



**HAL**  
open science

# Réseaux de polymères à l'interface eau-air à base de polybutadiène et d'acétate de cellulose

Anne-Sophie Vaillard

► **To cite this version:**

Anne-Sophie Vaillard. Réseaux de polymères à l'interface eau-air à base de polybutadiène et d'acétate de cellulose. Polymères. CY Cergy Paris Université, 2020. Français. NNT : 2020CYUN1071 . tel-03169052

**HAL Id: tel-03169052**

**<https://theses.hal.science/tel-03169052>**

Submitted on 15 Mar 2021

**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.



# THESE DE DOCTORAT

Pour l'obtention du titre de

DOCTEUR EN PHYSICO-CHIMIE DES POLYMERES

délivré par

CY CERGY PARIS UNIVERSITE

*Ecole doctorale : Sciences et Ingénierie, CY Cergy Paris Université*

Unité de recherche : LPPI, Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces, EA  
2528

## Réseaux de polymères à l'interface eau-air à base de polybutadiène et d'acétate de cellulose

*Présentée et soutenue publiquement le 16 décembre 2020 par :*

**ANNE-SOPHIE VAILLARD**

*Devant le jury composé de :*

*Président*

*Pr. Emmanuel RICHAUD*

*SIMM-ESPCI, SU, Paris*

*Rapporteurs*

*Dr. Yvette TRAN*

*LIONS, CEA, Saclay*

*Dr. Patrick GUENOUN*

*ENSAM, Arts et Métiers ParisTech*

*Examineurs*

*Dr. Fouzia BOULMEDAIS*

*ICS, Strasbourg*

*Directrice de thèse*

*Pr. Sophie CANTIN*

*LPPI, CYU, Cergy-Pontoise*

*Encadrant*

*Dr. Alae EL HAITAMI*

*LPPI, CYU, Cergy-Pontoise*



## Remerciements

J'adresse tous mes remerciements à Yvette Tran et Patrick Guénoun qui ont accepté de rapporter cette thèse. Je souhaite également remercier Fouzia Boulmedais et Emmanuel Richaud d'avoir accepté de juger ce travail.

Je souhaiterais tout d'abord exprimer toute ma reconnaissance à mes encadrants pour m'avoir accordé leur confiance et pour leur dévouement sans bornes au projet. Je les remercie pour ces trois années à m'avoir encadré, orienté, aidé et conseillé. Leurs disponibilités, leurs compétences et leurs appuis au quotidien comme dans la rédaction de l'article et de ce manuscrit de thèse m'ont permis de mener à terme ce travail.

Je remercie aussi les Professeurs Frédéric Vidal et Odile Fichet, directeurs successifs du Laboratoire de Physico-chimie des Polymères et des Interfaces, pour m'avoir accueilli pendant ces trois années au sein de leur laboratoire.

Et puisque sans partenariat la science telle qu'on la connaît ne serait pas, je tiens à adresser mes plus sincères remerciements à toutes les personnes qui ont collaboré à ce projet de thèse. Si d'après Victor Hugo, l'Allemagne est le cœur et la France est la tête de l'Europe, alors je dis un grand « Merci » à Ellen Backus et Lisa Dreier pour avoir été au cœur de ce projet et pour m'avoir accueilli à Mayence. Je suis honorée d'avoir pu bénéficier de l'expérience et du savoir-faire d'Ellen dans le domaine de la spectroscopie par génération de fréquence somme. Je remercie également Lisa d'avoir réalisé les expériences à mes côtés sans compter son temps et pour sa bienveillance. Si la France est la tête, elle le doit sans doute au CEA qui offre la possibilité de réaliser des expériences uniques sur les grands instruments. Ainsi, nous avons eu la chance de collaborer avec Phillippe Gutfreund de l'ILL de Grenoble et Fabrice Cousin du LLB de Saclay, nos contacts locaux, que je remercie pour leurs conseils et leur implication, et sans qui nous n'aurions pas pu réaliser toutes ces caractérisations.

Je remercie également Michel Goldmann, Philippe Fontaine et de nouveau Fabrice Cousin pour leur dévouement au projet et leurs accompagnements sur les différentes lignes, pour nous avoir conseillé et pour avoir partagé nos réflexions sur l'analyse des résultats de réflectivité des neutrons, et tout simplement pour leur gentillesse.

Enfin, je tiens à adresser toute ma gratitude aux différents membres du laboratoire, pour

leurs enthousiasmes et leurs engagements qui contribuent à la bonne humeur et aux bonnes conditions de travail qui règne au laboratoire. Je souhaiterais remercier toutes celles et ceux avec qui j'ai pu discuter de mon sujet, en particulier Linda Chikh qui m'a apporté son aide sur l'analyse des spectres RMN et Odile Fichet pour son expertise dans la réalisation de films 3D. Et puisque, une thèse en polymère s'accompagne généralement de caractérisation et de déboire avec les différentes machines, je tiens à remercier Sebastien Péralta pour son aide à dompter l'AFM et le goniomètre. Je souhaiterais aussi remercier Xavier Sallenave pour ses qualités d'écoute et son grand sens du partage. Je remercie Séverine Alfonsi, Alexandre Michaud, et plus récemment Mohammed Mallouki, pour leur travail quotidien dans la gestion du laboratoire, des produits et des appareils. Un grand merci également à Nelly Bonnard pour tous les à-côtés de la chimie, pour la paperasse dont je suis allergique et pour mon badge si souvent égaré.

Je tiens également à remercier Cédric Plesse, grâce à qui j'ai pu réaliser une mission de diffusion au cours de ces trois années pour le compte du GFP (Groupe Français d'applications et d'études des Polymères). Je tiens donc évidemment à remercier l'ensemble des membres du bureau IdF avec lesquels j'ai collaboré sur l'organisation de conférence et notamment Emmanuelle Marie et Yvette Tran qui se sont succédé à la présidence du bureau.

Mes remerciements vont également à l'ensemble des doctorants, post-doctorants, ingénieurs et techniciens que j'ai pu côtoyer pendant ces trois années. D'abord les plus anciens, qui nous ont quittés trop vite, d'abord mes copines, la team des « in », Gwendoline, Adeline, Kätlin, les photovoltaïciens, Huong, Diego et Emilie, et puis ceux restés plus longtemps, parce que trois ans c'est bien, mais quatre c'est mieux, petite dédicace à Thomas et Francis à qui j'adresse un merci tout particulier, car ils ont toujours été là pour moi. Enfin, un merci à mes contemporains, qui ont traversé le confinement à un moment crucial, ceux qui se sont fait rares Nathan et Clémence, un peu moins rare Jonathan (qui est jaune et qui attend), et ceux encore présents, BombonneldepouletKFCpleindOGM, voir un peu trop, QdM. Et parce que la team café (projet EXPRESSO) ne serait pas pareil sans lui, tout comme ma thèse d'ailleurs, un grand merci à Quentin pour son soutien. Enfin j'adresse un « merci », un peu spécial pour une team un peu spéciale, la team Orion avec ses twins Soline et Vincent, et ceux venus renforcer les rangs Cyril et Bérénice. Un grand « Merci » général aux différentes générations de doctorants qui se succèdent et qui font du LPPI ce qu'il est.

Enfin, je remercie ma famille et mes amis qui m'ont supporté et soutenu durant cette thèse, sans toujours comprendre ce que je faisais.

Une dernière fois, j'adresse mes sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ces trois années de thèse.



# Sommaire

<b>Introduction .....</b>	<b>11</b>
---------------------------	-----------

<b>Chapitre 1 : Bibliographie .....</b>	<b>15</b>
---	-----------

I. Généralités sur les films de Langmuir.....	15
I.1. Molécules amphiphiles.....	16
I.2. Pression de surface .....	16
I.3. Élaboration de films de Langmuir.....	17
I.4. Compressibilité isotherme.....	20
I.5. Transfert de monocouches de Langmuir sur substrat solide .....	21
II. Effets du confinement des polymères en films minces.....	22
III. Réactions à l'interface eau-air .....	28
III.1. Polymérisation à l'interface eau-air.....	29
III.1.i. Polymérisation par voie radicalaire sous irradiation UV .....	29
III.1.ii. Polymérisation de molécules à l'interface eau-air en utilisant des agents exogènes.....	33
III.2. Réticulation à l'interface eau-air .....	34
III.2.i. Réticulation sous UV.....	34
III.2.ii. Réticulation par des agents exogènes .....	37
IV. Conclusions .....	39

<b>Chapitre 2 : Monocouche et réseau 2D de Polybutadiène .....</b>	<b>41</b>
--	-----------

I. Elaboration de Monocouches de Polybutadiène par la méthode des films de Langmuir.....	41
I.1. Etude thermodynamique .....	41
I.2. Mise en évidence d'éventuelles modifications chimiques du PB par spectroscopies FTIR et SFG .....	45
I.3. Stabilité de la monocouche de polybutadiène .....	52

II. Réticulation d'une monocouche de PB à l'interface eau-air .....	55
II.1. Mesures thermodynamiques .....	55
II.2. Analyses par Spectroscopie SFG .....	59
II.3. Caractérisation de la topographie des monocouches de PB réticulées et non réticulées.....	62
III. Conclusion .....	65

**Chapitre 3 : Structure de monocouches de Langmuir mixtes d'acétate de cellulose et de polybutadiène..... 67**

I. Propriétés thermodynamiques et morphologie de monocouches de Langmuir de CA et de CA/PB.....	67
I.1. Monocouche de Langmuir de CA .....	67
I.2. Films mixtes CA/PB.....	70
II. Structure verticale des films mixtes CA/PBd par réflectivité des neutrons.....	75
II.1. Monocouche de Langmuir de PBd .....	76
II.2. Monocouche de Langmuir de CA.....	86
II.3. Monocouches de Langmuir mixtes CA/PBd .....	91
II.3.i. Méthodologie générale .....	91
II.3.ii. Structure verticale du film mixte CA/PBd $\phi_{CA} = 0,5$ .....	92
II.3.iii. Structure verticale du film mixte CA/PBd $\phi_{CA} = 0,2$ .....	101
II.3.iv. Structure verticale du film mixte CA/PBd $\phi_{CA}=0,7$ .....	107
III. Conclusions et perspectives.....	113

**Chapitre 4 : Synthèse et caractérisation de la structure de réseaux semi-interpénétrés à base de polybutadiène réticulé et d'acétate de cellulose ..... 117**

I. Evolution des propriétés thermodynamiques et de la morphologie des films mixtes sous irradiation UV .....	117
II. Analyse par spectroscopie SFG .....	122

III. Caractérisation par réflectivité des neutrons de la structure verticale du réseau 2D de PBd et des films mixtes CA/PBd réticulé .....	128
III.1. Structure verticale du réseau 2D de PBd .....	128
III.2. Films de Langmuir mixtes CA/PBd .....	132
III.2.i. Structure verticale du film mixte CA/PBd $\phi_{CA}=0,2$ ( $x_{CA}=0,1$ ).....	132
III.2.ii. Structure verticale du film mixte CA/PBd $\phi_{CA}=0,5$ ( $x_{CA}=0,3$ ).....	135
III.2.iii. Structure verticale du film mixte CA/PBd $\phi_{CA}=0,7$ ( $x_{CA}=0,5$ ) .....	138
III.3. Evolution de la structure verticale des films sous irradiation : Bilan.....	141
IV. Films de Langmuir mixtes CA/PB transférés sur substrat solide.....	142
IV.1. Etude de la topographie par AFM .....	142
IV.2. Propriétés de mouillage .....	145
V. Conclusion .....	149

**Conclusions et perspectives..... 151**

**Partie Expérimentale..... 156**

I. Produits.....	156
II. Elaboration des Films de Langmuir .....	157
III. Transfert de Monocouches sur substrats solides .....	158
IV. Microscopie à l'Angle de Brewster (BAM) : .....	160
V. Spectroscopies .....	161
V.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	161
V.2. Spectroscopie par génération de Fréquence Somme (SFG) .....	161
VI. Réflectivité des Neutrons .....	164
VII. Analyse de surface des films transférés .....	167
VII.1. Microscopie à Force atomique (AFM) .....	167
VII.2. Mesure d'angle de contact de l'eau sur les films transférés .....	168

**ANNEXES ..... 170**

I. Analyses du PB. ....	170
I.1. Détermination de la masse molaire du PB par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) .....	170
I.2. Spectre RMN du PB (90% 1,2-addition et 10% 1,4-addition).....	171
I.3. Spectre FTIR en transmission du PB (90% 1,2-addition et 10% 1,4-addition) .	171
II. Oxydation du PB .....	172
II.1. Processus d'oxydation pour un PB 1,2-addition et 1,4-addition .....	172
II.2. Formation de différents produits de photo-oxydation .....	173
II.2.i. Produits de photo-oxydation dus au 1,2 PB.....	173
II.2.ii. Produits de photo-oxydation dus au 1,4 PB.....	174
III. Comparaison des isothermes des PB hydrogéné et deutéré .....	176
IV. Stabilité d'un film mixte CA/PB en fonction du temps .....	177
<b>Bibliographie.....</b>	<b>178</b>

# INTRODUCTION

Les films minces de polymères représentent une catégorie importante des nouveaux matériaux. Les avancées réalisées dans les différentes techniques d'élaboration ont ouvert la voie au développement de revêtements fonctionnalisés et structurés aux épaisseurs variant du micromètre au nanomètre. Ces films présentent un intérêt majeur pour des applications dans des capteurs, des dispositifs de conversion de l'énergie ou dans le domaine biomédical. De plus, le développement récent de techniques pointues de caractérisation a montré que les propriétés physico-chimiques des films minces de polymères peuvent varier par rapport à celles du matériau en volume. En effet, lorsque leur épaisseur devient de l'ordre de grandeur d'une à deux fois le rayon de giration du polymère (entre 20 et 50 nm), les interactions polymère-substrat ou polymère-air deviennent non négligeables.

Parmi les différentes méthodes permettant d'élaborer des films ultraminces de polymères à partir d'une solution dans un solvant volatil, les méthodes par enduction centrifuge ou trempage sont très couramment utilisées et simples à mettre en œuvre. Ces techniques offrent une bonne reproductibilité et un bon contrôle de l'épaisseur (de la dizaine à quelques centaines de nanomètres) de l'échantillon. La méthode de Langmuir-Blodgett (LB), ou l'une de ses variantes, est une technique moins commune qui consiste à former, à partir de polymères amphiphiles insolubles dans l'eau, des films atteignant une épaisseur monomoléculaire. Elle offre, de plus, un meilleur contrôle de l'organisation des polymères à l'échelle moléculaire. Une monocouche dite de Langmuir est d'abord obtenue à la surface de l'eau puis en transférant une ou plusieurs de ces monocouches sur un support solide, il est possible d'obtenir des revêtements d'épaisseur souhaitée et hautement organisés. De plus, les paramètres physico-chimiques (température, ajout d'espèces chimiques dans l'eau...) permettent d'ajuster l'organisation du film de Langmuir.

Ces films de Langmuir offrent notamment la possibilité d'élaborer des surfaces de polymères chimiquement hétérogènes à l'organisation contrôlée. Dans ce cadre, les copolymères amphiphiles à blocs ont été particulièrement étudiés dans la littérature. Des morphologies variées ont été mises en évidence et la compréhension des paramètres mis en jeu fait l'objet de nombreuses études fondamentales. Les mélanges de polymères constituent une autre voie d'élaboration de surfaces chimiquement hétérogènes, beaucoup moins explorée dans la littérature. Les compatibilités de certains couples de polymères ont été étudiées à l'interface eau-air essentiellement par des mesures thermodynamiques ou en films LB par microscopie à

force atomique. En revanche, relativement peu d'études *in situ* de la structure de films de Langmuir mixtes de polymères à l'aide de techniques de diffusion de rayonnement (X ou neutrons) ont été décrites. Cependant, alors que la plupart des polymères non réticulés sont non miscibles en volume, les propriétés de mélanges des polymères à l'interface eau-air peuvent néanmoins s'avérer différentes du fait de l'arrangement spécifique des monomères. Selon la nature des interactions entre les polymères, ces films mixtes bidimensionnels peuvent conduire à des mélanges homogènes de composition chimique ajustable ou encore à des surfaces chimiquement micro ou nano structurées. Une fois transférées sur un substrat solide par la méthode LB, ces architectures peuvent être utilisées par exemple pour moduler les propriétés de mouillage de la surface d'un matériau. En effet, la mouillabilité des surfaces est un champ d'études destiné à des applications très variées nécessitant dans certains cas des surfaces hydrophobes (revêtements d'ustensiles de cuisine, vêtements anti-pluie...) ou à l'inverse des surfaces hydrophiles (tuyaux, verres auto-nettoyants, ...). Le traitement de surface de matériaux peut ainsi permettre de modifier leur mouillabilité ou d'améliorer leurs propriétés d'adhésion à d'autres matériaux ou molécules.

Dans l'objectif d'utiliser les films de Langmuir mixtes de polymères en tant que revêtements, la réticulation des polymères *in situ* peut constituer une voie intéressante afin de figer la structure à l'interface eau-air. De plus, cette méthode permet d'éviter d'éventuelles réorganisations moléculaires au cours ou après le transfert par LB sur le substrat solide. Il serait ainsi possible d'obtenir des architectures bidimensionnelles de type « réseaux interpénétrés de polymères » (RIP). Ces derniers sont élaborés en réticulant deux polymères d'intérêt, l'un en présence de l'autre, via deux voies de réticulation différentes, donnant naissance à deux réseaux interpénétrés combinant les propriétés des deux polymères. De plus, la technique des films de Langmuir fournit l'opportunité d'étudier l'effet de la réticulation de polymères dans des mélanges à deux dimensions. Néanmoins, ce procédé de synthèse, largement utilisé pour l'élaboration de matériaux polymère aux propriétés modulables, est peu développé en films ultraminces. En effet, des réactions de polymérisation à l'interface eau-air sont majoritairement décrites dans la littérature tandis que l'élaboration de réseaux de polymères n'a fait l'objet que de peu d'études.

Dans ce contexte, ce travail de thèse s'est intéressé aux propriétés de mélange et à la structure de films de Langmuir mixtes composés de polybutadiène (PB) et d'un dérivé cellulosique, l'acétate de cellulose (CA). Ces deux polymères présentent respectivement un caractère prédominant hydrophobe (PB) et hydrophile (CA). La synthèse *in situ* de réseaux bidimensionnels de polymères a ensuite été réalisée dans un but à la fois fondamental de

compréhension des modifications de structure engendrées par la réticulation et d'obtention de revêtements à la composition chimique ajustable. Nous nous sommes concentrés sur les réseaux simples de PB et les réseaux semi-interpénétrés obtenus en réticulant uniquement le PB au sein de films de Langmuir CA/PB de différentes compositions. En effet, la réticulation du CA à l'interface eau-air s'est avérée complexe et les études réalisées ne seront pas présentées dans ce manuscrit.

Dans ce qui suit, nous introduisons brièvement ces polymères avant de décrire le plan du manuscrit.

La cellulose est un homopolymère linéaire de la famille des polysaccharides présente en abondance dans les cellules des plantes. Ce polymère connu pour ses propriétés de biodégradabilité et de biocompatibilité n'est cependant pas soluble dans la plupart des solvants organiques. Pour y remédier et permettre son utilisation dans des applications, des dérivés cellulosiques ont été synthétisés en substituant certains groupements hydroxyle par des groupements plus hydrophobes (méthyles, éthyles ou acétyles). Ces dérivés, amphiphiles, forment des films de Langmuir. Notre attention s'est portée sur l'acétate de cellulose (CA) qui est un polymère très connu dans la fabrication de fibres textiles, de vernis, mais également de membranes de filtration pour l'eau. C'est un polymère thermoplastique incolore et transparent, avec un module d'Young d'environ 150 GPa.

Dans la famille des caoutchoucs synthétiques, le polybutadiène (PB) représente une part considérable de la consommation mondiale de caoutchouc. Il est utilisé à la fois en tant qu'homopolymère, mais surtout dans des copolymères avec le styrène ou l'acrylonitrile pour former des caoutchoucs synthétiques avec différentes propriétés. La forme la plus courante est le copolymère styrène-butadiène développé comme une alternative au caoutchouc naturel, et notamment composant de base des pneus de voitures. Le module d'Young du PB étant faible, de l'ordre de 2 MPa, sa combinaison avec le styrène apporte à l'élastomère des propriétés recherchées telles que la rigidité, la dureté et la ténacité.

Ce manuscrit est organisé en 4 chapitres :

Le premier chapitre rapporte quelques généralités sur la technique d'élaboration des films de Langmuir. Ensuite, nous abordons quelques exemples d'études des effets du confinement de polymères en films ultraminces sur certaines propriétés physico-chimiques. Par la suite, nous présentons un état de l'art sur les réactions de polymérisation et de réticulation de polymères en films de Langmuir.

Le second chapitre est consacré à l'étude de la formation d'une monocouche de Langmuir

de PB puis à la synthèse de son réseau simple à l'interface eau-air. Des mesures thermodynamiques et des caractérisations de la morphologie par microscopie à l'angle de Brewster (BAM) et microscopie à force atomique (AFM) ont été utilisées dans cette optique. Par ailleurs, pour suivre la réticulation du PB à l'interface eau-air, des analyses par spectroscopie par génération de fréquence somme (SFG) ont été réalisées à l'institut Max Planck MPIP (Max Planck Institute for Polymer Research) de Mayence (Allemagne) en collaboration avec Ellen Backus.

Nous décrivons dans le troisième chapitre, les propriétés thermodynamiques et la morphologie de monocouches de Langmuir de CA avant de présenter l'étude des propriétés de mélange du système CA/PB à l'interface eau-air, pour différentes compositions. La caractérisation de ces films mixtes est réalisée dans un premier temps par le biais de mesures thermodynamiques et d'observations de la morphologie par BAM. Dans un second temps, nous nous sommes penchés sur l'analyse plus précise de leur structure verticale en utilisant la réflectivité des neutrons *in situ* à l'interface eau-air. Ces expériences ont été réalisées à l'Institut Laue-Langevin (ILL, Grenoble, responsable de ligne : Philipp Gutfreund) et au Laboratoire Léon Brillouin (LLB, Saclay, responsable de ligne : Fabrice Cousin), en collaboration avec Michel Goldmann (Institut des NanoSciences de Paris, Sorbonne Université) et Philippe Fontaine (Synchrotron Soleil).

La dernière étape de ce travail de recherche, présentée dans le chapitre 4, est dédiée à la réticulation du PB au sein de films de Langmuir mixtes CA/PB dans le but de stabiliser la structure du mélange dans une architecture de réseaux semi-interpénétrés. Après la mise en évidence de la réticulation du PB par des mesures thermodynamiques et de spectroscopie SFG, la réflectivité des neutrons se révèle un atout majeur pour comprendre l'effet de la réticulation du PB au sein des films mixtes sur l'évolution de leur structure. Pour finir, les angles de contact de l'eau mesurés sur les surfaces des différents films mixtes avant et après réticulation du PB sont corrélés aux structures obtenues.

Enfin, la conclusion reprend les résultats essentiels puis introduit quelques perspectives de ce travail.

# CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE

Dans ce chapitre, nous définissons dans un premier temps quelques notions générales sur les films de Langmuir et Langmuir-Blodgett. Dans un second temps, nous abordons l'effet du confinement des polymères en films minces sur la conformation des chaînes ou sur certaines propriétés thermiques ou optiques. Enfin, nous présentons un état de l'art sur les réactions de polymérisation/réticulation de petites molécules ou de polymères au sein de monocouches de Langmuir.

## I. GENERALITES SUR LES FILMS DE LANGMUIR

Bien que la formation de monocouches de molécules d'huile à la surface de l'eau ait été observée dès le XVIII<sup>e</sup> siècle, ce n'est qu'au XX<sup>e</sup> siècle qu'Irving Langmuir, aidé des travaux antérieurs de Rayleigh et de bien d'autres, a fait les plus grandes avancées dans ce domaine. Ses travaux lui valurent le prix Nobel de chimie en 1932. En effet, ce fut le premier à s'intéresser aux propriétés thermodynamiques de ces films et notamment à la relation entre la pression de surface et la densité de molécules présentes à l'interface eau-air. L'évolution de l'organisation des molécules a permis d'établir l'existence de transitions de phases, caractéristiques d'une molécule donnée. Dès lors, de nombreuses études ont eu pour but de décrire le comportement à l'interface eau-air d'une large variété de molécules (acides gras, phospholipides, polymères...) tout en jouant sur certains paramètres physico-chimiques ou encore en ajoutant des espèces chimiques (ions...) dans la sous-phase. Pour ce faire, le développement de nouvelles techniques de microscopie optique comme la microscopie de fluorescence dans les années 80, suivie par la microscopie à l'angle de Brewster (BAM) dans les années 90, permet l'observation directe des différentes phases des monocouches de Langmuir à l'échelle mésoscopique ( $> 1 \mu\text{m}$ ). Le BAM, ne nécessitant pas l'ajout de molécules amphiphiles fluorescentes risquant de perturber certaines transitions de phases, permet de plus de suivre des réactions de polymérisation *in situ* et de déceler d'éventuelles anisotropies optiques résultant d'une organisation à l'échelle moléculaire [1, 2]. Enfin, la diffraction des rayons X sous incidence rasante (fin des années 80) développée sur les synchrotrons a également permis d'étendre la compréhension des transitions de phase au sein des films de Langmuir.

## I.1. Molécules amphiphiles

Les films de Langmuir sont constitués de molécules adsorbées spontanément à l'interface entre deux phases non miscibles, généralement l'air et l'eau. Ces molécules doivent posséder un caractère amphiphile induit par la présence simultanée de groupements hydrophiles et hydrophobes. Les groupements hydrophiles, tels que les acides carboxyliques, les sulfates, les amines ou les alcools sont solubles dans l'eau. Les groupements hydrophobes mais lipophiles sont quant à eux généralement des chaînes hydrocarbonées ou fluorocarbonées. Les molécules amphiphiles forment alors spontanément un film d'épaisseur monomoléculaire à l'interface eau-air du fait de leurs deux parties d'affinités différentes, coexistant au sein de la même structure moléculaire. Dans le cas où ces molécules sont insolubles dans l'eau, le film est appelé film de Langmuir.

## I.2. Pression de surface

Les molécules en solution sont soumises à des forces attractives (forces de van der Waals) à courte portée de la part de toutes leurs voisines ; dans le volume, la résultante de ces forces est nulle cependant à l'interface avec un autre milieu, ce n'est pas le cas. Ce déséquilibre a pour effet d'attirer les molécules de l'interface au cœur de la solution et de minimiser l'aire occupée par l'interface liquide-air. L'existence d'une interface coûte donc une énergie proportionnelle à son aire. La tension superficielle, notée  $\gamma$ , est définie comme l'énergie libre à fournir pour augmenter la surface de l'interface liquide-air d'une unité d'aire (à température constante) ou de manière équivalente comme une force par unité de longueur (N/m ou J/m<sup>2</sup>).

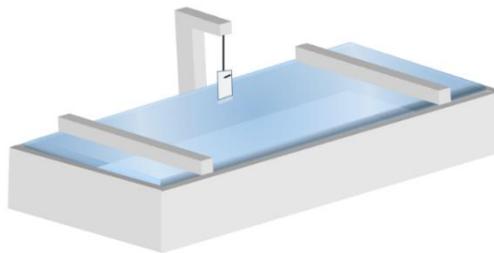
Les caractéristiques d'une monocouche de Langmuir sont étudiées en mesurant la variation de la tension superficielle de l'eau en présence des molécules amphiphiles à l'interface eau-air. Celle-ci, appelée pression de surface et notée  $\pi$ , est définie comme la différence entre la tension superficielle de l'eau pure  $\gamma_0$  (72,8 mN/m à 20°C) et celle de l'eau sur laquelle ont été déposées des molécules amphiphiles,  $\gamma$  :  $\pi = \gamma_0 - \gamma$  (mN/m).

La pression de surface est déterminée par la méthode de Wilhelmy qui consiste à mesurer la force appliquée sur une plaque verticale de dimensions connues, suspendue à un capteur de force, et dont l'autre extrémité affleure la surface de l'eau.

### I.3. Élaboration de films de Langmuir

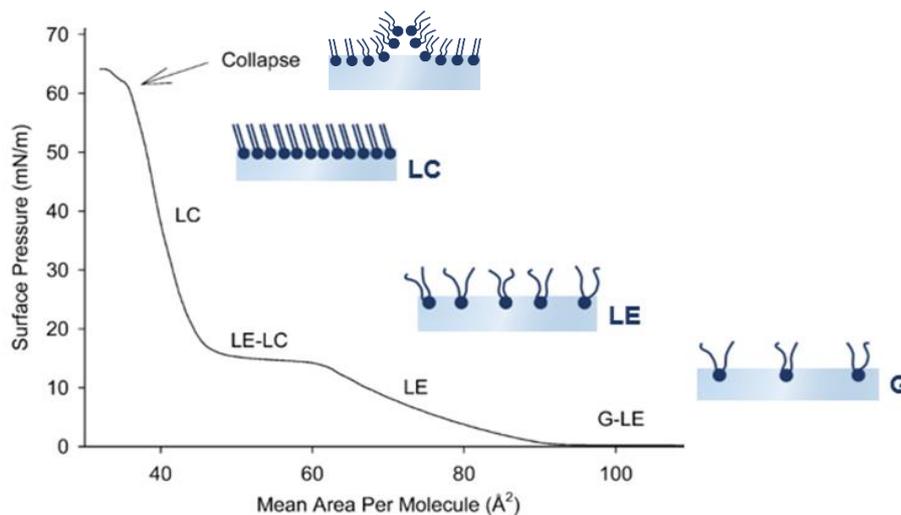
La méthode communément employée pour former des monocouches de Langmuir consiste à solubiliser une quantité connue d'un certain type de molécules amphiphiles dans un solvant organique volatil, non miscible à l'eau, généralement le chloroforme.

Quelques microlitres de cette solution sont alors déposés, goutte par goutte à l'aide d'une seringue, à la surface d'une cuve de Langmuir en Téflon, représentée Figure 1.1, remplie d'eau ultrapure constituant la sous-phase. La solution s'étale à la surface de l'eau, permettant, après évaporation du solvant, de former une monocouche de molécules amphiphiles uniformément dispersées sur cette surface.



**Figure 1.1.** Schéma d'une cuve de Langmuir avec compression symétrique à l'aide de deux barrières motorisées.

La présence de molécules amphiphiles à la surface de l'eau conduit à la diminution de la tension superficielle de l'eau. La pression de surface est ensuite mesurée lors de la compression de la monocouche à l'aide des deux barrières motorisées comme illustré sur la Figure 1.2.



**Figure 1.2 :** Isotherme de compression d'un phospholipide, le 1,2-dipalmitoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (DPPC, formule brute  $C_{40}H_{80}NO_8P$ ), à 24°C, avec les différentes phases et transitions de phases [3].

Les molécules se répartissent à la surface de l'eau selon différentes configurations appelées phases, dépendant de la pression de surface et de la température. À température constante, ces phases sont visibles sur un diagramme bidimensionnel, appelé isotherme de compression, représentant la pression de surface en fonction de l'aire moyenne par molécule, notée  $A$ , et définie comme l'aire occupée par le film de Langmuir divisée par le nombre de molécules déposées.

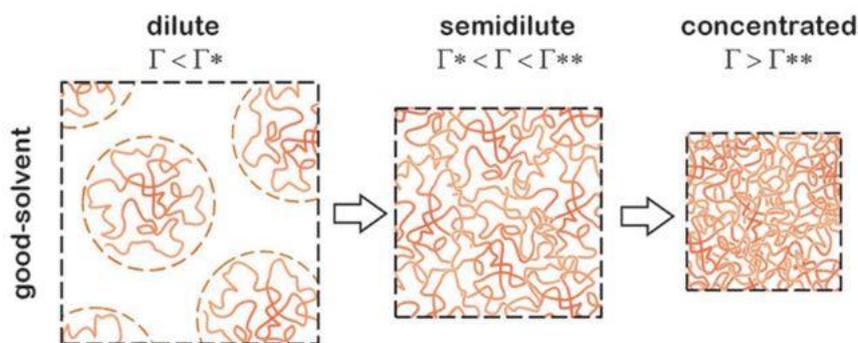
Ces phases ainsi que leurs transitions sont caractéristiques des molécules étudiées. Dans le cas de molécules du type acide gras, largement décrites dans la littérature, le diagramme de phases est complexe. En effet, en plus des phases analogues aux phases tridimensionnelles gaz, liquide et solide, de nombreuses phases intermédiaires entre le liquide et le solide appelées mésophases ont été mises en évidence en fonction de la température et de la pression de surface [4]. Nous ne rentrerons pas dans le détail de la description de ces phases. D'autres molécules amphiphiles largement étudiées, les phospholipides, ont des diagrammes de phases plus simples. A titre d'exemple, l'isotherme de compression à 24°C d'un phospholipide, le 1,2-dipalmitoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (DPPC) est présentée Figure 1.2 avec des schémas illustrant l'organisation et l'état des molécules en fonction de la pression de surface. À pression de surface nulle et à très grandes aires moléculaires (au-delà de 400 Å<sup>2</sup>), les molécules sont très éloignées les unes des autres, sans aucune organisation, et n'interagissent pas entre elles. La monocouche est dans une phase appelée gaz bidimensionnel, et notée G. La pression de surface commence à augmenter lorsque la monocouche est uniformément dans un état appelé liquide expansé, noté LE. Dans cette phase, les molécules sont plus proches les unes des autres et commencent à interagir mais conservent leur conformation désordonnée. Les chaînes hydrocarbonées se redressent progressivement. La monocouche résultante peut être assimilée cette fois à un liquide bidimensionnel. Enfin la phase liquide condensée, notée LC, est très dense et correspond à un arrangement ordonné des molécules. Ainsi, les chaînes hydrocarbonées sont inclinées par rapport à la surface de l'eau selon une même direction, tandis que les têtes polaires sont organisées sur un réseau hexagonal. La monocouche est dans un état quasi-solide. L'aire moléculaire en phase liquide condensé peut être déterminée par extrapolation de la pente de la courbe isotherme en phase LC et son intersection avec l'axe des abscisses.

Enfin, sur l'isotherme, les plateaux caractérisés par une pression de surface quasi constante traduisent des transitions de phase du premier ordre correspondant à une coexistence de phases. Le premier, correspondant à la transition entre les phases G et LE, est observé à pression de surface quasi nulle entre environ 95 et 400 Å<sup>2</sup> tandis que le second correspondant à la transition

de phases LE vers LC, est observé à une pression de surface voisine de 17 mN/m dans le cas du DPPC (Figure 1.2).

La pression de collapse est atteinte lorsque le film perd son état de monocouche. Les interactions entre molécules deviennent trop fortes pour le confinement en 2 dimensions et des molécules sont alors éjectées hors du plan de la monocouche formant des agrégats tridimensionnels.

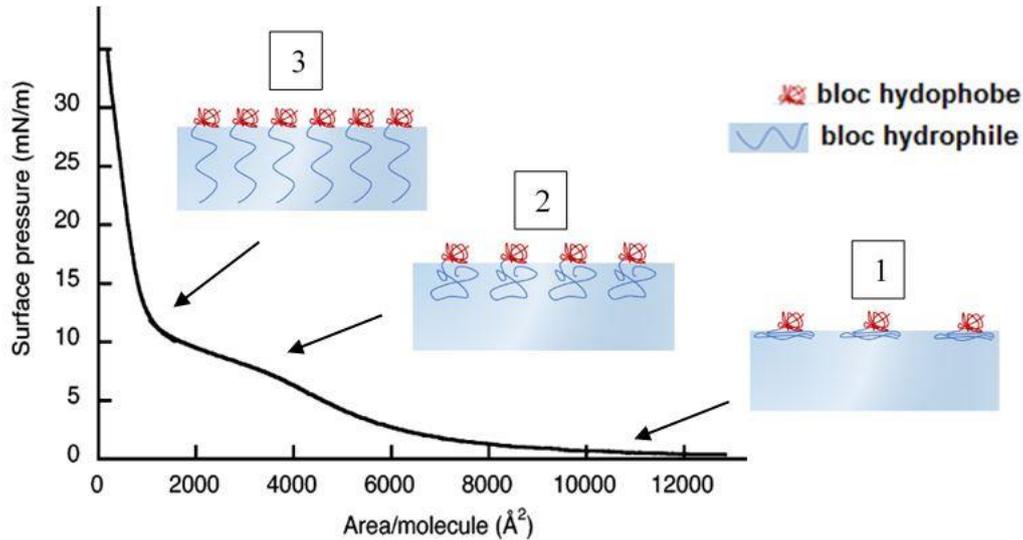
Les polymères et notamment les copolymères à blocs sont également largement étudiés en films de Langmuir. Leur diagramme de phases est beaucoup moins riche que celui des surfactants mais différents régimes sont décrits par analogie avec les polymères en solution [5]. Ainsi, selon la concentration surfacique en polymère,  $\Gamma$ , les chaînes peuvent adopter différents comportements (Figure 1.3). A titre d'exemple, nous ne décrivons que le cas de chaînes en bon solvant [6, 7]. En régime dilué, les chaînes sont gonflées et restent à plat sur la surface de l'eau en raison de leur interaction favorable avec l'eau. Au-delà d'une concentration surfacique notée  $\Gamma^*$ , les chaînes viennent en contact les unes des autres et s'interpénètrent progressivement sous un régime appelé « semi-dilué ». Le film se comporte comme un gel bidimensionnel. La pression de surface croît en loi de puissance de  $\Gamma$  :  $\pi \sim \Gamma^3$  à 2D. Au-dessus d'une concentration  $\Gamma^{**} \approx 4-5 \Gamma^*$ , la pression de surface sature et le film est dans un régime dit « concentré ». Une compression supplémentaire conduit à la transition du film 2D à des structures 3D, connue sous le nom de collapse [7].



**Figure 1.3** : Représentation schématique de chaînes de polymère en bon solvant aux différents régimes de concentration dans les films de Langmuir de polymères [6].

Dans le cas des copolymères amphiphiles à blocs, les segments hydrophobes restent ancrés à l'interface tandis que le bloc hydrophile s'étend progressivement vers la sous-phase au cours de la compression. En régime semi-dilué, la chaîne polymère passe d'une conformation à plat sur l'interface, dite « crêpe » (pancake en anglais), à une conformation « champignon » caractérisée par la pénétration des segments hydrophiles dans la sous-phase puis il y a formation

d'une brosse. A titre d'exemple la Figure 1.4 montre l'isotherme obtenue à 20-21°C pour un copolymère triblocs, le poly(oxyde d'éthylène)-poly(oxyde de propylène)-poly(oxyde d'éthylène) (PEO-PPO-PEO) et les conformations correspondantes du copolymère [8].



**Figure 1.4 :** Isotherme de compression du copolymère à blocs PEO<sub>99</sub>-PPO<sub>65</sub>-PEO<sub>99</sub> avec des schémas représentant la conformation du bloc hydrophile du copolymère durant la compression : 1 : crêpe, 2 : champignon, 3 : brosse [8]

#### I.4. Compressibilité isotherme

La compressibilité isotherme correspond à la variation d'aire moléculaire induite par une variation de pression de surface, à température constante, et est donnée par la relation suivante :

$$C = -\frac{1}{A} \left( \frac{\partial A}{\partial \pi} \right)_T \quad (1.1)$$

où  $A$  et  $\pi$  correspondent respectivement à l'aire moléculaire et à la pression de surface.  $C$  s'exprime en m/N.

Un film est peu compressible si la diminution d'aire nécessaire à l'augmentation de la pression de surface est faible. Ainsi, la compressibilité du film de Langmuir varie selon les différentes phases puisqu'elle dépend de la pente de l'isotherme de compression. La phase G possède une compressibilité très grande. Celle de la phase LE est assez élevée (quelques dizaines de m/N) contrairement à une phase liquide tridimensionnelle en raison du redressement progressif des chaînes aliphatiques. Enfin la compressibilité atteint seulement quelques m/N pour un film en phase liquide condensé [9].

## I.5. Transfert de monocouches de Langmuir sur substrat solide

Le transfert de monocouches de Langmuir sur un substrat solide permet dans un premier temps leur caractérisation topographique ou chimique et se révèle indispensable à la réalisation de revêtements ou de capteurs. Il existe deux techniques principales de transfert de monocouches de Langmuir. La première méthode, dite de Langmuir-Blodgett (LB), la plus couramment employée, est une méthode de transfert vertical (Figure 1.5, schéma de gauche). Dans le cas d'un substrat hydrophobe, celui-ci est placé verticalement au-dessus du film avant d'être progressivement immergé dans la sous-phase permettant l'adsorption des groupements hydrophobes des molécules sur ce dernier. En revanche, dans le cas d'un substrat hydrophile, celui-ci est préalablement introduit dans la sous-phase (avant épandage du film) puis est progressivement émergé pour permettre l'adsorption des groupements hydrophiles de la monocouche sur le substrat. Lors de ces transferts verticaux, dans un sens ou dans l'autre, la monocouche est maintenue à pression de surface constante par asservissement en pression grâce aux barrières de compression de la cuve. Une fois le transfert d'une monocouche réalisé, il est possible de poursuivre le processus de va-et-vient du substrat à travers l'interface pour déposer plusieurs monocouches.

La seconde méthode de transfert, cette fois-ci horizontale est appelée Langmuir-Schaefer (LS). Le substrat est placé horizontalement dans l'air au-dessus du film de Langmuir. Une fois la pression de surface choisie atteinte, le substrat est amené au contact du film puis extrait (Figure 1.5, schéma de droite). Si le film le permet, plusieurs couches peuvent être transférées en répétant ce processus.



**Figure 1.5 :** Schéma de la méthode de transfert vertical Langmuir-Blodgett (LB) sur un substrat hydrophile (à gauche) et de la méthode de transfert horizontal Langmuir-Schaefer (LS) sur un substrat hydrophobe (à droite).

La méthode LS dite « inverse » est une variante qui consiste à placer le substrat dans l'eau juste sous la surface de l'eau ; le film est déposé puis comprimé à la pression de surface désirée ; l'eau est ensuite aspirée dans la partie sans film, jusqu'au dépôt de la monocouche sur le

substrat. Cette méthode ne permet le transfert que d'une seule monocouche et est favorisée pour des monocouches très rigides, comme c'est souvent le cas des polymères [10].

## II. EFFETS DU CONFINEMENT DES POLYMERES EN FILMS MINCES

Les polymères usuellement employés sous la forme de matériaux 3D ont connu un nouvel engouement sous la forme de films minces dans un nombre croissant d'applications. Leur miniaturisation grâce à différentes techniques d'auto-assemblage permet d'obtenir des films fonctionnels trouvant par exemple des applications dans le stockage et la conversion de l'énergie, les capteurs, les revêtements de surface ou encore dans le domaine biomédical [11].

Des films minces de polymères possédant des épaisseurs variant de quelques nanomètres jusqu'à plusieurs centaines de microns peuvent être obtenus sur substrat solide par différentes techniques telles que le dépôt par enduction centrifuge (spin-coating en anglais), pulvérisation, trempage (couche par couche), moulage (film casting en anglais) ou encore le dépôt en phase vapeur. L'épaisseur de ces films impacte le comportement et l'organisation des molécules. Avec la réduction de l'épaisseur, le rapport surface/volume augmente et les effets des interfaces avec l'air et avec le substrat deviennent non négligeables. Il s'ensuit une modification des interactions intermoléculaires.

Des méthodes d'élaboration de films minces aux interfaces liquide-liquide ou air-liquide (films de Langmuir) sont également disponibles. Elles permettent la formation de couches d'épaisseur monomoléculaire bien ordonnées. En particulier dans le cas des films de Langmuir, la très forte différence de constante diélectrique entre les deux milieux (1 pour l'air, 80 pour l'eau) accroît les interactions moléculaires et peut favoriser un arrangement ordonné des molécules [11].

Nous allons voir que le confinement des polymères dans la direction parallèle à la surface peut conduire à des variations de la conformation et de la dynamique des chaînes pouvant par exemple affecter les propriétés de miscibilité dans les mélanges ou générer des auto-assemblages spécifiques. Il en découle également des modifications de propriétés physico-chimiques telles que par exemple la température de transition vitreuse [12]. Dans la suite, nous allons présenter de manière non exhaustive certaines propriétés et caractéristiques des matériaux polymères en films minces.

Différentes études ont tenté de quantifier l'impact du confinement des polymères en films minces sur la conformation des chaînes à l'aide de simulations numériques ou de diverses

techniques de caractérisation. Il faut noter que des avancées ont pu être réalisées ces dernières années grâce au développement de techniques expérimentales permettant de sonder ces films minces dans une gamme d'échelles s'étendant du niveau mésoscopique jusqu'à celui de la chaîne polymère. En volume, les chaînes de polymères adoptent une conformation caractérisée par un paramètre appelé rayon de giration et noté  $R_g$ . Dans le cas de films minces, le confinement des molécules entre deux interfaces contraint leur organisation et il est admis qu'une variation de la configuration de la chaîne est envisageable lorsque l'épaisseur du film devient de l'ordre de deux fois le rayon de giration [12]. Cependant la quantification de la déformation des chaînes parallèlement à l'interface est encore actuellement une question ouverte.

Les simulations de type Monte-Carlo réalisées pour des chaînes de longueurs variables, mettent en évidence un élargissement des chaînes peu significatif de l'ordre de seulement 5% dans la direction parallèle à l'interface [12, 13]. De plus, la conformation des chaînes demeure gaussienne. Parallèlement, des expériences de diffusion des neutrons aux petits angles (SANS pour « Small Angle Neutron Scattering » en anglais) menées par Jones et al. sur des films de poly(styrène) (PS) d'épaisseurs variant de 0,5 à 50 fois  $R_g$  (de 10 à 100 nm) confirment l'absence de changement significatif de dimension des chaînes parallèlement à l'interface [14].

En revanche dans d'autres études, des changements significatifs ont été mis en évidence. Par exemple, Mukhopadhyay et al. ont analysé par diffusion des rayons X aux petits et grands angles (SAXS et WAXS pour respectivement « Small Angle X-ray Scattering et Wide Angle X-Ray Scattering » en anglais) des films de PS déposés sur des substrats de silicium [15]. Les auteurs ont observé pour les films les plus minces des changements de structure attribués à des effets d'interface prédominants. L'orientation des chaînes de polymère n'est plus aléatoire mais parallèle à la surface pour des films d'épaisseur variant d'une à deux fois le rayon de giration (soit de 20 nm à 38 nm). Krauss et al. ont également mis en évidence cet effet par diffusion des neutrons au sein de films de PS déposés par enduction centrifuge sur des lames de verre lorsque l'épaisseur des films est inférieure à 6 fois  $R_g$  [16].

L'effet du confinement sur l'arrangement des chaînes de polymères a également été démontré dans le cas de films de Langmuir-Blodgett (LB). Ainsi, Sugihara et al. ont étudié par AFM la conformation de chaînes de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) au sein de films LB mixtes de PMMA et poly(acrylate de n-nonyle) (PNA) [17]. Le contraste en AFM résulte d'une différence de rigidité entre les deux polymères, liée à leurs températures de transition vitreuse très différentes. Les auteurs montrent dans un premier temps que les deux polymères sont parfaitement miscibles dans une très large gamme de masse molaire du PMMA, ainsi le

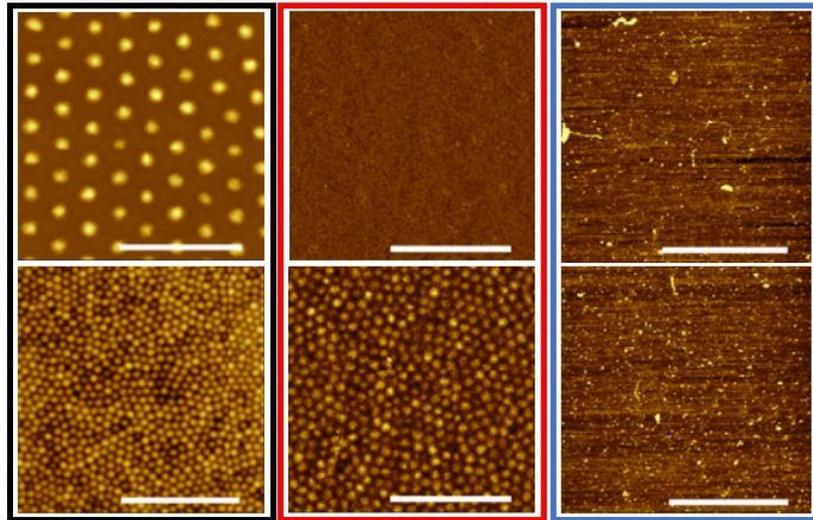
PMMA peut être considéré comme dilué dans un bon solvant. Pourtant, la loi d'échelle du rayon de giration du PMMA en fonction de sa masse molaire  $M$  obtenue,  $R_g = M^{0,63}$ , est différente de celle caractéristique de chaînes de polymère gonflées en bon solvant à 2D ( $R_g = M^{0,75}$ ). Plusieurs raisons peuvent expliquer ces résultats comme le fait que la miscibilité des deux polymères ne soit pas infinie (c'est-à-dire indépendante de  $M$ ) mais aussi que les films de Langmuir ne soient pas des systèmes bidimensionnels parfaits ou encore que les interactions entre la monocouche et la sous-phase soient fortes [17].

La conformation de la chaîne elle-même peut influencer sur les propriétés de mélange avec un autre polymère. Cet effet a par exemple été démontré dans le cas de films de Langmuir en modifiant la tacticité de chaînes de PMMA au sein d'un mélange avec du poly(cinnamate de vinyle) [18]. Les auteurs ont montré, à l'aide d'isothermes de compression, que lorsque les groupements méthacrylate du PMMA sont agencés aléatoirement le long de la chaîne principale (a-PMMA, atactique), des interactions attractives entre les deux polymères sont observées et le mélange est miscible conformément à son comportement en volume. En revanche lorsque les groupements ester sont alignés du même côté de la chaîne de PMMA (i-PMMA, isotactique), des interactions répulsives entre les deux polymères sont observées entraînant une séparation de phases alors que les deux polymères sont miscibles en volume.

Des différences de propriétés de mélange ont également été mises en évidence par El Haitami et al. dans le cas d'un film de Langmuir mixte d'acéto-butyrates de cellulose et de poly(diméthylsiloxane) (PDMS) en comparaison des propriétés en volume [19]. Des expériences de réflectivité des neutrons couplées à des mesures thermodynamiques et des observations de la morphologie au BAM ont révélé un mélange bidimensionnel idéal pour des fractions volumiques en PDMS inférieures à 60%. En volume en revanche, la réticulation des deux polymères est nécessaire afin d'éviter une séparation de phases, quelle que soit la composition du mélange. Cette différence est certainement liée à l'organisation spécifique des unités monomères imposée par l'interface eau-air.

Scotti et al. ont également mis en évidence des différences d'arrangement de polymères en volume et en film mince [20]. Ils ont comparé le comportement de microgels de poly(N-isopropylacrylamide) (pNIPAM) très faiblement réticulés dans des matériaux 3D et confinés à 2D à l'interface eau-huile dans une cuve de Langmuir. En volume, ces microgels adoptent un comportement de type colloïdal comme les microgels présentant un taux de réticulation classique de 5%. En revanche en 2D, la morphologie du système faiblement réticulé, imagée par AFM, peut être modulée par la pression de surface, entre le comportement de chaînes linéaires et celui de microgels réticulés à 5% (Figure 1.6). Ainsi, ces microgels faiblement

réticulés forment à faible pression de surface un film couvrant uniformément toute la surface comme les polymères linéaires tandis qu'un arrangement colloïdal hexagonal n'est observé qu'aux plus hautes pressions de surface. En comparaison, les microgels classiques réticulés à hauteur de 5% présentent à 2D un arrangement colloïdal à toute pression de surface. L'arrangement observé pour les microgels faiblement réticulés est attribué à une compétition entre l'élasticité du réseau qui contribue à une organisation en domaines circulaires et la diminution de la tension interfaciale favorisant l'étalement.



**Figure 1.6** : Images de microscopie à force atomique (l'échelle correspond à  $2 \mu\text{m}$ ) de films LB de poly(*N*-isopropylacrylamide) déposés à la pression de surface  $\pi = 0 \text{ mN/m}$  (aire moléculaire correspondant au début de la montée de pression de surface) pour les images du haut et à  $\pi$  voisine de  $30 \text{ mN/m}$ , pour un microgel classique réticulé à 5% (cadre noir), un microgel très faiblement réticulé (cadre rouge) ou un polymère linéaire (cadre bleu)[20].

Nous avons montré que le confinement impacte l'organisation des chaînes de polymères, mais leur dynamique peut également être altérée, comme le montrent différentes études menées pour mesurer la température de transition vitreuse de polymères en films minces. La température de transition vitreuse,  $T_g$  (g pour glass en anglais), caractérise un changement de propriété viscoélastique d'un matériau polymère. Ainsi, au-dessus de  $T_g$ , le polymère est dans un état caoutchoutique caractérisé par des chaînes en mouvement les unes par rapport aux autres. En dessous de  $T_g$ , le polymère est dans un état vitreux, les chaînes sont alors figées. Notons qu'il ne s'agit pas d'une transition thermodynamique et que  $T_g$  dépend de l'histoire du matériau, c'est-à-dire de son mode de préparation. Le paramètre physique considéré pour la caractériser peut aussi influencer sa valeur.

Des études ont été réalisées sur des films de polymères autosupportés comportant deux

interfaces polymère-air au voisinage desquelles les mouvements des chaînes sont facilités ainsi une décroissance de  $T_g$  est observée lorsque l'épaisseur des films diminue [21, 22]. Par exemple,  $T_g$  décroît de 15,7°C par rapport à la valeur en volume pour des films de poly (méthacrylate d'éthyle) d'épaisseur 21 nm [22].

Le cas des films déposés sur substrat solide présentant deux interfaces différentes, polymère-air et polymère-substrat, est plus complexe, car les variations de  $T_g$  dépendent de l'intensité de l'interaction polymère-substrat [12].

De nombreuses méthodes sondant différentes grandeurs physiques variant avec la température au voisinage de  $T_g$  ont été employées pour mesurer  $T_g$ . Par exemple à la transition vitreuse, l'ellipsométrie détecte des changements d'épaisseur du film, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC ; Differential Scanning Calorimetry) enregistre une variation de la chaleur spécifique de l'échantillon, la diffusion inélastique des neutrons révèle une modification du temps de relaxation des chaînes à l'échelle de ses segments.

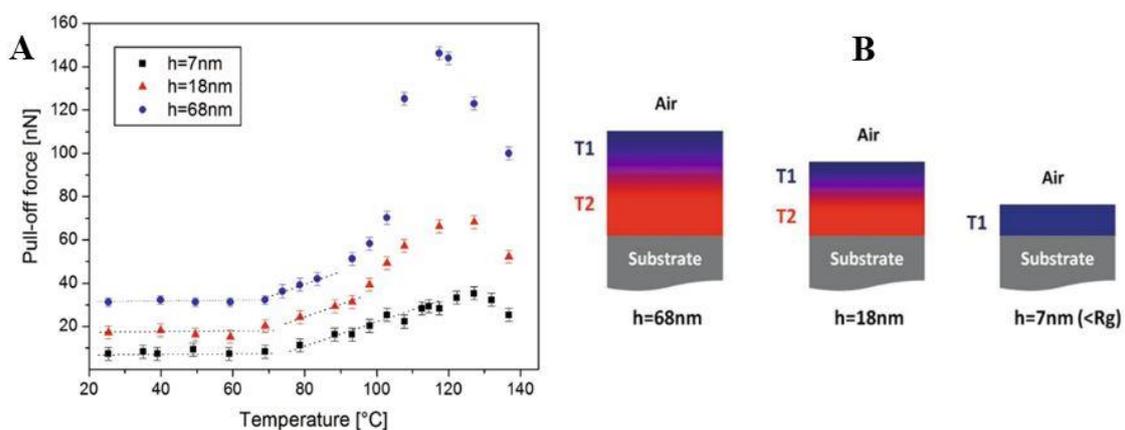
Dans le cas le plus fréquent, il est observé que  $T_g$  décroît lorsque l'épaisseur du film devient inférieure à quelques dizaines de nm soit de l'ordre de quelques  $R_g$  [12, 23-25]. À titre d'exemple, Vignaud et al. ont enregistré une baisse de  $T_g$  par rapport à la valeur en volume quand l'épaisseur de films de PS sur des substrats de silicium est inférieure à 40 nm [23]. La diminution atteint 25°C pour une épaisseur de film de 6 nm.

Certaines études ont cependant montré que les interactions du polymère avec le substrat influent significativement sur le sens de variation de  $T_g$  en comparaison de la valeur mesurée en volume [12]. Ainsi, Keddie et al. ont observé que si les interactions polymère-substrat sont faibles, comme dans le cas de films de PMMA sur de l'or,  $T_g$  varie de 392 K en volume à 375 K pour des films d'épaisseur inférieure à 30 nm. En revanche, pour de fortes interactions comme dans le cas de films de PMMA sur du silicium,  $T_g$  augmente légèrement (de 4 K) pour des films d'une vingtaine de nanomètres [26]. De manière similaire, Sharp et al. ont observé que la  $T_g$  de films de i-PMMA (isotactique) sur des substrats en aluminium diminue lorsque leur épaisseur est inférieure à 60 nm (jusqu'à 12 K pour des films d'épaisseur 7 nm). Cependant, pour des films de i-PMMA déposés sur des substrats en silicium,  $T_g$  ne montre aucune variation par rapport au volume [25].

Des travaux théoriques par simulation de dynamique moléculaire ont également mis en évidence un effet de l'interaction avec le substrat [27]. Zhang et al. ont montré que lorsque les interactions du substrat avec le polymère sont inférieures aux interactions des chaînes entre elles, une décroissance de  $T_g$  par rapport à celle du matériau en volume est observée quand l'épaisseur du film diminue. En revanche dans le cas contraire, avec des interactions substrat-

polymère plus grandes que celles au sein du polymère, l'évolution de  $T_g$  dépend du paramètre physique qui est considéré pour la déterminer. En effet, d'un point de vue thermodynamique en considérant les variations d'épaisseur (ellipsométrie) ou de capacité thermique (DSC) à la transition vitreuse,  $T_g$  décroît par rapport à sa valeur en volume quand l'épaisseur du film diminue, comme dans le cas de faibles interactions avec le substrat. Par contre, si l'on considère la dynamique de relaxation des chaînes typiquement mesurée par diffusion des neutrons, les auteurs mettent en évidence une augmentation de  $T_g$ . Cette étude théorique montre la difficulté de mesure de  $T_g$  et l'intérêt que peut apporter le couplage de plusieurs techniques expérimentales pour caractériser un même échantillon.

L'ensemble de ces méthodes expérimentales donnent une valeur globale de  $T_g$  pour le film. Delorme et al. ont cependant montré la présence d'un gradient de  $T_g$  en fonction de la profondeur [28]. En effet, les auteurs ont mis en évidence une stratification des propriétés mécaniques en utilisant des mesures par AFM de forces de traction en fonction de la température pour des films de PS de trois épaisseurs différentes, 7, 18 et 68 nm (Figure 1.7). Les auteurs déterminent deux températures de transition vitreuse, l'une correspondant à la transition du matériau en volume ( $\sim 95^\circ\text{C}$ ) notée  $T_2$  et l'autre, plus faible, voisine de  $70^\circ\text{C}$ , notée  $T_1$ . Seule  $T_1$  est détectée dans les films les plus fins d'épaisseur inférieure au rayon de giration (Figure 1.7). Ainsi, indépendamment de l'épaisseur du film, une forte mobilité des chaînes dans la région voisine de l'interface avec l'air est observée sur une profondeur d'environ 7 nm (Figure 1.7). Au-delà de cette profondeur, le comportement du volume est observé. Cette stratification a été confirmée par des mesures d'ellipsométrie de  $T_g$  en fonction de l'épaisseur du film puis par l'ajustement de la courbe expérimentale par une bicouche.



**Figure 1.7 :** (A) Force de traction mesurée par AFM en fonction de la température pour des films de PS de 3 épaisseurs ( $h$ ) différentes. (B) Schémas représentant les variations de  $T_g$  en fonction de la profondeur selon l'épaisseur du film [28].

Enfin dans le cas des films de Langmuir, du fait de leur épaisseur monomoléculaire et de l'absence de substrat rigide, la mesure de leurs propriétés rhéologiques est délicate et peu d'études ont été menées pour caractériser l'existence d'une température de transition vitreuse [6]. Par exemple, grâce à la détermination des variations du module de cisaillement en fonction de la température, Monroy et al. ont observé un comportement semblable à 3D concernant la dynamique des chaînes au sein des films de Langmuir de PMMA [6]. Ainsi, le module de cisaillement augmente fortement en dessous de  $T_g$  et atteint un plateau qui indique la réduction des mouvements de segments de chaînes. De plus,  $T_g$  est plus faible qu'en volume, comme cela a été observé dans la plupart des cas pour les films minces sur substrat solide.

Pour finir, l'organisation des polymères en film mince et notamment en film de Langmuir peut conduire à des films LB avec des propriétés optiques intéressantes. Ainsi, les films de Langmuir de polymères portant des groupements azobenzène connus pour leur biréfringence photo-stimulable, sont utilisés pour développer des dispositifs de stockage optique [29, 30]. La méthode des films de Langmuir contribue à la fois à la miniaturisation des dispositifs et à l'amélioration de leurs propriétés optiques grâce à l'organisation induite par l'interface eau-air. Ainsi, l'utilisation de copolymères avec l'un des monomères portant un azobenzène ou bien de mélanges de polymères, l'un portant des groupements azobenzène, permet, en espaçant les chromophores, d'optimiser le processus d'isomérisation et le temps de commutation d'un état à l'autre [29, 30].

Sakakibara et al. ont également montré que des dispositifs collecteurs de lumière pouvaient être obtenus en contrôlant l'auto-assemblage d'un dérivé cellulosique à l'interface eau-air [31]. En effet, le spectre d'absorption UV-visible mesuré pour le film LB montrant une organisation du polymère sous forme de nanofibres, révèle un décalage des bandes d'absorption vers le rouge bien plus marqué que celui du polymère en solution ou sous forme de film obtenu par trempage.

Ces quelques exemples montrent que certaines propriétés des films minces de polymères diffèrent de celles en volume et peuvent conduire dans certains cas à des applications intéressantes.

### III. REACTIONS A L'INTERFACE EAU-AIR

Nous allons voir dans cette partie que les réactions de polymérisation ou de réticulation au sein de films de Langmuir possèdent de nombreux avantages. Cette technique permet en effet d'arranger et d'orienter des molécules de manière à optimiser les conditions de réaction et

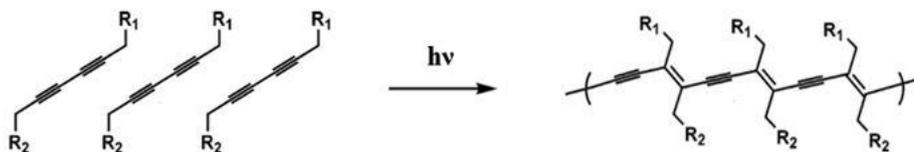
obtenir dans certains cas des films très ordonnés. La densité de la monocouche, et donc la distance entre monomères, peut être contrôlée via la pression de surface. Il est possible d'initier et de contrôler les réactions par l'injection d'agents réticulants dans la sous-phase, l'ajustement de son pH, ou encore par ajout de molécules chargées. Ainsi une large variété de réactions peut être effectuée telles que la polymérisation radicalaire, la polyaddition, la polycondensation, ou encore la polymérisation oxydante. Ainsi au travers d'exemples, nous verrons dans cette partie que les réactions de polymérisation ou réticulation à l'interface eau-air permettent dans certains cas la stabilisation de l'organisation ou de la morphologie d'un film de Langmuir et ainsi son transfert sur substrat solide sans perturber son organisation et donc ses propriétés.

### **III.1. Polymérisation à l'interface eau-air**

#### *III.1.i. Polymérisation par voie radicalaire sous irradiation UV*

Parmi les différentes méthodes de polymérisation, la polymérisation par irradiation UV se présente comme une méthode facile à mettre en œuvre. Cette voie de polymérisation implique des réactions photo-radicalaires et est donc réservée à des molécules photosensibles possédant des insaturations. Les polymérisations par irradiation UV mettent ainsi en jeu des groupements de type méthacrylate, acétylène, vinylique... [32]. Elles peuvent être effectuées *in situ* à l'interface eau-air ou après transfert de la monocouche sur un substrat solide.

Ces différents procédés d'irradiation ont notamment largement été employés pour des dérivés de diacétylène (DA), connus pour leurs propriétés optiques intéressantes dues à l'alternance de liaisons  $\sigma$  -  $\pi$ . En effet, la méthode des films de Langmuir permet un arrangement ordonné des monomères DA à l'interface eau-air favorisant une polymérisation par réactions du type 1,4-addition, comme illustrée sur la Figure 1.8. Ces réactions modifient l'inclinaison des liaisons  $\pi$  conjuguées et induisent la formation de polydiacétylène (PDA) possédant une alternance de doubles et triples liaisons (Figure 1.8). Le squelette du polymère formé après photo-polymérisation absorbe la lumière à environ 650 nm ce qui lui donne une couleur bleue [33, 34]. Lors d'un changement d'environnement extérieur tel qu'une interaction avec une espèce chimique ou biologique ou encore un changement de pH ou de température, le squelette du PDA subit des distorsions locales. L'absorption maximale est déplacée vers 550 nm et la couleur devient rouge. Le film devient aussi fluorescent alors que la phase « bleue » ne l'est pas.



**Figure 1.8** : Schéma de polymérisation de diacétylènes par irradiation UV.

En raison de ces propriétés optiques intéressantes, les polydiacétylènes (PDA) obtenus par photo-polymérisation de diacétylène (DA) ont fait l'objet de nombreuses études et sont utilisés en tant que capteurs colorimétriques par exemple pour la détection du dioxyde de carbone [32]. Les capteurs détaillés dans la littérature sont réalisés par la méthode de Langmuir-Blodgett ou par auto-assemblage de vésicules en solution ou sur un substrat solide [35, 36]. Les propriétés optiques du PDA sont fortement impactées par sa structure, ainsi le contrôle de celle-ci est primordial pour l'optimisation des performances. Il a été montré que la polymérisation du DA ne se produit que lorsque les monomères sont arrangés de manière adéquate [37]. Les films de Langmuir constituent ainsi une voie de choix pour contrôler l'organisation des monomères puis du polymère. L'un des dérivés de diacétylène largement employé en film de Langmuir est l'acide 10,12-pentacosadiynoïque dont la polymérisation a été étudiée *in situ* à l'interface eau-air ou après transfert sur substrat solide par la méthode LB. Il a été montré que les monocouches du monomère sont instables ; en effet des tricouches se forment quand la pression de surface augmente [10, 33, 38]. Le transfert de ces films sur substrat est délicat et la polymérisation après transfert LB ne conduit pas à des films bien homogènes. Les observations en microscopie de fluorescence montrent que la polymérisation *in situ* permet d'obtenir des films LB plus homogènes avec une fraction de polymère plus importante que la polymérisation *ex situ*. Néanmoins, l'observation par AFM du film polymérisé *in situ* révèle des défauts correspondant à des domaines non polymérisés [38].

Ainsi pour améliorer la structure des films de DA et PDA, de nombreuses études ont eu recours à l'ajout d'ions dans la sous-phase pour stabiliser la monocouche ou à des mélanges de DA avec une autre molécule, ou encore à la fonctionnalisation des têtes polaires de dérivés amphiphiles de DA.

En ce qui concerne les modifications chimiques de dérivés de DA, l'incorporation d'un groupement amide dans la tête polaire de l'acide 10,12-pentacosadiynoïque génère des liaisons hydrogène qui permettent d'obtenir des films de Langmuir plus stables; ainsi la pression de collapse est plus élevée et le dérivé de DA forme une monocouche et non une tricouche [33]. Dans ce cas, les monocouches polymérisées *in situ* et transférées sur substrat solide ont montré

une bonne homogénéité. De plus, la transition de la phase « bleue » formée initialement à la phase « rouge » peut être activée par la pointe de l'AFM et s'accompagne de changements structuraux. Néanmoins cette transition est irréversible, ce qui représente un inconvénient important pour l'utilisation de ces films en tant que capteurs. Tillman et al. ont également étudié l'influence d'une tête polaire amine sensible au pH sur la structure des monocouches d'un dérivé de DA [39]. Après irradiation UV *in situ* puis transfert LB, l'observation en microscopie de fluorescence polarisée et en microscopie à force atomique (AFM) montre, malgré la présence de défauts, des structures en bandes au sein desquelles le squelette polymère est ordonné parallèlement aux bandes. Kim et al ont quant à eux étudié l'effet de la structure chimique de la tête polaire de lipides à longue chaîne hydrocarbonée portant un DA sur les propriétés de réversibilité de la transition du bleu vers le rouge [40]. Ils ont montré que la double présence de liaisons hydrogène et d'interactions aromatiques entre têtes polaires était nécessaire pour la réversibilité colorimétrique des PDA.

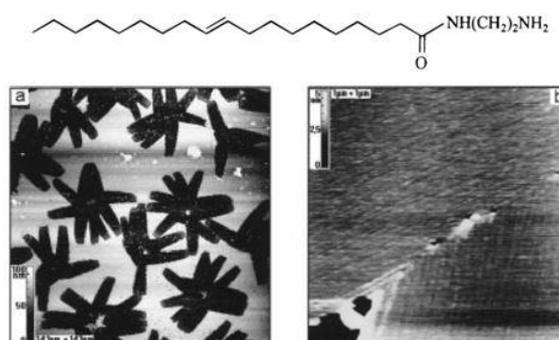
L'ajout de cations divalents dans la sous-phase a montré des influences variées sur la morphologie de films de Langmuir-Schaefer d'acide 10,12-pentacosadiynoïque polymérisés à l'interface eau-air, selon leur nature et leur concentration. Les ions influencent également fortement la cinétique de la transition chromatique du bleu au rouge [34].

Différentes études ont également été menées en mélangeant l'acide 10,12-pentacosadiynoïque à un autre surfactant. L'ajout d'un tensio-actif fluoré a permis la stabilisation du dérivé de DA, et rendu possible la polymérisation *ex situ* après transfert du film selon la méthode LB sur des lames de verre [41]. Le film polymérisé obtenu est une bicouche qui conserve les mêmes propriétés de fluorescence de la phase « rouge » qu'en l'absence de molécules fluorées. Cette méthode constitue une alternative à la polymérisation *in situ*.

Le mélange de dérivés de DA avec d'autres molécules peut aussi permettre dans certains cas d'organiser la croissance des chaînes de PDA. Ainsi, la polymérisation sous irradiation UV de films de Langmuir d'acide 10,12 pentacosadiynoïque a été réalisée en présence d'un colorant, l'hémicyanine [32, 42]. L'hémicyanine permet d'éviter la formation de tricouches observées pour le dérivé de DA seul. Par microscopie à l'angle de Brewster (BAM), la monocouche mixte présente une anisotropie optique avec des structures en forme d'étoile liées à une organisation à longue portée de l'hémicyanine. Lors de l'irradiation UV, cette organisation est maintenue prouvant la polymérisation du DA dans la même direction que l'alignement des molécules d'hémicyanine. La forme « rouge » du PDA est générée au sein du mélange contrairement au film de PDA seul qui est bleu.

Par ailleurs, d'autres photo-polymérisations interfaciales de surfactants avec de longues chaînes hydrocarbonées et d'autres groupements polymérisables ont été proposées. Ainsi, la polymérisation d'un lipide possédant deux longues chaînes hydrocarbonées et une tête polaire avec une fonction méthacrylate au sein d'un mélange avec un lipide perfluoré permet de figer une organisation donnée [43]. Les films mixtes présentent en effet une séparation de phase latérale à pression de surface supérieure à 2 mN/m. Après irradiation UV, la polymérisation du lipide hydrocarboné via les fonctions méthacrylate permet de conserver cette morphologie à toute pression de surface.

Dérue et al. ont démontré la polymérisation par irradiation UV d'elaidamide aminoéthyle (Figure 1.9) pour la réalisation d'une membrane composite sélective au CO<sub>2</sub> [44]. La réaction de polymérisation est une polyaddition de la liaison C=C réalisée par irradiation UV. Les auteurs comparent la morphologie des films obtenus par irradiation *in situ* à l'interface eau-air de la monocouche et *ex-situ* une fois le film déposé sur substrat solide. Les analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de multicouches indiquent que les deux méthodes conduisent à une diminution de la bande infrarouge à 964 cm<sup>-1</sup> attribuée à la déformation de la liaison C-H du groupement C=C *trans*, prouvant la polymérisation. Les images AFM des monocouches montrent dans les deux cas une structure globulaire qui évolue avec le temps d'irradiation, en revanche seule la monocouche irradiée *in situ* montre l'apparition de nanofibrilles alignées au sein des domaines en étoile caractéristiques d'un polymère cristallin, comme illustré sur la Figure 1.9. Ces résultats montrent l'intérêt d'une polymérisation *in situ*.



**Figure 1.9** : Structure de l' aminoéthyl elaidamide (au-dessus). Images AFM (gauche : 143  $\mu\text{m} \times 143\mu\text{m}$ , droite : zoom sur une branche d'étoile) montrant la formation de fibrilles alignées (droite) selon les branches de structures en étoile (gauche) [44].

### *III.1.ii. Polymérisation de molécules à l'interface eau-air en utilisant des agents exogènes*

D'autres voies de polymérisation à l'interface eau-air que la photo-polymérisation impliquent l'ajout d'agents exogènes dissous dans l'eau permettant d'initier la réaction.

La méthode des films de Langmuir a démontré son intérêt pour l'élaboration de films minces de polymères conducteurs, très prisés pour les applications de capteurs. Les monomères peuvent en effet être pré-organisés à l'interface pour contrôler la structure du polymère formé et ses propriétés. Par exemple, Kloepfner et al. ont procédé à la polymérisation de surfactants dérivés de l'aniline, les 2 et 3-(1-octadécynyl) aniline et 2 et 3-pentadécyl aniline en présence d'un oxydant chimique fort (peroxydisulfate d'ammonium et acide sulfurique) dans la sous-phase aqueuse [45]. L'orientation des molécules permet d'optimiser les conditions de polymérisation en jouant sur la longueur de la chaîne alkyle et sur sa position par rapport à l'aniline. Ainsi, les auteurs ont montré que la cinétique de polymérisation dépend de l'orientation relative des groupements réactifs au sein de la monocouche avant initiation de la réaction.

Une monocouche de copolymère à base de pyrrole et d'acide 12-pyrrolyl dodécanoïque a également été synthétisée à l'interface eau-air [46]. Grâce au caractère amphiphile de l'acide dodécanoïque, l'agencement des pyrroles est propice à une polymérisation optimale obtenue avec 1% massique de chlorure ferrique dissout dans la sous-phase. Le transfert LB de multicouches de ce copolymère a permis de former une couche ultramince, très lisse et homogène, présentant une conductivité de  $2,3 \cdot 10^{-3}$  S/cm cohérente avec l'organisation ordonnée du polymère conducteur. Cette méthode a également permis de synthétiser des copolymères associant du thiophène et un dérivé amphiphile de pyrrole [47].

Une autre méthode de polymérisation à l'interface eau-air consiste à utiliser la monocouche de Langmuir comme support à la polymérisation d'un monomère soluble dans l'eau. La polymérisation spontanée à l'interface eau-air d'un monomère anionique, le styrène sulfonate (SSt) adsorbé sous une monocouche de tensioactif cationique, le dioctadécyl-diméthyl-ammonium (DODA) a été rapportée pour la première fois par Fichet et al. [48]. La disparition des bandes caractéristiques des fonctions vinyle par spectroscopie FTIR, après transfert LB du film sur lame de fluorine, a permis de mettre en évidence la polymérisation qui se produit au-delà d'une concentration seuil en monomère. Dans une étude complémentaire par microscopie à l'angle de Brewster, les auteurs ont observé une coexistence de phases correspondant à des

domaines polymérisés et non polymérisés et dont la taille varie avec la concentration en monomère SSt [2]. De plus, une différence de morphologie entre le film polymérisé en 2D et les films obtenus lorsque le polymère (poly(styrène sulfonate)) est adsorbé sous la monocouche de DODA a été mise en lumière. Elle pourrait être liée à des différences de tacticité des deux polymères.

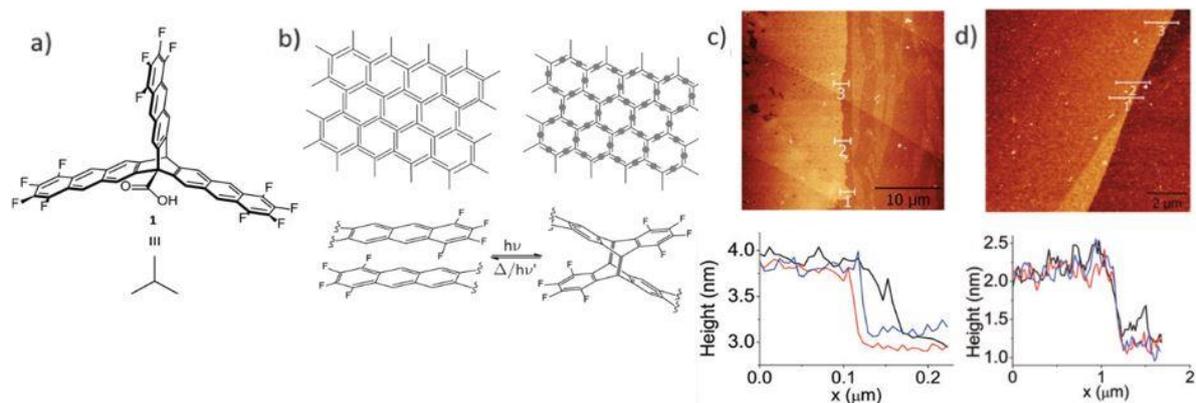
### **III.2. Réticulation à l'interface eau-air**

Certains polymères ont également la capacité de réticuler, c'est-à-dire de créer des réseaux en formant des liaisons covalentes permettant de relier chaque chaîne de polymère à plus de deux de ses homologues. La réticulation a largement été étudiée pour des matériaux polymères 3D mais reste peu développée dans le cas de monocouches de polymères. La réticulation d'une monocouche de polymère est un atout pour une stabilité à long terme du film, en conservant une organisation donnée, faisant des polymères de parfaits candidats pour des revêtements ou des films fonctionnalisés. Dans ce qui suit, nous séparerons les voies de réticulation de molécules à l'interface eau-air impliquant une irradiation UV et celles faisant intervenir des agents réticulants et des catalyseurs. Nous commencerons par mentionner quelques exemples de réticulation faisant intervenir des monomères avant de présenter des études réalisées avec des oligomères ou polymères.

#### *III.2.i. Réticulation sous UV*

Comme dans le cas de la polymérisation, la réticulation par irradiation UV tient une place de choix grâce à sa facilité de mise en œuvre.

Des études récentes ont montré qu'il est possible de former des réseaux 2D monomoléculaires avec un ordre à longue portée en utilisant des monomères portant plusieurs unités anthracène, qui sous l'action d'une irradiation UV, subissent une réaction de cyclo-addition [49, 50]. Muller et al. ont ainsi mis en évidence l'auto-assemblage de monomères portant trois fonctions anthracène à l'interface eau-air [49]. L'irradiation UV de la monocouche conduit à la dimérisation des anthracènes comme illustré sur la Figure 1.10. L'ordre à longue portée est mis en évidence par AFM (Figure 1.10). Les auteurs ont également montré que ce film réticulé peut recouvrir une grille avec des trous dont la taille atteint  $155 \times 155 \mu\text{m}^2$ .



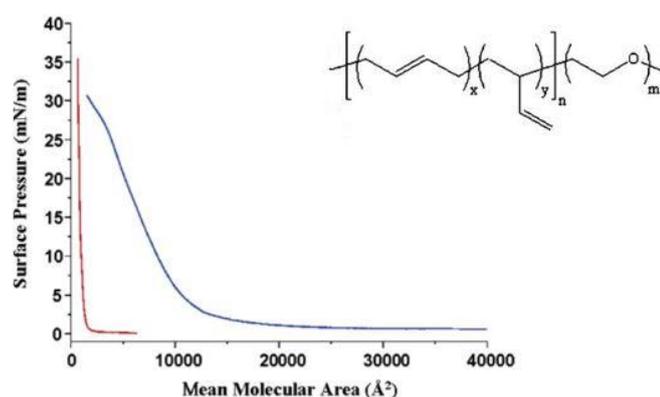
**Figure 1.10 :** *a) Monomère partiellement fluoré portant trois fonctions anthracène. b) Dimérisation des unités anthracène sous irradiation UV conduisant à la formation d'un réseau poreux. Image AFM d'une monocouche transférée sur substrat SiO<sub>2</sub> c) avant irradiation (25 × 25 µm<sup>2</sup>) et d) après irradiation (10 × 10 µm<sup>2</sup>) ; les profils de hauteur des images AFM indiquent la présence d'une monocouche dans les 2 cas (0,9 nm d'épaisseur) [49].*

En utilisant le même type de monomères avec des fonctions anthracène, Servalli et al. ont mis au point une méthode de photolithographie [50]. Ainsi, la monocouche de dérivés d'anthracène est transférée sur substrat solide par la méthode LB avant d'être irradiée par UV de manière locale en employant un masque permettant de choisir la taille et la forme de la zone à réticuler. Un nettoyage de l'échantillon permet ensuite d'éliminer la partie de monocouche non polymérisée.

À la place des anthracènes, des fonctions chalcone peuvent aussi être utilisées pour réticuler des molécules par cyclo-addition initiée sous UV. La réaction de dimérisation est irréversible contrairement à celle des anthracènes. Cela a permis par exemple d'obtenir des réseaux bidimensionnels de calixarènes stables pendant plusieurs semaines, une fois transférés sur une grille de cuivre comportant des trous de 19 x 19 µm<sup>2</sup> [51]. Pour conclure, ces réseaux de polymères 2D, à la structure régulière, ont montré de considérables avantages d'un point de vue de leur tenue mécanique. De plus, le choix des molécules offre la possibilité de moduler la taille des pores ce qui en fait des matériaux prometteurs pour la réalisation de membranes perméables pour la séparation de gaz ou de molécules lourdes (ions métalliques).

Des polymères tels que le polyisoprène peuvent être aussi réticulés à l'interface eau-air en les fonctionnalisant avec des groupements photosensibles anthracène. Le transfert de ce film réticulé a permis de réaliser une membrane élastomère recouvrant un trou de 0,4 mm de diamètre [52]. Cette membrane suspendue peut être déformée de manière réversible par application d'une surpression.

Des films de Langmuir à base de polybutadiène (PB) ont fait l'objet de quelques études. Hitrik et al. ont rapporté la réticulation d'un PB majoritairement 1,2-addition par irradiation UV *in situ* de la monocouche [53]. Une forte contraction de la monocouche a été enregistrée lors de l'irradiation UV attribuée à la réticulation. Les images AFM montrent une augmentation de la rugosité couramment observée lors de la formation d'un réseau. Matmour et al. ont étudié la réticulation du PB au sein d'un copolymère branché en étoile de polybutadiène-*b*-poly(oxyde d'éthylène) (PB-*b*-PEO) [54]. Un changement significatif de l'allure de l'isotherme est obtenu après expansion puis recompression d'une monocouche préalablement irradiée pendant 24 h à pression constante (Figure 1.11). La conversion des vinyliques impliqués dans la réticulation a été mise en évidence par analyse InfraRouge par Transformée de Fourier (FTIR) de multicouches transférées. Les images AFM après transfert de la monocouche sur substrat solide montrent la présence de domaines réticulés dont la taille croît avec le temps d'irradiation mais qui n'occupent cependant jamais toute la surface.



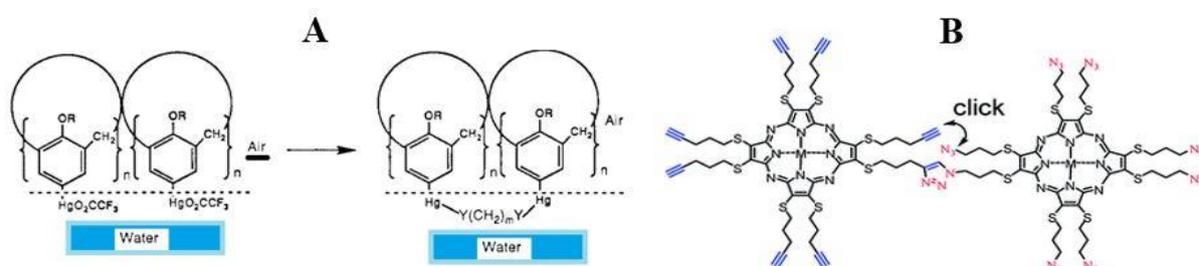
**Figure 1.11** : Structure chimique du copolymère à blocs PB-*b*-PEO et isothermes de compression des monocouches de Langmuir avant (courbe bleue) et après irradiation UV (courbe rouge)[54].

Au lieu d'utiliser des copolymères, la réticulation au sein de mélanges de polymères permet également dans certains cas de combiner les propriétés propres à chacun des deux composés. Dans cette optique, El Haitami et al. ont réalisé la réticulation de PDMS terminé par des fonctions méthacrylate au sein d'une matrice d'acéto-butyrates de cellulose [55]. La réticulation des fonctions méthacrylate par irradiation UV a été observée par une méthode de spectroscopie *in situ*, la spectroscopie par génération de fréquence somme (SFG). La forte contraction de la monocouche sous irradiation ajoutée à la modification significative de l'allure de l'isotherme d'une monocouche irradiée confirme la formation d'un réseau de PDMS. De plus, la réticulation du PDMS n'induit aucune séparation de phases, démontrant l'élaboration pour la première fois d'un réseau semi-interpénétré de polymères bidimensionnel.

### III.2.ii. Réticulation par des agents exogènes

D'autres voies de réticulation consistent en une modification de la sous-phase, par l'ajout d'un agent réticulant soluble dans l'eau et/ou en ajustant le pH de la sous-phase.

Des membranes à la porosité bien définie ont pu être synthétisées à l'interface eau-air grâce à l'utilisation de calixarènes. Markowitz et al. décrivent la réticulation d'une monocouche de calix[4]arènes mercurées à l'interface eau-air [56]. La réaction est basée sur l'introduction d'un agent réticulant, l'acide malonique, dans la sous-phase aqueuse qui après son adsorption sous la monocouche assure la cohésion du film (Figure 1.12). Le matériau 2D obtenu pourrait servir de tamis moléculaire pour la perméabilité sélective de gaz.



**Figure 1.12** : Illustration de la réticulation de (A) calixarènes mercurées en présence d'acide malonique dans la sous-phase [56] et (B) de tétraazaporphyrines modifiées par des groupements azoture et alcyne [57].

Des réseaux de porphyrines ont également été synthétisés à l'interface eau-air, en utilisant la chimie click [57]. Par exemple, des tétraazaporphyrines (Figure 1.12) ont été fonctionnalisées avec des groupements azoture ou alcyne puis réticulées au sein du mélange équimolaire en présence de catalyseur Cu(I) dans la sous-phase [57].

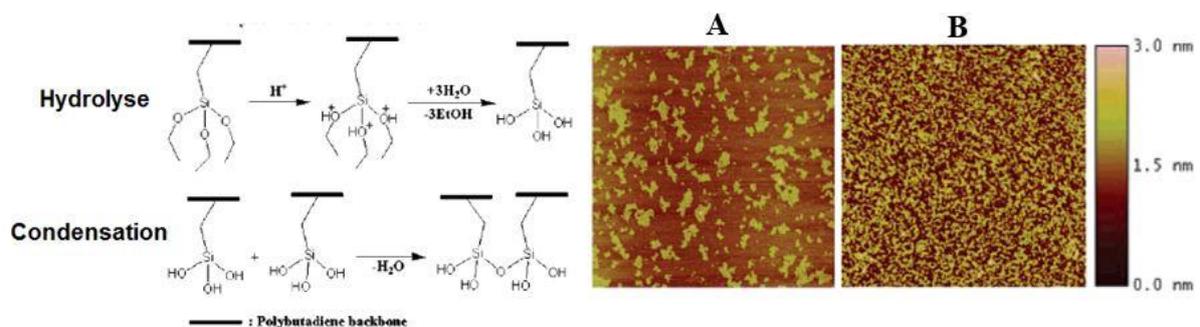
Des réseaux de polyimine présentant un ordre à longue portée peuvent également être obtenus [58, 59]. Ainsi, la réaction spontanée, à l'interface eau-air, entre deux monomères portant respectivement des groupements fonctionnels triamine et dialdéhyde, mène à la formation de liaisons imine en présence d'un catalyseur, l'acide trifluoroacétique, dissout dans la sous-phase [58]. De manière similaire aux réseaux ordonnés obtenus par irradiation UV de monocouches de monomères portant des fonctions anthracène, le réseau 2D de polyimine peut être transféré sur des grilles avec des trous de taille variant d'une dizaine à une centaine de  $\mu\text{m}^2$ .

Des réactions d'acétalisation catalysées en milieu acide ont également été décrites. Par exemple, Saretia et al. ont mis au point la réticulation d'une monocouche d'oligo( $\epsilon$ -

caprolactone) terminé par des groupements hydroxyle avec une molécule dialdéhyde solubilisée dans la sous-phase ajustée à pH acide [60]. Sur la base de la même réaction, Haroun et al. ont montré la possibilité de former un réseau bidimensionnel à l'interface eau-air d'un copolymère à blocs, le poly(éthylène glycol)-poly(propylène glycol)-poly(éthylène glycol)[61]. De plus, la réticulation n'est pas possible en milieu alcalin, en cohérence avec l'acétalisation interfaciale catalysée en milieu acide.

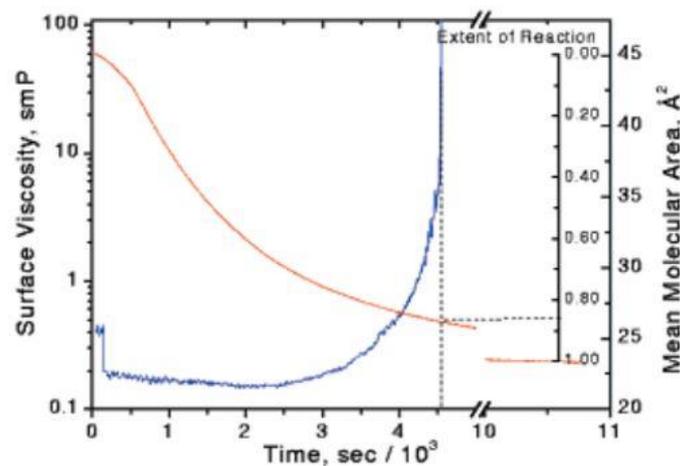
Kloppner et al. ont réalisé un réseau 2D à partir de molécules portant deux groupements aniline de part et d'autre d'une chaîne alkyle, en présence d'acide sulfurique et de peroxydisulfate d'ammonium dans la sous-phase [62]. Les auteurs démontrent que ce réseau 2D possède de meilleures propriétés mécaniques que le polymère obtenu de la même manière à partir de la molécule équivalente ne portant qu'un seul groupement aniline. Il peut en effet être collecté en un seul morceau depuis la surface de l'eau et présente l'aspect d'un gel.

Matmour et al. ont pu obtenir un réseau 2D à partir d'un copolymère branché à base de PB-b-PEO en utilisant un autre procédé que l'irradiation UV décrite dans le paragraphe précédent [54]. Après modification des fonctions vinyle des unités PB par hydrosilylation avec des groupements triéthoxysilane et l'hydrolyse des fonctions Si-O- en milieu acide (Figure 1.13), la réticulation du copolymère par polycondensation des fonctions Si-OH a pu avoir lieu à l'interface eau-air. Les images AFM montrent une réticulation homogène avec des domaines correspondant au PEO dont la taille peut être ajustée en fonction de la densité de la monocouche (Figure 1.13).



**Figure 1.13** : Hydrolyse et condensation des groupements triéthoxysilane du squelette du polybutadiène et images AFM  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  pour des monocouches d'un copolymère à blocs fonctionnalisé par des groupements triéthoxysilane ( $PB(Si(OEt)_3)\text{-}b\text{-}PEO_3$ ) à pH 3 transférées à (A)  $\pi = 2 \text{ mN/m}$  et (B)  $\pi = 7 \text{ mN/m}$  [54].

Le même type de réaction de réticulation en milieu acide a été étudié par Carino et al. pour obtenir des films de Langmuir de poly(alkyle siloxane) à partir de n-octadécyltriméthoxysilane [63]. Les changements de propriétés rhéologiques du film ont été caractérisés au cours de la réaction par des mesures de module de compression (inverse de la compressibilité) et de viscosité surfacique. Les auteurs ont enregistré une augmentation lente et progressive de la viscosité surfacique dans les premières minutes de la réaction, simultanément à la contraction de la monocouche (Figure 1.14). Après 75 min, l'augmentation exponentielle de la viscosité correspondant au point de gel traduit la formation d'un réseau. Ces études mettent en évidence une amélioration significative des propriétés mécaniques des films réticulés, avec une augmentation de la viscosité surfacique et du module de compression.



**Figure 1.14** : Aire moyenne par monomère (courbe rouge) et viscosité surfacique (courbe bleue) en fonction du temps au cours d'une réaction de réticulation à pH 3,5 pour une monocouche de n-octadécyltriméthoxysilane (OTMS) [63].

#### IV. CONCLUSIONS

Les nombreuses études présentées dans ce chapitre attestent des avantages de la miniaturisation des matériaux en films 2D. En effet, le confinement des molécules en films minces a permis d'identifier certains changements de propriétés thermiques ou mécaniques ainsi que l'apparition de nouvelles propriétés optiques ou électriques grâce à l'organisation plus ordonnée des molécules. Dans le cas des films de Langmuir, leur caractère modulable qui tient à la large variété de molécules adaptées à cette technique, à la possibilité d'ajouter des espèces dans la sous-phase ou de modifier son pH, mais aussi d'ajuster la pression de surface, rend ce domaine de recherche très attrayant. Le développement de nouveaux matériaux basés sur cette

méthode de Langmuir repose parfois sur la stabilité de ces films dont le secret réside dans la formation d'un réseau de molécules. Ainsi, la polymérisation ou la réticulation de petites molécules ou de polymères à l'interface eau-air a été mise en évidence dans la littérature par différents moyens de caractérisation, tels que des mesures thermodynamiques, spectroscopiques et des observations de la morphologie. Dans un premier temps, le réagencement des molécules ainsi qu'une contraction de la monocouche liés à la réaction peuvent être observés directement en comparant l'isotherme de la monocouche non polymérisée (ou non réticulée) servant de référence, à celle de la monocouche polymérisée (ou réticulée). L'isotherme de la monocouche polymérisée peut avoir une allure significativement différente avec par exemple une condensation du film, des changements de transitions de phases, de pression de collapse ou encore de compressibilité. Dans le cas des réactions initiées par un rayonnement UV, une méthode classique consiste à suivre la variation de l'aire moyenne par molécule, à pression constante, en fonction du temps d'irradiation. Dans la majorité des cas, la réaction s'accompagne d'une diminution d'aire liée à la contraction du film. Ce phénomène est similaire à celui observé lors de la réticulation de polymères en volume. Cette méthode renseigne sur la cinétique de polymérisation et permet ainsi de mieux ajuster les paramètres physico-chimiques (densité, pH, temps, concentration). La microscopie à l'angle de Brewster permet quelquefois d'observer des changements morphologiques *in situ* et ainsi de suivre la cinétique de polymérisation du film. L'AFM est souvent utilisé pour suivre l'évolution morphologique des monocouches une fois transférées sur substrat solide. Enfin, la spectroscopie infrarouge (FTIR) et la spectroscopie par génération de fréquence somme (SFG) ont été utilisées pour suivre la signature chimique de la réaction. Compte tenu de la quantité de matière nécessaire à l'obtention d'un signal suffisant, la caractérisation par FTIR se présente comme une méthode chronophage nécessitant au minimum le transfert d'une centaine de monocouches. En revanche, la méthode SFG permettant le suivi *in situ* de la réaction et offrant de plus un contrôle cinétique de la réaction, apparaît comme une méthode de caractérisation prometteuse dans le domaine des films de Langmuir.

## CHAPITRE 2 : MONOCOUCHE ET RESEAU 2D DE POLYBUTADIENE

Dans ce chapitre, nous présentons dans une première partie la caractérisation des propriétés physico-chimiques de monocouches de polybutadiène (PB). Dans une seconde partie, l'objectif est de mettre en évidence la réticulation des chaînes de PB sous irradiation UV, en vue d'élaborer un réseau bidimensionnel de PB à l'interface eau-air.

I. ELABORATION DE MONOCOUCHE DE POLYBUTADIENE PAR LA METHODE DES FILMS DE LANGMUIR.

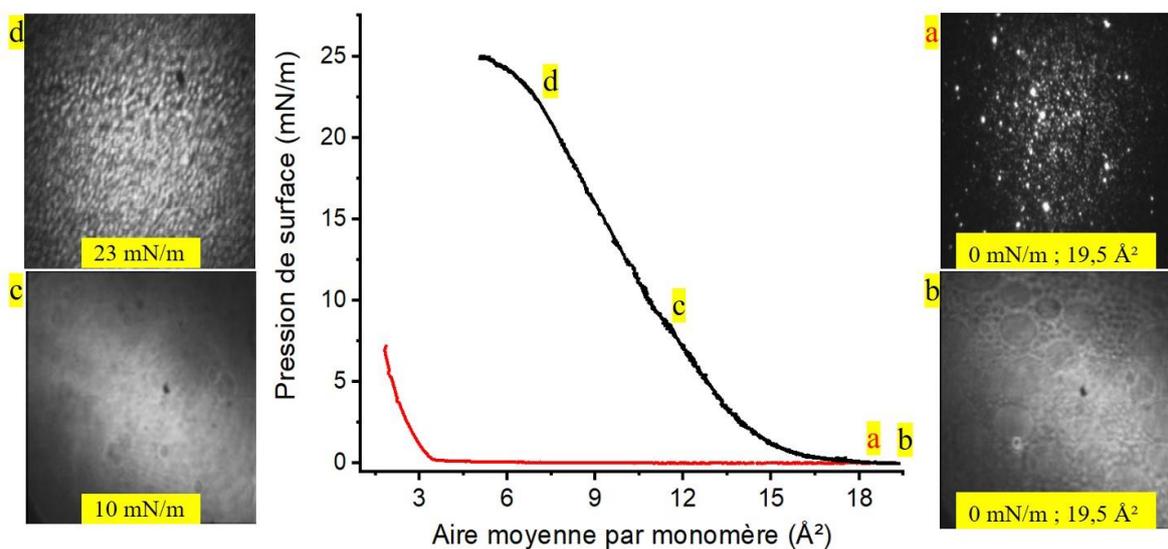
### I.1. Etude thermodynamique

Le PB utilisé dans cette étude est un produit commercial composé à 90% de 1,2-PB et 10% de 1,4-*trans*-PB en nombre. Sa masse molaire n'est pas fournie mais nous l'avons mesurée par chromatographie d'exclusion stérique et avons obtenu une valeur de 5500 g/mol avec un indice de polydispersité proche de 1.5 (cf. Annexes, I.1). Le spectre  $^1\text{H}$  RMN est également présenté en annexe (cf. Annexes, I.1).

Dans un premier temps, le PB a été étudié par mesures thermodynamiques et observé en microscopie à l'angle de Brewster, à 20°C. La Figure 2.1 montre l'isotherme de compression du PB (courbe rouge) après les 10 min d'attente requises pour l'évaporation du chloroforme. La pression de surface ne croît pas avant une valeur d'aire très faible (3-4 Å<sup>2</sup>). Les images BAM correspondantes (exemple d'une image, Figure 2.1a), à pression de surface nulle, montrent de nombreux agrégats de quelques microns de diamètre (points lumineux). En revanche, nous avons pu observer que si la compression de la monocouche se fait après 1h30 d'attente, l'isotherme de compression est très différente (courbe noire, Figure 2.1). L'aire par monomère à laquelle la pression de surface devient non nulle est enregistrée à 17 Å<sup>2</sup> et la pression de collapse est de 23 mN/m. Cette isotherme de compression ne montre aucune transition de phase, et l'aire moyenne par monomère déterminée par extrapolation de la courbe en phase condensée est de 14 Å<sup>2</sup>. Dans les deux cas, le PB a été déposé à une aire initiale de 19.5 Å<sup>2</sup>/monomère. Les images BAM obtenues à pression de surface nulle comme l'exemple de la Figure 2.1b, sont également très différentes de celles enregistrées après les 10 min d'attente nécessaires à l'évaporation du chloroforme. Elles ne montrent plus aucun agrégat et l'on distingue une

coexistence de phases entre une phase peu dense de type « gaz 2D » et une phase condensée. A pression de surface non nulle, une monocouche homogène est observée, comme l'illustre l'image de la Figure 2.1c enregistrée à 10 mN/m. Enfin un collapse généralisé est détecté à partir d'une pression de surface de 23 mN/m (Figure 2.1d).

Ce temps d'attente a été assimilé à un temps de relaxation nécessaire pour éliminer les agrégats initialement formés en solution et ainsi former une monocouche de Langmuir. D'autres solvants apolaires et volatils que le chloroforme ont été testés, comme le dichlorométhane et le cyclohexane, de manière à trouver un meilleur solvant et s'affranchir de cette étape supposée de relaxation. Cependant aucun protocole de solubilisation du PB n'a permis d'obtenir une monocouche homogène juste après son dépôt.

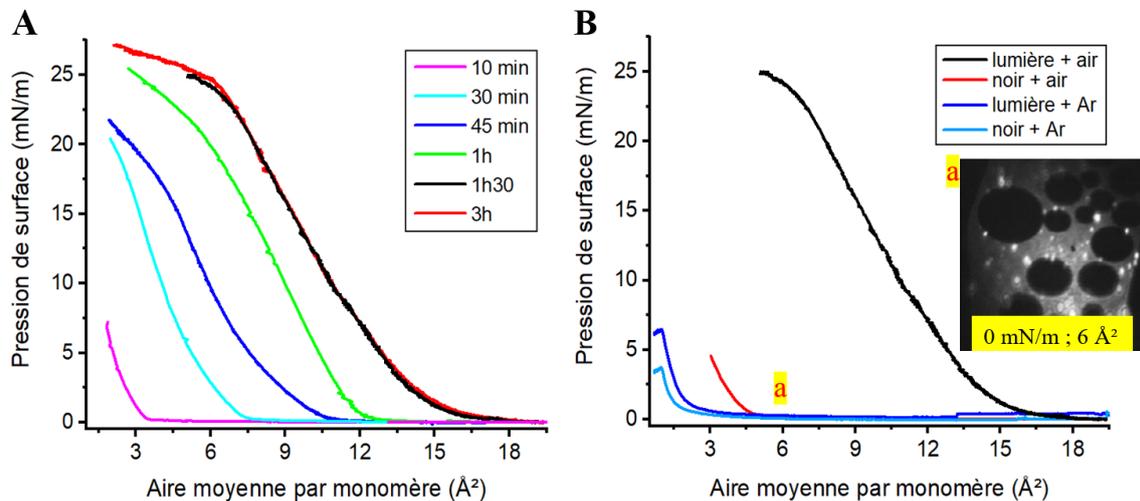


**Figure 2.1 :** Pression de surface en fonction de l'aire moyenne par monomère pour une monocouche de PB à l'interface eau-air comprimée 10 min après dépôt (courbe rouge) et après 1h30 (courbe noire) ainsi que les images BAM de  $600 \mu\text{m} \times 600 \mu\text{m}$  correspondantes.

La Figure 2.2A montre que les isothermes de compression enregistrées lorsque le temps d'attente après l'épandage de la monocouche varie entre 10 min et 1h30 se décalent progressivement vers les grandes aires moyennes par monomère au fur et à mesure que le temps de repos augmente. Une isotherme reproductible est obtenue pour des temps supérieurs à 1h30 comme le montre la courbe enregistrée après 3h d'attente (Figure 2.2A). De plus, nous avons constaté que les isothermes obtenues aux temps intermédiaires n'étaient pas reproductibles alors qu'elles le sont au-delà d'1h30 d'attente ; il nous a semblé que les variations observées d'une expérience à l'autre étaient liées à des facteurs environnementaux tels que l'ensoleillement ou la température du laboratoire.

Afin de comprendre ce phénomène, les effets de l'oxygène par rapport à une atmosphère inerte ainsi que de la lumière par rapport à l'obscurité, ont été testés. En effet, de nombreuses publications traitant de films de PB d'épaisseur micrométrique et de compositions variables (de 100% à 7% de 1,2-PB) rapportent un phénomène de dégradation en surface suite à l'exposition à une source d'UV en présence d'oxygène, appelé phénomène de photo-oxydation [64-69].

De manière à confirmer ou infirmer le rôle éventuel de ce phénomène de dégradation de surface dans les variations du comportement thermodynamique de la monocouche, des isothermes de compression ont été réalisées sous air et sous atmosphère d'argon, en présence ou non de lumière. Toutes les isothermes ont été enregistrées après une attente systématique d'1h30 à pression de surface nulle. Il est apparu que les isothermes obtenues sous atmosphère d'argon, avec ou sans lumière (Figure 2.2B), sont similaires à l'isotherme enregistrée après 10 min d'attente dans l'environnement habituel du laboratoire (air et lumière, isotherme rouge de la Figure 2.1). Ainsi, dans ces deux cas, la pression de surface ne croît qu'à des aires moyennes par monomère très petites et n'atteint que quelques mN/m. Il en est de même pour une isotherme de compression réalisée dans l'obscurité en présence d'air. Dans ce dernier cas, les images BAM enregistrées à pression nulle présentent quelques agrégats piégés dans la phase condensée en coexistence avec la phase gaz (Figure 2.2Ba).



**Figure 2.2 :** Pression de surface en fonction de l'aire moyenne par monomère pour une monocouche de PB à l'interface eau-air (A) Monocouche comprimée après différents temps d'attente. (B) Monocouche comprimée 1h30 après le dépôt du film à l'interface eau-air sous différentes conditions environnementales : air et lumière de la pièce (courbe noire) ; air et obscurité (courbe rouge) ; atmosphère d'argon et lumière (courbe bleu foncé) ; atmosphère d'argon et obscurité (courbe bleu clair) - avec une image BAM de  $600 \mu\text{m} \times 600 \mu\text{m}$  obtenue sous air et dans l'obscurité.

En conclusion, la présence simultanée d'air et de lumière pendant une durée suffisante après épandage du polymère permet d'obtenir une monocouche homogène et une isotherme reproductible.

Ces deux éléments, conditionnant la formation de la monocouche, semblent indiquer un phénomène d'oxydation. Cependant, les publications traitant de monocouches de PB en film de Langmuir ne mentionnent pas de temps de relaxation, ni un éventuel impact des conditions environnementales.

Ainsi, Hitrik et al. ont étudié des monocouches de PB (1,2-addition >85%) en enregistrant l'isotherme après 20 min d'attente permettant l'évaporation du chloroforme. Ils ont constaté que l'isotherme est stable sur un cycle de compression-décompression. L'aire moyenne par unité de répétition relevée par extrapolation de la phase condensée de l'isotherme est de  $31 \text{ \AA}^2$ . Les auteurs associent la relativement faible valeur de la pression de collapse (18,5 mN/m) au caractère totalement hydrophobe du PB qui induit une faible barrière de potentiel pour la formation de multicouches [53]. Les différences observées par rapport à l'isotherme mesurée dans notre cas (aire par monomère en phase condensée et pression de collapse) ne peuvent être expliquées compte-tenu des informations limitées dans ces travaux concernant la masse molaire du PB et les conditions environnementales.

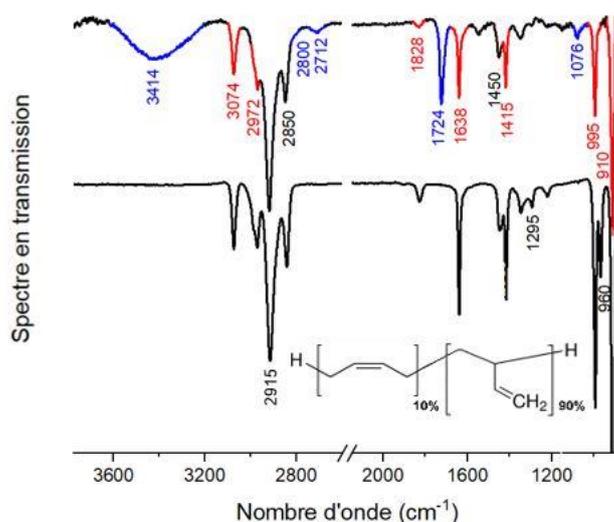
Christie et al. ont étudié des oligomères de 1,2-PB terminés par des sels d'ammonium quaternaire (triméthyle alkyle ammonium) avec un nombre d'unités butadiène variant de 3 à 15. Seuls les composés d'une masse molaire supérieure à 600g/mol forment des films de Langmuir. Dans cette étude, aucun effet de l'atmosphère n'est mentionné [70]. C'est également le cas pour les travaux de Matmour et al. concernant un copolymère triblocs en étoile (PB<sub>200</sub>-b-PEO<sub>76</sub>)<sub>3</sub> (76% de 1,2-PB) [54]. A notre connaissance, aucune autre étude de films de Langmuir à base de polybutadiène n'a été rapportée dans la littérature.

Après avoir identifié les facteurs permettant d'obtenir une monocouche homogène, les effets combinés de la lumière et de l'oxygène sur les propriétés thermodynamiques de la monocouche de PB ont été caractérisés par spectroscopies FTIR et SFG.

## I.2. Mise en évidence d'éventuelles modifications chimiques du PB par spectroscopies FTIR et SFG

De manière à déceler d'éventuels changements de la structure chimique, des monocouches de Langmuir de PB ont été comparées au produit brut par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en mode transmission.

Le dépôt du film de PB à la surface de l'eau est réalisé comme précédemment à une aire de  $19,5 \text{ \AA}^2$  /monomère. Après 1h30 d'attente dans l'environnement habituel du laboratoire (en présence d'air et à la lumière du jour), le film est comprimé jusqu'à  $10 \text{ mN/m}$  pour atteindre une phase condensée homogène. Enfin la monocouche maintenue à cette pression est transférée horizontalement sur une lame de fluorine en utilisant la méthode de Langmuir-Schaefer (cf. Partie Expérimentale III) L'opération est répétée plusieurs fois de manière à collecter une centaine de monocouches sur la lame afin d'enregistrer un spectre infrarouge avec un rapport signal/bruit correct. Le produit brut est quant à lui simplement étalé en couche mince sur une autre lame de fluorine. Les spectres obtenus pour les deux lames de fluorine analysées en FTIR en transmission sont comparés sur la Figure 2.3.



**Figure 2.3 :** Spectres FTIR en mode transmission obtenus pour une multicouche de PB transférée par la méthode de Langmuir-Schaefer à  $10 \text{ mN/m}$  (spectre du haut) et pour du PB brut étalé en couche mince (spectre du bas), sur des lames de fluorine. Les spectres ont été décalés verticalement et certaines bandes caractéristiques du spectre de la multicouche ont été mises en couleur pour plus de clarté.

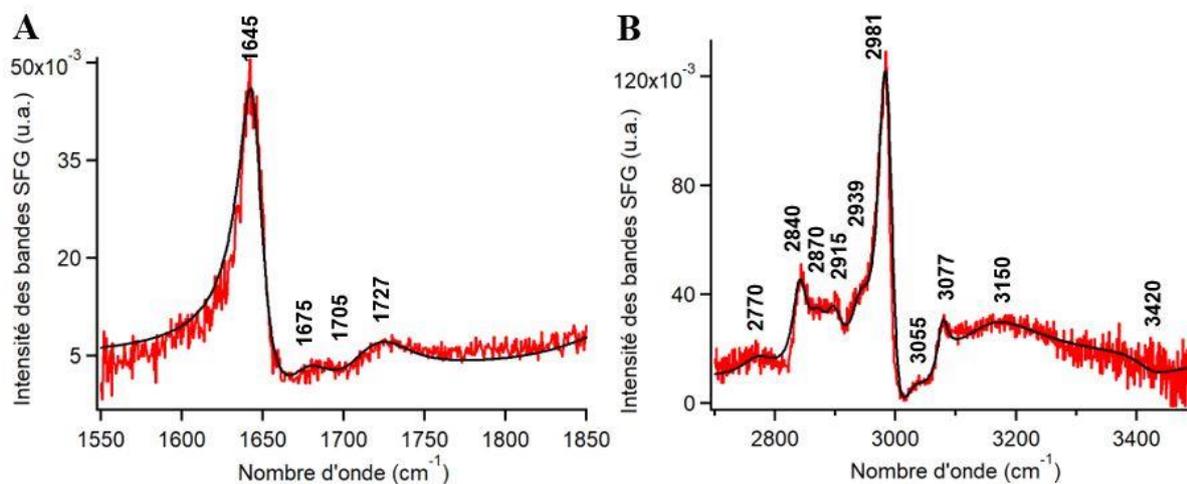
Comme attendu, dans les deux cas, les bandes caractéristiques des liaisons  $\text{CH}_2$  de la chaîne linéaire du PB sont présentes à  $2915 \text{ cm}^{-1}$  et  $2850 \text{ cm}^{-1}$  (élongations respectivement asymétriques et symétriques) et à  $1450 \text{ cm}^{-1}$  (déformation dans le plan). Les bandes attribuées

aux vinyliques 1,2 (en rouge) sont également visibles à  $3074\text{ cm}^{-1}$  ( $=\text{C-H}$  élongation asymétrique), à  $1828\text{ cm}^{-1}$  (harmonique de déformation des C-H vinyliques) [66], à  $1638\text{ cm}^{-1}$  (C=C élongation asymétrique), à  $1415\text{ cm}^{-1}$  ( $=\text{C-H}$  déformation dans le plan) et à  $995$  et  $910\text{ cm}^{-1}$  ( $=\text{C-H}$  déformation hors du plan) [64, 66]. Cependant, la Figure 2.3 met aussi en évidence l'apparition d'une bande intense à  $1724\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre de la multicouche transférée. Cette bande n'est pas présente sur le spectre du produit brut. Elle correspond à l'élongation des liaisons C=O et résulte vraisemblablement de produits d'oxydation du PB (bandes indiquées en bleu), comme cela est mis en évidence dans de nombreuses publications traitant de films de PB d'épaisseur variant de la dizaine à plusieurs centaines de microns, irradiés dans le proche UV ( $\lambda > 300\text{ nm}$ ) [65, 66, 71]. En raison du grand nombre de produits d'oxydation appartenant à cette région spectrale et compte tenu de la largeur de cette bande, l'identification des composés carbonylés formés est néanmoins difficile. Cependant, la présence d'un épaulement à  $2800\text{ cm}^{-1}$  et d'une bande à  $2712\text{ cm}^{-1}$  attribuées aux élongations asymétriques de fonctions aldéhyde confirme la formation de cette espèce carbonylée. De plus, on peut noter l'apparition d'une large bande dans la région des hydroxyles. Bien que la présence d'eau résiduelle au sein de la multicouche ne soit pas exclue, l'intensité de la bande et sa largeur indiquent la formation d'espèces hydroxyle. La bande de vibration à  $1076\text{ cm}^{-1}$  associée à des liaisons éther (C-O-C) est également observable sur la Figure 2.3. Enfin, le produit brut contenant 10% de fonction 1,4-addition, il n'est pas surprenant d'observer les bandes caractéristiques des  $=\text{C-H}$  en configuration *trans* à  $1295\text{ cm}^{-1}$  et  $960\text{ cm}^{-1}$  (respectivement les déformations dans et hors du plan). En revanche il est important de noter la disparition de ces bandes infrarouge dans le spectre de la multicouche.

De manière à vérifier que l'oxydation du PB a bien eu lieu à la surface de l'eau et d'écartier la possibilité d'une oxydation *ex situ* après le transfert sur lame de fluorine, des expériences de spectroscopie par génération de fréquence somme (SFG) ont été réalisées in-situ à l'interface eau-air (cf. Partie Expérimentale V.2).

Les spectres SFG de la Figure 2.4 sont obtenus en polarisation SSP (SFG S ; vis S ; IR P) sur une monocouche maintenue à une pression de surface constante de  $10\text{ mN/m}$ . Il est à noter que malheureusement, le suivi SFG au cours du temps d'attente d'1h30 après épandage du polymère ne peut pas être effectué pour caractériser l'évolution des modifications chimiques du PB. En effet, il n'est pas possible de réaliser les mesures à pression de surface nulle car les domaines de phase condensée coexistant avec la phase gaz sont repoussés hors du faisceau par convection. Les expériences ont donc été réalisées à  $10\text{ mN/m}$  ce qui correspond à la pression

de transfert utilisée pour les analyses FTIR et un temps d'attente d'1h30 avant compression a été respecté systématiquement. Les spectres des Figures 2.4A et 2.4B ont été mesurés respectivement dans la région C=C/C=O ( $1550-1850\text{ cm}^{-1}$ ) et dans la région C-H/O-H ( $2700-3500\text{ cm}^{-1}$ ).



**Figure 2.4** : Spectres SFG mesurés *in-situ* en polarisation SSP pour une monocouche de PB ayant reposé 1h30 avant compression jusqu'à  $10\text{ mN/m}$ . Les mesures, effectuées sous asservissement en pression de surface à  $10\text{ mN/m}$ , sont réalisées dans les gammes infra-rouge de  $1550$  à  $1850\text{ cm}^{-1}$  (A) et de  $2700$  à  $3500\text{ cm}^{-1}$  (B). Les courbes noires sont des ajustements réalisés à partir d'un modèle Lorentzien.

Comme sur les spectres FTIR des multicouches ou du produit brut (Figure 2.3), les bandes infrarouge associées aux groupements vinyle sont facilement repérables et leur fréquence peut être déterminée précisément grâce à un ajustement Lorentzien. Dans la première gamme de fréquences (Figure 2.4A), la bande intense à  $1645\text{ cm}^{-1}$  correspond à la bande de vibration des liaisons C=C, comme observé sur les spectres FTIR (Figure 2.3). La zone des carbonyles présente en revanche trois bandes larges et peu intenses ajustées par le modèle Lorentzien (Tableau 2.1). Deux d'entre elles sont facilement observables à  $1675$  et  $1727\text{ cm}^{-1}$  tandis qu'une troisième à  $1705\text{ cm}^{-1}$  est dissimulée en raison de la largeur de la bande à  $1727\text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes C=O indiquent donc une oxydation du PB à l'interface eau-air et leur attribution sera décrite dans la suite après une étude de l'état de l'art des différents produits d'oxydation pouvant se former. Dans la gamme de fréquences de vibration des liaisons C-H (Figure 2.4B), deux bandes centrées à  $3077\text{ cm}^{-1}$  et  $2981\text{ cm}^{-1}$ , résultant respectivement de l'élongation asymétrique et symétrique des méthylènes des fonctions vinyle sont observables, comme rapporté dans d'autres études SFG comme celle de Fang et al. réalisée sur une résine de polybutadiène modifié

par des fonctions époxy ou celle de Kliewer et al. concernant de l'acroléine (un aldéhyde acrylique) [72, 73]. La faible bande détectée à  $3050\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux liaisons C–H des fonctions vinyle [73]. Les bandes à  $2840$  et  $2915\text{ cm}^{-1}$  sont associées respectivement aux élongations asymétrique et symétrique des méthylènes de la chaîne de polymère. La bande à  $2896\text{ cm}^{-1}$  correspond aux C-H placés en position allyle de la double liaison [74]. Enfin les bandes à  $2870$  et  $2939\text{ cm}^{-1}$  indiquent l'apparition de groupements méthyle non présents dans la formule chimique du polymère. Une faible bande à  $2770\text{ cm}^{-1}$  attribuée à l'élongation symétrique des C-H de fonctions aldéhyde, comme observée en FTIR, confirme la présence de produits carbonylés résultant d'une oxydation du PB à l'interface eau-air. Le récapitulatif des différentes bandes de vibration observées sur les spectres SFG et leurs attributions respectives sont présentés dans le Tableau 2.1.

Région CH/OH		Région CH/OH	
Nombre d'onde / Largeur de bande ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution	Nombre d'onde / Largeur de bande ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution
1645 / 18	C=C	2770 / 70	C-H aldéhyde
1675 / 30	C=O	2840 / 30	CH <sub>2</sub> s
1705 / 40	C=O	2870 / 40	CH <sub>3</sub> s
1727 / 50	C=O	2896 / 30	CH
		2915 / 30	CH <sub>2</sub> as
		2939 / 40	CH <sub>3</sub> as
		2981 / 38	=CH <sub>2</sub> s
		2995 / 38	=CH <sub>2</sub> s (autre environnement)
		3050 / 40	=C-H
		3077 / 20	=CH <sub>2</sub> as
		3150 / 180	OH
		3420 / 80	POOH

**Tableau 2.1** : Tableau des fréquences de vibration (*s* = élongation symétrique, *as* = élongation asymétrique) détectées sur les spectres SFG réalisés pour des monocouches de Langmuir de PB dans les gammes infrarouge de  $1550$  à  $1850\text{ cm}^{-1}$  et de  $2700$  à  $3500\text{ cm}^{-1}$ .





Compte tenu de la complexité des mécanismes d'oxydation en jeu et de la limitation de l'instrumentation permettant l'analyse chimique de films d'épaisseur nanométrique, il est difficile de décrire précisément les différents produits d'oxydation formés au sein de la monocouche de Langmuir de PB. Cependant en considérant les résultats des différentes études mentionnées, nous avons pu interpréter davantage les spectres obtenus par spectroscopies FTIR et SFG (Figures 2.3 et 2.4). Les trois bandes carbonyle détectées en SFG peuvent être attribuées à différents produits d'oxydation (Figure 2.4A). Ainsi, la bande à  $1675\text{ cm}^{-1}$  pourrait indiquer la présence de cétones insaturées formées sur des motifs 1,4-addition. L'épaule à  $1705\text{ cm}^{-1}$  peut être attribué à des acides carboxyliques et des aldéhydes insaturés portés par les motifs 1,4-addition, ainsi que des cétones insaturées formées sur des motifs 1,2-addition. Enfin la bande à  $1727\text{ cm}^{-1}$  peut être reliée aux différentes espèces saturées telles que des aldéhydes, des cétones et des acides carboxyliques des deux motifs [64-66, 71]. Par ailleurs, la présence d'une bande large à  $3414\text{ cm}^{-1}$  associée aux groupements hydroxyle, visible sur le spectre FTIR de la multicouche et son absence dans celui du PB brut (Figure 2.3), atteste également du phénomène d'oxydation par la présence de produits intermédiaires tels que les hydroperoxydes (R-O-OH) [71]. D'autre part, une conversion des motifs 1,4-addition en produits d'oxydation, supérieure à celle des motifs 1,2-addition a été observée dans différentes études menées sur la cinétique d'oxydation. Elles rapportent que le 1,4-PB possède un taux d'oxydation cinq fois plus important que le 1,2-PB [66, 75]. Cette photosensibilité accrue du 1,4-PB a également été mise en évidence sur le spectre FTIR de la multicouche avec la conversion totale des 10% de motif 1,4-PB contenu dans le produit brut. La bande de vibration à  $1076\text{ cm}^{-1}$  associée à des liaisons éthers (C-O-C) est également observable sur le spectre FTIR de la multicouche (Figure 2.3). Cela indique que le phénomène d'oxydation implique la réticulation de quelques chaînes assez proches les unes des autres. Ces réactions s'opèrent donc de manière simultanée [64, 65]. Cependant, la méthode de spectroscopie SFG ne permettant pas de descendre sous des fréquences de vibration de  $1200\text{ cm}^{-1}$ , le suivi *in situ* de cette bande n'est pas possible.

Enfin, il est important de souligner que les bandes attribuées aux fonctions vinyle ( $3074$ ,  $1638$ ,  $1415$ ,  $995$  et  $910\text{ cm}^{-1}$ ), impliquées dans la réticulation du polymère envisagée, restent intenses, signifiant seulement une faible disparition de ces fonctions par le biais de réactions de réticulation ou encore par la formation de produits d'oxydation (cf. Figure 2.6). Cependant l'analyse quantitative du nombre de groupements oxydés n'est pas évidente en SFG du fait de l'influence de l'orientation des groupements chimiques par rapport à l'interface sur l'intensité mesurée (cf. Partie Expérimentale V.I). Néanmoins, nous pouvons établir une limite haute du taux d'oxydation à partir des spectres FTIR de la multicouche et du produit brut (Figure 2.3).

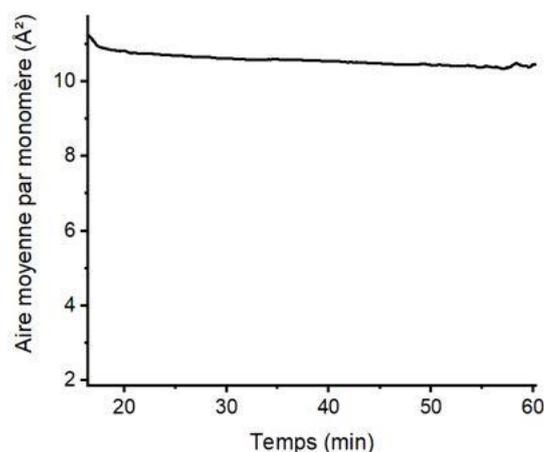
Si l'on compare les spectres FTIR du produit brut et de la multicouche, le rapport d'intensité de la bande C=C à  $1638\text{ cm}^{-1}$  sur la bande CH<sub>2</sub> à  $2915\text{ cm}^{-1}$  associée au squelette polymère décroît de 40% sur la multicouche par rapport au produit brut. La multicouche ayant pu subir une oxydation plus importante que le film à l'interface eau-air du fait du long processus de transfert des cent monocouches sur le substrat, nous pouvons donc estimer à 40% le taux maximum de conversion des fonctions vinyle en groupements oxydés au sein du film de Langmuir.

L'ensemble de ces observations en spectroscopie FTIR sur des monocouches transférées sur substrat solide et en SFG à l'interface eau-air coïncide avec l'hypothèse d'un phénomène radicalaire de photo-oxydation ayant lieu lors des 1h30 d'attente après épandage du PB à l'interface eau-air en présence de lumière et d'oxygène atmosphérique.

Des publications traitant de monocouches de Langmuir de PB ne font pas mention de phénomène d'oxydation [53, 54, 70]. Pourtant, cette sensibilité à la lumière est d'autant plus accrue que l'épaisseur du film est faible. En effet, la photo-oxydation est identifiée comme un phénomène surfacique [67, 71]. En étudiant des films d'épaisseur variant de  $5\text{ }\mu\text{m}$  à  $1\text{ mm}$ , Coquillat et al. ont pu mettre en évidence une épaisseur critique ( $L_c = 22 \pm 2\text{ }\mu\text{m}$ ) au-delà de laquelle un gradient d'oxydation apparaît en raison de la diffusion limitée de l'oxygène au travers du matériau.

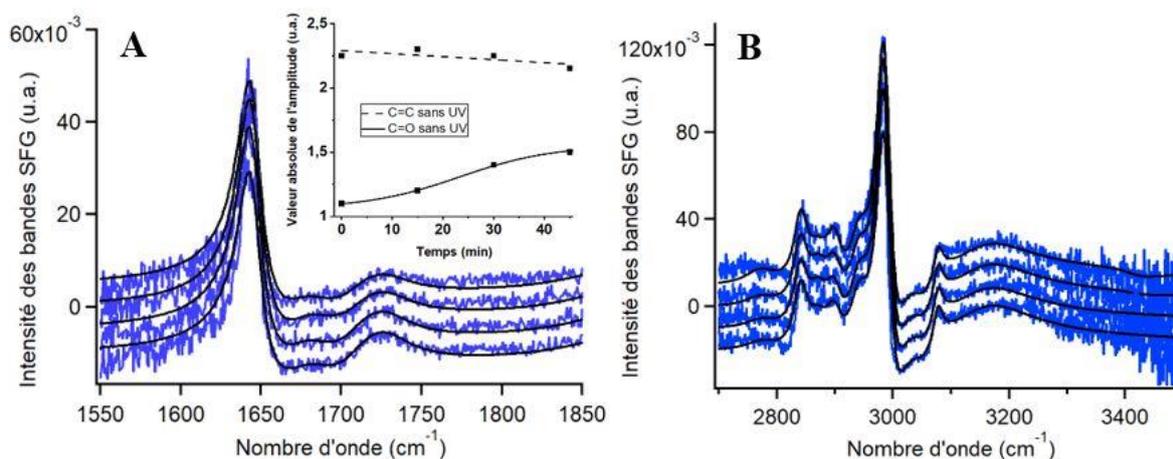
### **I.3. Stabilité de la monocouche de polybutadiène**

Nous avons vu dans la première partie de ce chapitre que les isothermes de PB étaient reproductibles si une durée d'attente minimale d'1h30 était respectée après l'épandage du polymère à pression nulle en présence d'air et de lumière. De manière à vérifier la stabilité de la monocouche dans sa phase condensée, une monocouche de PB a été comprimée jusqu'à une pression de surface de  $10\text{ mN/m}$  après 1h30 d'attente après dépôt. L'évolution de l'aire moyenne par monomère au cours de 45 min d'asservissement de la pression de surface à  $10\text{ mN/m}$  dans l'environnement habituel du laboratoire a été enregistrée (Figure 2.7). L'aire par monomère à  $10\text{ mN/m}$  étant constante, le film peut être considéré comme stable sur la durée de l'expérience.



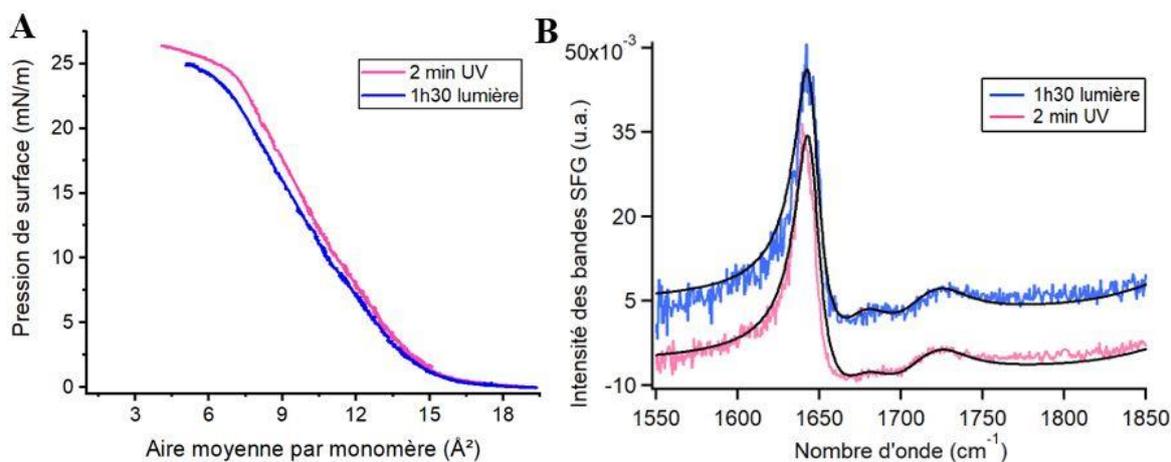
**Figure 2.7 :** Evolution de l'aire moyenne par monomère en fonction du temps, pour une monocouche de PB sous asservissement de pression à  $\Pi = 10$  mN/m.

En complément, différents spectres SFG ont été réalisés toutes les 15 min dans les deux mêmes régions spectrales que précédemment sur une monocouche de PB maintenue à une pression de surface de 10 mN/m pendant 45 min (hors temps d'acquisition des spectres de 10 min chacun) (Figures 2.8A and 2.8B). Aucun changement significatif des spectres SFG au cours du temps notamment concernant les bandes de vibration associées aux liaisons vinyle n'a été enregistré. Une légère augmentation de l'amplitude des bandes de vibration des liaisons C=O associées aux différents groupements carbonyles peut être cependant observée au cours du temps. La Figure dans l'encart de la Figure 2.8A représente l'évolution en fonction du temps de la valeur absolue des amplitudes de la bande C=C ( $1645\text{ cm}^{-1}$ ) et de la bande C=O la plus intense ( $1727\text{ cm}^{-1}$ ), déterminées par les ajustements Lorentziens. Bien que la bande à  $1727\text{ cm}^{-1}$  augmente légèrement avant de sembler se stabiliser au cours du temps, la variation de son amplitude reste faible. L'amplitude de la bande C=C ne varie quasiment pas pendant le temps considéré. De plus, l'invariance de la bande à  $3440\text{ cm}^{-1}$  associée aux vibrations des liaisons OH des groupements hydroperoxyde, semble indiquer uniquement une légère oxydation tout au long de l'expérience. Ces résultats de SFG confirment la stabilité de l'état d'oxydation de la monocouche. Ils sont en accord avec la stabilité de l'aire moyenne par monomère sous asservissement à 10 mN/m au cours du temps ainsi qu'avec la reproductibilité de l'isotherme de compression au-delà d'1h30 d'attente à pression de surface nulle.



**Figure 2.8** : Spectres SFG mesurés *in situ* en polarisation SSP pour une monocouche de PB ayant reposé 1h30 avant compression jusqu'à 10 mN/m. Les mesures, effectuées sous asservissement de la pression de surface à 10 mN/m, sont réalisées dans les gammes infra-rouge de 1550 à 1850  $\text{cm}^{-1}$  (A) et de 2700 à 3500  $\text{cm}^{-1}$  (B) ; Les spectres sont mesurés à 10 mN/m après différents temps : 0, 15, 30 et 45 min. Les courbes noires sont des ajustements réalisés à partir d'un modèle Lorentzien. Les spectres ont été décalés verticalement pour plus de clarté. **Encart de la Figure 2.8A** : Evolution de l'amplitude des bandes à 1645  $\text{cm}^{-1}$  (C=C) et à 1727  $\text{cm}^{-1}$  (C=O) en fonction du temps pendant 45 min.

Finalement, afin d'optimiser l'étape très chronophage de l'oxydation (1h30 d'attente) et sachant que ce phénomène est gouverné par la présence de lumière UV et d'oxygène, les effets d'une brève irradiation UV de la monocouche après l'épandage du polymère ont été étudiés. La durée d'irradiation à l'aide d'une lampe UV placée à 10 cm au-dessus de la surface de l'eau a été optimisée en testant des durées allant de quelques secondes à quelques minutes. Une irradiation de deux minutes a permis de former une monocouche dont l'isotherme de compression est similaire à celle réalisée après 1h30 d'attente (Figure 2.9A). Il est important de mentionner que cette durée doit être adaptée à l'aire de la cuve ( $\sim 4 \text{ s/cm}^2$ ). Nous avons ensuite vérifié par SFG que l'état d'oxydation des monocouches obtenues dans ces deux conditions est identique. Ainsi, la Figure 2.9B montre les spectres SFG mesurés à 10 mN/m pour des monocouches analogues à celles de la Figure 2.9A, après 1h30 d'attente (courbe bleue) ou deux minutes d'irradiation UV (courbe rouge) après épandage du film. Ces deux méthodes d'oxydation ne montrent aucune différence significative, qu'il s'agisse de propriétés thermodynamiques ou chimiques. Ainsi, une brève oxydation par une irradiation UV de deux minutes de la monocouche peut être utilisée à la place d'1h30 d'attente à la lumière de la pièce. Ce protocole a été adopté pour l'ensemble des expériences suivantes.



**Figure 2.9 :** (A) Pression de surface en fonction de l'aire moyenne par monomère pour une monocouche de PB à l'interface eau-air comprimée après 1h30 à la lumière de la pièce (rose) et après 2 min d'irradiation UV (bleu), dans les deux cas en présence d'air. (B) Spectres SFG mesurés in-situ en polarisation SSP pour une monocouche de PB à 10 mN/m après 1h30 d'attente à 0 mN/m (rose) et après 2 min d'irradiation UV (bleu) dans les gammes infrarouge de 1550 à 1850  $\text{cm}^{-1}$ .

En conclusion, il a été démontré qu'une monocouche de PB subit une oxydation naturelle en présence de lumière et d'oxygène. Ce phénomène permet de passer d'un PB hydrophobe formant des agrégats à l'interface eau-air à une monocouche amphiphile homogène. Une fois que la monocouche est oxydée de façon naturelle ou de manière équivalente avec une courte irradiation UV de deux minutes, son état d'oxydation n'évolue plus et ses propriétés thermodynamiques restent stables.

## II. RETICULATION D'UNE MONOCOUCHE DE PB A L'INTERFACE EAU-AIR

### II.1. Mesures thermodynamiques

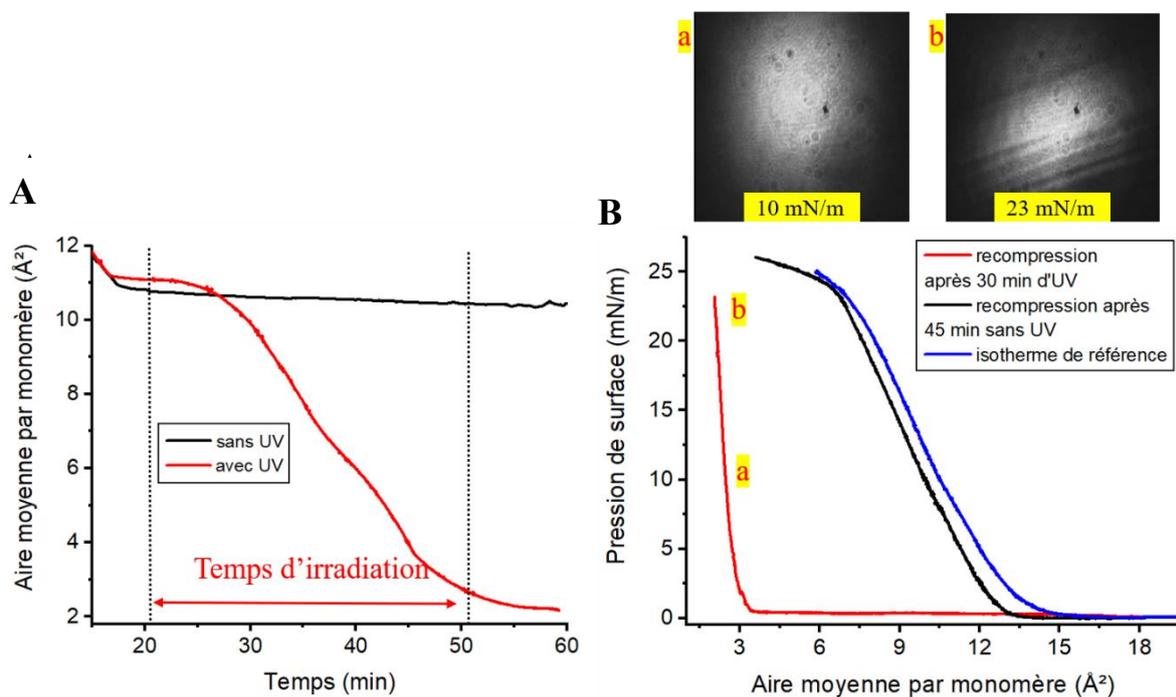
Cette partie traite de la formation d'un réseau de PB *in situ* à l'interface eau-air. La réticulation du PB s'opère par voie radicalaire induite par une irradiation UV en présence d'un photo-amorceur. Comme vu précédemment, la réticulation peut avoir lieu par conversion des liaisons C=C en liaisons simples C-C ou en ponts éther C-O-C [64]. Bien que principalement utilisé en tant qu'amorceur thermique, nous avons choisi l'azobisisobutyronitrile (AIBN) comme photo-amorceur en nous appuyant sur une étude de Matmour et al. concernant des monocouches de copolymère  $(\text{PB}_{200}\text{-b-PEO}_{76})_3$  réticulé sous UV en présence d'AIBN [54, 76]. Leur protocole, qui est simple et s'est montré efficace dans leurs travaux, a été appliqué. Il

consiste à déposer directement après l'épandage de la monocouche 20% en masse d'AIBN par rapport à la masse du polymère déposé. Pour cela, l'AIBN préalablement recristallisé est dissout dans du chloroforme puis un volume de solution adéquat est épandu à l'interface. D'autre part, il faut également noter que l'AIBN possède une large bande d'absorption UV centrée à 345 nm et couvrant certaines bandes d'émission de la lampe UV utilisée dans cette thèse (365 nm). Dans toute la suite, la réticulation se fait à l'aide d'une lampe UV positionnée 10 cm au-dessus de la monocouche.

La première étape permettant l'étude de la réticulation d'une monocouche de PB se fait par mesures thermodynamiques, en enregistrant l'évolution de l'aire moyenne par monomère en fonction du temps d'irradiation UV [2, 55]. De manière à favoriser la réticulation des chaînes de PB entre elles, la phase condensée est la plus appropriée. Pour cette raison, la monocouche est comprimée puis maintenue sous asservissement de pression de surface à 10 mN/m. Comme vu précédemment, la Figure 2.10A montre une monocouche stable en l'absence d'UV, puisque l'aire reste quasiment constante pendant près de 45 min (courbe noire). Cependant, lors d'une irradiation UV de 30 min, l'aire moyenne par monomère chute de manière drastique et se stabilise quelques minutes après l'arrêt de l'irradiation UV (courbe rouge). La diminution de près de 8 Å<sup>2</sup>/monomère enregistrée peut être assimilée à la contraction observée lors de la réticulation de matériaux 3D [77, 78]. Il est à noter que le temps d'irradiation a été optimisé lors de cette étude. Ainsi, aucune évolution supplémentaire de l'aire par unité de répétition n'est enregistrée pour des périodes d'irradiation UV plus longues entre 30 min et 60 min, indiquant un état final stable après 30 min d'irradiation UV.

Ces monocouches maintenues sous asservissement de pression à 10 mN/m pendant 45 min sans irradiation ou avec 30 min d'irradiation et 15 min sans UV, sont ensuite totalement expansées jusqu'à pression de surface nulle ( $A = 19,5 \text{ Å}^2$ ). Après 10 min d'attente, une nouvelle isotherme que l'on appellera isotherme de recompression est enregistrée. Cette expérience vise à caractériser les éventuels changements de l'isotherme liés à la réticulation du PB sous UV. Pour la monocouche non irradiée, l'isotherme de recompression (Figure 2.10B courbe noire) est très similaire à l'isotherme de référence (courbe bleue). En revanche, dans le cas de la monocouche irradiée 30 min, la courbe de recompression est largement décalée vers les faibles aires moyennes par monomère. Ce décalage est une conséquence directe de la forte décroissance de l'aire par monomère enregistrée lors de l'irradiation précédemment subie par la monocouche. La valeur d'aire moyenne par monomère relevée par extrapolation de la phase condensée sur cette isotherme de recompression est de seulement 2,8 Å<sup>2</sup>.

Cela semble indiquer une réorganisation significative de la monocouche ainsi qu'une probable augmentation de son épaisseur. Les variations de la structure verticale du film de PB avant et après irradiation UV de 30 min ont été étudiées chapitre 4 par réflectivité des neutrons. De plus, un changement significatif de la forme de l'isotherme est notable. La pente de la courbe en phase condensée est plus raide, indiquant une baisse de la compressibilité de la monocouche. En effet, la compressibilité à 10 mN/m définie par  $C = (-1/A)(dA/d\pi)$  (où A représente l'aire moyenne par monomère et  $\pi$  la pression de surface, cf. chapitre 1 I.4) diminue d'un facteur 2, de 31 m/N sans irradiation UV à 14 m/N avec irradiation UV.



**Figure 2.10 :** (A) Evolution de l'aire moyenne en fonction du temps, pour une monocouche de PB sous asservissement de pression de surface à  $\Pi = 10$  mN/m, sans UV (courbe noire) ou avec irradiation UV (courbe rouge). (B) Expansion des films de la figure A et recompression après 45 min à 10 mN/m, sans irradiation (courbe noire), et avec 30 min d'irradiation UV (courbe rouge) (avec les images BAM de  $600 \mu\text{m} \times 600 \mu\text{m}$  à deux pressions de surface pour la monocouche irradiée), l'isotherme de référence (courbe bleue) est également présentée à titre de référence.

Cette augmentation de la rigidité est aussi confirmée par les observations BAM. En effet, la monocouche de polymère initialement en mouvement à la surface de l'eau, même à pression de surface non nulle, devient statique après l'irradiation à 10 mN/m mais reste parfaitement homogène (image Figure 2.10Ba).

Il est important de souligner qu'il n'est pas exclu que l'augmentation significative de la rigidité du film après irradiation UV ne perturbe pas la mesure de pression de surface. De plus,

la forte variation d'aire indique très certainement une augmentation significative d'épaisseur pouvant elle aussi conduire à des valeurs de pression de surface erronées. Néanmoins les expériences ont été toujours réalisées dans les mêmes conditions.

Enfin, à plus haute pression de surface, les images BAM de la monocouche montrent un phénomène de flambage caractéristique d'une monocouche rigide (Figure 2.10Bb). Ce phénomène a été mis en évidence par exemple par Saint-Jalmes et al. pour des monocouches de phospholipides à l'interface air-formamide au-dessus d'un seuil de pression de surface [79]. Fontaine et al. ont également observé le flambage spontané de monocouches d'un copolymère diblocs chargé adsorbé à l'interface eau-air en raison des interactions entre les chaînes [80]. Ces changements thermodynamiques et morphologiques subis par la monocouche de PB après 30 min d'irradiation à 10 mN/m sont des signes de formation d'un réseau de PB à l'interface eau-air, dont la preuve sera apportée par la suite par spectroscopie SFG.

Ces résultats peuvent être comparés à ceux obtenus par Hitrik et al. pour une monocouche de Langmuir de PB 1,2-addition (> 85%) maintenue à 12 mN/m, au cours d'une heure d'irradiation UV. Ils ont observé une forte décroissance linéaire de l'aire moyenne par monomère attribuée à la réaction de réticulation. Cependant, l'aire ne se stabilise pas et au bout d'une heure d'irradiation, la pression chute à une valeur quasi nulle. Les auteurs indiquent qu'après l'irradiation, les barrières sont réouvertes et une nouvelle isotherme est enregistrée. Cependant cette dernière indique l'absence totale de film organique à la surface de l'eau. De plus les images correspondantes obtenues en BAM ou en AFM après transfert sur substrat solide montrent des structures tridimensionnelles.

Au cours de notre étude et de l'optimisation des paramètres d'irradiation (durée et distance lampe-monocouche) afin d'obtenir des résultats reproductibles, nous avons pu observer des phénomènes similaires à ceux rapportés par Hitrik et al. Ainsi, par exemple, des expériences préliminaires réalisées avec une distance lampe-monocouche de 2 cm (au lieu de 10 cm) ont montré la perte de l'asservissement continu de la pression de surface et la chute de celle-ci dès les premières minutes d'irradiation jusqu'à atteindre une pression nulle. L'isotherme de « recompression » obtenue après réouverture des barrières puis une nouvelle compression indiquait une absence totale de monocouche à la surface de l'eau. Les observations d'Hitrik et al. semblent donc indiquer que les paramètres d'irradiation tels que la puissance surfacique ainsi que la durée d'exposition ne soient pas optimaux et entraînent la détérioration du film [53].

Dans le cas de la réticulation du PB au sein d'une monocouche de copolymère en étoile ((PB<sub>200</sub>-b-PEO<sub>76</sub>)<sub>3</sub>) par irradiation UV en présence d'AIBN et sous asservissement de pression à 20 mN/m, Matmour et al. ont également constaté une forte contraction de la monocouche par

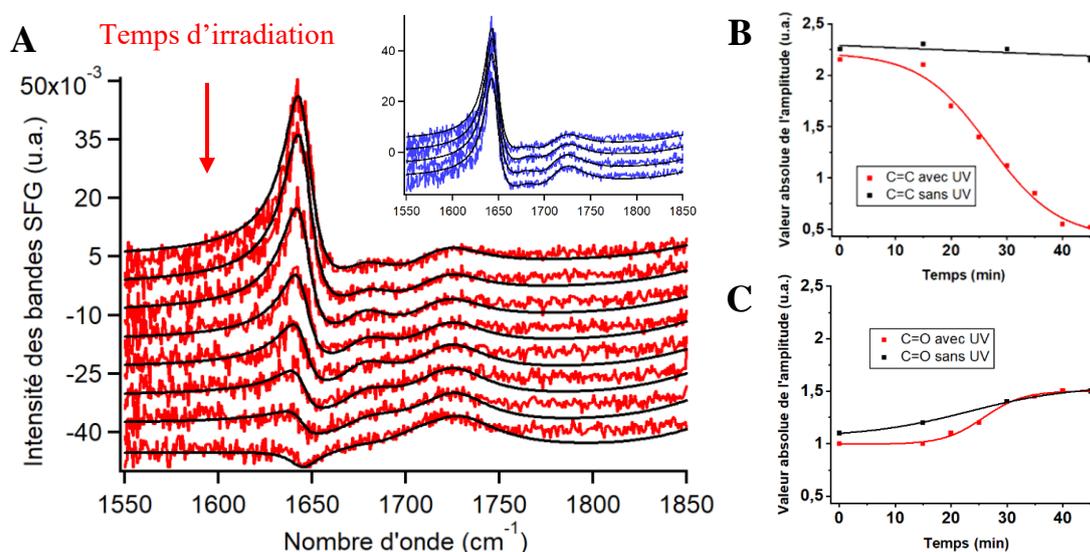
mesure de l'aire moyenne par molécule en fonction du temps. La recompression de la monocouche après 24 h de traitement UV à 25°C montre un grand décalage de l'isotherme vers les petites aires moléculaires ainsi qu'une forte diminution de la compressibilité du film [54]. Ces résultats sont donc cohérents avec ceux obtenus dans ce travail.

## II.2. Analyses par Spectroscopie SFG

La formation d'un réseau de polybutadiène se traduisant par la conversion des fonctions réticulables (vinyles) en liaisons C-C ou C-O-C, il est possible de réaliser le suivi *in situ* de ces réactions par spectroscopie SFG. Les régions C=C/C=O et C-H/OH permettent d'observer la présence de fonctions vinyle (liaisons C=C et =C-H) et de produits d'oxydation (liaisons C=O et O-H) ainsi que l'apparition de groupements CH<sub>3</sub> ou CH<sub>2</sub> au sein de la chaîne. Ces deux régions, déjà sondées après différents temps d'attente à 10 mN/m sans irradiation (Figure 2.8A et 2.8B), servent de référence et les spectres sont présentés pour rappel dans l'encart des Figures 2.11A et 2.12A. Des mesures de spectroscopie SFG sur deux monocouches de PB différentes, dans ces deux gammes de fréquence après différents temps d'irradiation sont présentées sur les Figures 2.11A et 2.12A. L'irradiation UV est stoppée pendant 10 min pour permettre l'acquisition de chaque spectre. Les interruptions répétées de l'irradiation UV ont pour conséquence de ralentir le processus précédemment observé. Une série de spectres préliminaires, ainsi que ceux présentés ici, ont montré qu'au cours des expériences de SFG, l'aire se stabilise après une irradiation de 45 min contre 30 min lorsque le procédé est continu (cf. Figure 2.10). Ce protocole expérimental a donc été utilisé.

L'évolution des spectres SFG d'une monocouche de PB dans la gamme IR de 1550–1850 cm<sup>-1</sup> au cours de l'irradiation UV est présentée Figure 2.11A. Les Figures 2.11B et 2.11C représentent respectivement l'évolution en fonction du temps de la valeur absolue des amplitudes de la bande C=C (1645 cm<sup>-1</sup>) et de la bande C=O la plus intense (1727 cm<sup>-1</sup>), déterminées par les ajustements Lorentzien dans les cas d'une monocouche irradiée et non irradiée. Au cours de l'irradiation de la monocouche, les spectres SFG et les ajustements montrent une forte diminution de l'amplitude de la bande C=C (1645 cm<sup>-1</sup>), jusqu'à sa disparition presque totale, tandis qu'en l'absence d'UV cette bande demeure quasiment inchangée (Figure 2.11B). En parallèle, les spectres SFG indiquent seulement une légère augmentation de la bande la plus intense associée aux carbonyles à 1727 cm<sup>-1</sup>. L'augmentation de l'amplitude de cette bande C=O restant faible et similaire avec ou sans irradiation, cela

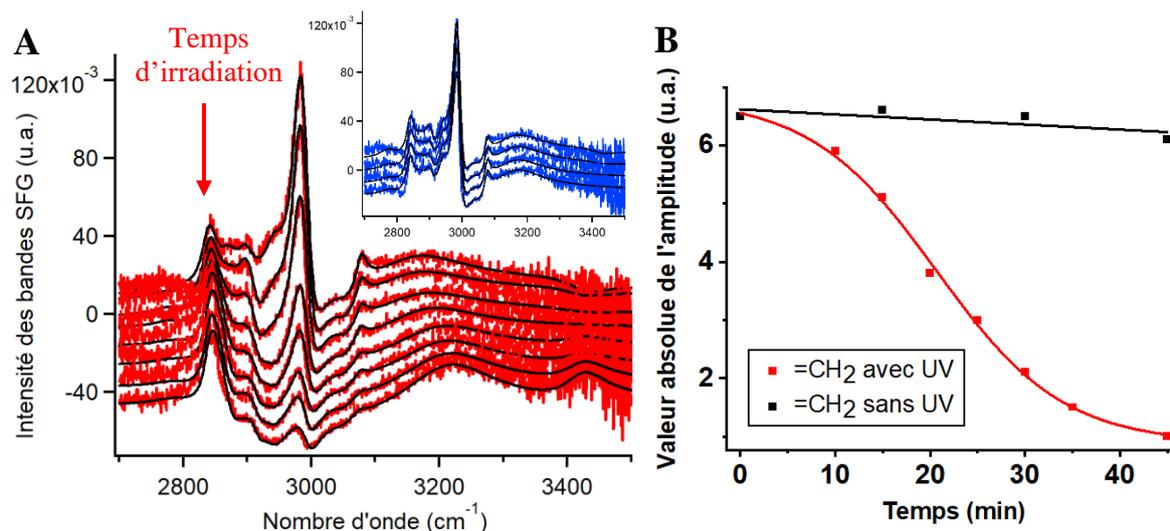
indique que l'oxydation de la monocouche en présence d'UV n'est pas significative et ne constitue pas le phénomène prépondérant (Figure 2.11C).



**Figure 2.11** : (A) Spectres SFG d'une monocouche de PB ( $\Pi=10$  mN/m) enregistrés entre 1550-1850  $\text{cm}^{-1}$  à la surface de l'eau en polarisation SSP, après différents temps d'irradiation UV (0, 10, 15, 20, 25, 30, 35 et 45 min) (courbes rouges) et sans irradiation (0, 15, 30 et 45 min) (courbes bleues dans l'encart). Les courbes sont ajustées avec un modèle Lorentzien. Evolution de l'amplitude de la bande (B) à 1645  $\text{cm}^{-1}$  (C=C) et (C) à 1727  $\text{cm}^{-1}$  (C=O) en fonction du temps pour une monocouche irradiée pendant 45 min (courbe rouge) et pour une monocouche non-irradiée (courbe noire).

La gamme infrarouge de 2700-3500  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la région C-H/O-H a également été étudiée. La Figure 2.12A montre l'évolution des spectres SFG réalisés sur une monocouche de PB à 10 mN/m pour les mêmes temps d'irradiation UV que ceux de l'expérience menée dans la région des bandes C=C/C=O.

L'irradiation UV mène à une diminution progressive des bandes de vibration des liaisons  $=\text{CH}_2$  en mode élongation symétrique (2981  $\text{cm}^{-1}$ ) et asymétrique (3077  $\text{cm}^{-1}$ ). Pour évaluer plus précisément cette diminution, la valeur absolue de l'amplitude de la bande à 2981  $\text{cm}^{-1}$  (la plus intense) a été tracée en fonction du temps (Figure 2.12B) pour une monocouche irradiée et non irradiée. Sous irradiation, la courbe suit la même cinétique de diminution que la bande C=C vue précédemment, alors qu'en l'absence d'irradiation l'amplitude de la bande est stable au cours du temps. Le comportement de ces deux bandes atteste de la conversion des fonctions vinyle en liaisons réticulées [54, 64, 71].



**Figure 2.12 :** (A) Spectres SFG d'une monocouche de PB ( $\Pi=10$  mN/m) enregistrés entre 2700-3500  $\text{cm}^{-1}$  à la surface de l'eau en polarisation SSP, après différents temps d'irradiation UV (0, 10, 15, 20, 25, 30, 35 et 45 min) (courbes rouges) et sans irradiation (0, 15, 30 et 45 min) (courbes bleues dans l'encart). Les courbes sont ajustées avec un modèle Lorentzien. (B) Evolution de l'amplitude de la bande à 2981  $\text{cm}^{-1}$  ( $=\text{CH}_2$ ) en fonction du temps pour une monocouche irradiée pendant 45 min (courbe rouge) ou non irradiée (courbe noire).

Ces résultats confirment la réticulation *in situ* du PB à l'interface eau-air, sous irradiation UV. Il est intéressant de mentionner que la disparition des bandes associées aux vinyles s'effectue avec la même cinétique que la décroissance puis la stabilisation de l'aire moyenne par monomère. Il faut cependant noter que la disparition de ces bandes n'implique pas nécessairement l'absence de fonctions C=C résiduelles. En effet, étant donné que la spectroscopie SFG est sensible à l'orientation des groupements chimiques et pas seulement à leur nombre, une diminution de l'amplitude du signal peut résulter d'une réorientation des groupements. Néanmoins, en tenant compte de la contraction de la monocouche d'un facteur quatre mise en évidence, associée à une augmentation significative de la rigidité de la monocouche, un fort taux de conversion des fonctions vinyle n'est pas surprenant.

De plus, la légère augmentation de la bande à 3420  $\text{cm}^{-1}$  (associée aux liaisons O-H des hydroperoxydes) ainsi que la légère diminution de la bande de vibration des liaisons C-H (2896  $\text{cm}^{-1}$ ) portant les groupements vinyle (Figure 2.12A) sont les preuves d'une faible augmentation de l'oxydation sous UV. Ces variations sont cohérentes avec la faible augmentation de l'amplitude des bandes associées aux carbonyles (1675, 1705 et 1727  $\text{cm}^{-1}$ ) observée précédemment mais néanmoins semblable à celle obtenue sans irradiation UV (Figure 2.11C). Ainsi, l'oxydation en présence de rayonnement UV étant faible, la forte décroissance des bandes C=C (1645  $\text{cm}^{-1}$ ) et  $=\text{CH}_2$  (2981  $\text{cm}^{-1}$ ) observée est vraisemblablement associée à une

réticulation du PB par le biais de liaisons carbone simples (Figure 2.6) plutôt que par la formation de nouveaux ponts éther.

La réticulation et l'oxydation sont donc deux phénomènes radicalaires se produisant simultanément et contribuant à la formation d'un réseau de PB [64, 65, 71, 81].

Par ailleurs, il est à noter que les spectres SFG enregistrés au-delà de 45 min d'irradiation UV montrent un phénomène de dégradation du PB avec la disparition des bandes de vibration des liaisons méthylène (principaux constituant des chaînes de PB). Cette dégradation du polymère lors d'une exposition prolongée au rayonnement UV pourrait être à l'origine de la « disparition » du film rapportée par Hitrik et al et montre la difficulté de contrôler les paramètres de formation du réseau de PB à l'interface eau-air [53].

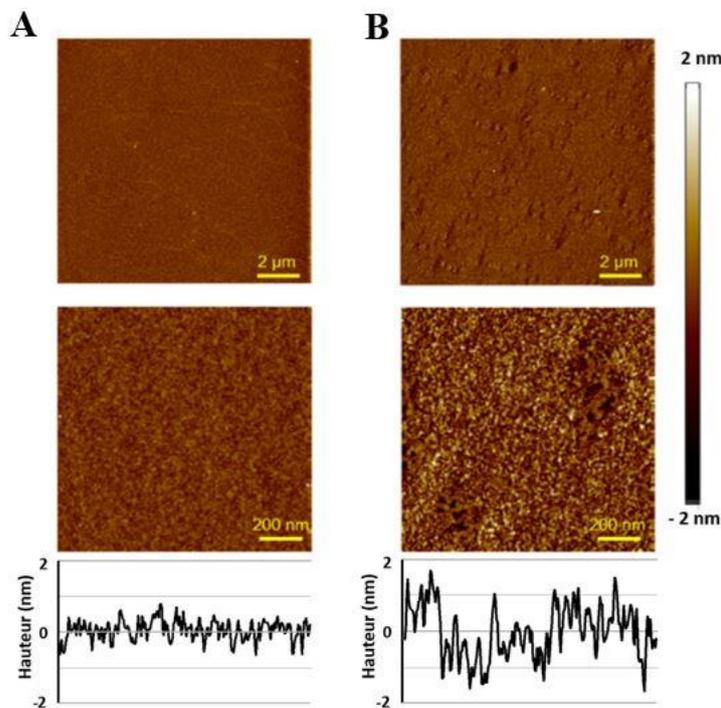
Ces résultats de SFG ajoutés aux observations précédentes telles que la contraction de la monocouche et l'augmentation de la rigidité mettent en évidence la formation d'un réseau de polybutadiène à l'interface eau-air lors d'une exposition à un rayonnement UV pendant 30 min. La méthode des films de Langmuir permet donc de synthétiser un réseau de PB en 2D, pouvant être transféré sur un substrat solide.

### **II.3. Caractérisation de la topographie des monocouches de PB réticulées et non réticulées**

Afin de caractériser plus en détail cette importante contraction de la monocouche après 30 min d'irradiation UV, la morphologie de cette monocouche a été étudiée par microscopie à force atomique (AFM). Deux monocouches de PB, l'une irradiée *in situ* pendant 30 min, l'autre non, ont été transférées après 45 min à 10 mN/m sur des wafers de silicium oxydés (Si/SiO<sub>2</sub>).

Deux méthodes de transfert, permettant toutes deux d'étudier l'interface film-air de la monocouche de Langmuir, ont été utilisées pour caractériser la monocouche de PB avant et après irradiation. Il s'agit de la méthode de Langmuir-Blodgett et de la méthode de Langmuir Schaefer inverse (LSi) moins classique et souvent utilisée lorsque les monocouches sont trop rigides pour être transférées par la technique LB (cf. Partie Expérimentale III). La méthode LSi consiste préalablement à placer horizontalement le substrat hydrophile dans la sous-phase, juste au-dessous de l'interface). Après épandage et compression de la monocouche, la sous-phase est aspirée de part et d'autre des barrières jusqu'à ce que le niveau d'eau permette le dépôt du film sur le substrat. Les films irradiés *in situ* ou non ont donc été transférés à 10 mN/m par ces deux méthodes. Cependant, nous avons observé qu'après irradiation, le film est trop rigide pour

permettre son transfert selon la méthode de Langmuir-Blodgett. Ce changement macroscopique atteste une fois de plus de l'apparition d'un réseau formé sur de grandes distances empêchant l'extraction du film par un transfert vertical [82]. Par suite, afin de comparer la morphologie des monocouches réticulées ou non, seuls les films obtenus par la méthode LSi ont été caractérisés par AFM (cf. Partie Expérimentale VII.1). Les images AFM ont été réalisées à deux échelles différentes,  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  et  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ . La monocouche de référence présente une surface homogène et lisse (Figure 2.13A). Une rugosité quadratique moyenne ( $R_q$ ) de  $0,3 \pm 0,1\ \text{nm}$  peut être déterminée d'après les images de  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ . En revanche, dans le cas d'une monocouche ayant subi une irradiation UV de 30 min, la surface est nettement moins lisse. L'image de  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  présente un aspect granuleux (Figure 2.13B) et la rugosité quadratique moyenne augmente d'un facteur 3 ( $R_q=0,6 \pm 0,1\ \text{nm}$ ).



**Figure 2.13** : Images AFM de  $10 \times 10\ \mu\text{m}^2$  et  $1 \times 1\ \mu\text{m}^2$  obtenues pour une monocouche de PB transférée à  $10\ \text{mN/m}$  par la méthode de Langmuir-Schaefer inverse en l'absence (A) ou après 30 min d'irradiation UV *in situ* (B).

Ces observations peuvent être comparées à d'autres études des changements de morphologie de monocouches après réticulation *in situ* par UV. En effet, El Haitami et al. ont mis en évidence une surface très homogène et de faible rugosité dans le cas d'une monocouche de polydiméthylsiloxane (PDMS) terminé par des fonctions méthacrylate, transférée par la méthode LB après 24 h à  $8\ \text{mN/m}$ . Pour une monocouche analogue ayant subi 24 h d'irradiation UV, la réticulation du PDMS se traduit par l'apparition de filaments d'une hauteur moyenne de

7 Å, répartis de manière homogène [55]. Un autre exemple de changement morphologique a été rapporté par l'équipe d'Hitrik et al. en comparant deux monocouches de PB, l'une irradiée *in situ*, l'autre non, et transférées à 10 mN/m par la méthode LB. La monocouche de référence (sans irradiation) montre des inhomogénéités filandreuses alors que les auteurs observent des structures sphériques deux fois plus hautes après irradiation [53].

Dans notre cas, il est important de souligner que la morphologie de la monocouche irradiée est homogène bien que légèrement plus rugueuse. Ceci tend à confirmer un bon contrôle de la réticulation et la formation d'un réseau homogène. En revanche, la réticulation du PB au sein d'un copolymère à bloc en étoile ne permet pas de former un réseau homogène comme l'ont constaté Matmour et al. [54]. Les images AFM réalisées sur une monocouche d'un copolymère à bloc ((PB<sub>200</sub>-b-PEO<sub>76</sub>)<sub>3</sub>) transférée par la méthode LB sur des substrats de mica, montrent la formation de domaines lors de l'irradiation UV. Les domaines grossissent avec l'augmentation du temps d'exposition, sans jamais s'interconnecter, conduisant à un film inhomogène même après 24 h d'irradiation. Ces discontinuités proviennent de la conformation en étoile du copolymère dont le PEO aux extrémités des branches n'est pas réticulé. Les auteurs expliquent cette morphologie inhomogène par la nature radicalaire de la réticulation sous UV s'initiant à différents endroits de la monocouche puis se propageant par la croissance des points de nucléation [54].

L'augmentation de la rugosité de la monocouche de PB irradiée est en cohérence avec sa forte contraction observée *in-situ* à 10 mN/m. Ceci laisse présager également une forte variation de l'épaisseur de la monocouche ce qui a fait l'objet d'une étude par réflectivité des neutrons présentée au Chapitre 4.

Le mouillage de l'eau sur une surface offrant des indications sur la nature chimique de cette surface ainsi que sur sa topographie, les monocouches préalablement étudiées par AFM ont été caractérisées par mesures d'angle de contact en mode dynamique (cf. Partie Expérimentale VII.2). Les angles d'avancée ( $\theta_a$ ) et de reculée ( $\theta_r$ ) de gouttes d'eau sur une monocouche donnée sont mesurés pour au minimum huit gouttes déposées sur au moins trois échantillons identiques. La monocouche de référence, non irradiée, est transférée à 10 mN/m grâce aux deux méthodes de transfert tandis que la monocouche irradiée a seulement pu être analysée après transfert de LSi. Les valeurs des angles  $\theta_a$  et  $\theta_r$  sont indiquées dans le Tableau 2.2. Des angles d'avancée d'environ 67° ont été mesurés pour une monocouche non irradiée. L'interface caractérisée après transfert étant la même pour les deux méthodes, il n'est pas étonnant d'obtenir les mêmes valeurs de mouillabilité. Les valeurs de l'angle d'avancée indiquant une surface légèrement hydrophile demeurent inchangées après irradiation, compte tenu des incertitudes sur les

mesures. Ces résultats sont en accord avec les études précédentes ayant mis en lumière un phénomène d'oxydation des monocouches de PB étudiées, stable même lors de l'irradiation UV. L'angle de reculée est également identique sur tous les types d'échantillons, dans la gamme 18-22°C. L'absence de variation de l'hystérésis de l'angle de contact après réticulation ( $\Delta\theta \sim 46^\circ$ ) est cohérente avec la variation de rugosité modérée mise en évidence en AFM et observée à des échelles sub-micrométriques.

	Avant UV		Après UV
	LSi	LB	LSi
$\theta_a$ (°)	$68 \pm 4$	$66 \pm 4$	$64 \pm 3$
$\theta_r$ (°)	$21 \pm 3$	$24 \pm 2$	$18 \pm 3$

**Tableau 2.2** : Valeurs des angles d'avancée et de reculée de l'eau sur des monocouches de PB transférées par les méthodes Langmuir-Schaefer inverse (LSi) ou Langmuir-Blodgett (LB) à 10 mN/m, après 30 min d'irradiation in situ ou non.

L'équipe d'Hitrik a mesuré sur des substrats de silicium un angle de contact statique de  $74^\circ$  pour une monocouche et de  $78 \pm 2^\circ$  pour une bicouche de 1,2-PB transférée par la méthode LB. L'écart avec les résultats du Tableau 2.2 peut provenir d'une différence d'état d'oxydation du PB. Par ailleurs, aucune mesure de mouillabilité n'a été réalisée après irradiation.

Les valeurs des angles de contact dans ce travail peuvent être aussi comparées à celles obtenues sur des surfaces de PB obtenues par d'autres méthodes que les films de Langmuir. Ainsi, la mouillabilité de films de différents dérivés de polybutadiène a été mesurée par Lee et al. [83]. Des solutions dans le méthanol contenant 10% en masse de PB ont été étalées sur des lames de verre avant un séchage à l'air puis à  $60^\circ\text{C}$  dans une étuve sous vide. Les films minces de PB enregistrent après dépôt successif de gouttes d'eau puis 10 min d'attente des valeurs d'angle d'avancée supérieures à  $90^\circ$  pour tous les dérivés de PB. Le 1,2-PB, déterminé comme le plus hydrophobe, enregistre même une valeur de  $104^\circ$  [83].

### III. CONCLUSION

En conclusion, il a été montré dans un premier temps que sous l'effet de la lumière naturelle et de l'oxygène, le PB s'oxyde à l'interface eau-air. L'oxydation du polybutadiène a fait l'objet

de nombreuses études ayant permis de démontrer une dégradation hétérogène sur des échantillons de plusieurs dizaines de micromètres d'épaisseur. Ce phénomène surfacique, se produisant en présence d'un rayonnement UV et d'oxygène, est nécessaire à l'obtention d'un film de Langmuir de PB. En effet, les chaînes subissent une faible oxydation les rendant amphiphiles. La photo-oxydation est un processus radicalaire faisant intervenir des espèces instables se décomposant en différents sous-produits. Ces divers produits ont pu être identifiés en croisant les résultats obtenus par spectroscopie SFG avec ceux décrits dans différentes publications portant sur l'étude de la photo-oxydation de films de PB d'épaisseur micrométrique. Il a été démontré que l'oxydation, bien qu'importante lors de l'épandage du film et entraînant la consommation, au maximum de 40% des fonctions vinyle, se stabilise ensuite pour donner une monocouche stable au cours du temps.

Dans un second temps, l'irradiation UV pendant 30 min en présence d'air de la monocouche en phase condensée (à 10 mN/m) a conduit à la formation d'un réseau bidimensionnel de PB. Une forte contraction de la monocouche d'un facteur 4 au cours du temps d'irradiation, a été mise en évidence. La baisse de la compressibilité d'un facteur 2 mesurée sur l'isotherme de la monocouche irradiée est également le signe d'un changement structural important cohérent avec la formation d'un réseau. L'imagerie AFM a montré une modification homogène de la topographie avec une augmentation de la rugosité. Les observations *in situ* de la monocouche au BAM ont mis en évidence un film homogène à pression non nulle aussi bien avant qu'après 30 min d'irradiation UV. Cependant dans le cas d'une monocouche irradiée, une forte augmentation de la rigidité est notable, conduisant à son flambage à pression élevée (23 mN/m). La forte rigidité de ce film se traduit également par l'impossibilité de le transférer verticalement par la méthode LB. Enfin mais surtout, un processus de réticulation photo-radicalaire a été identifié grâce à des mesures de spectroscopie SFG ayant montré la disparition des bandes caractéristiques des fonctions vinyle traduisant la formation majoritaire de liaisons carbone simples ainsi que de quelques liaisons éther. L'optimisation des conditions de réticulation a donc permis d'obtenir un réseau 2D homogène fortement réticulé, ce qui constitue un matériau stable et le plus fin possible pouvant être utilisé comme revêtement.

# **CHAPITRE 3 : STRUCTURE DE MONOCOUCHE DE LANGMUIR MIXTES D'ACETATE DE CELLULOSE ET DE POLYBUTADIENE**

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude de propriétés de mélange de l'acétate de cellulose (CA) et du polybutadiène (PB) à l'interface eau-air. Dans un premier temps, la caractérisation des propriétés thermodynamiques et de la morphologie de monocouches de Langmuir de CA et des mélanges CA/PB sera réalisée par des isothermes de compression et des observations au microscope à l'angle de Brewster (BAM). Cette étude n'abordera pas la caractérisation de la monocouche de Langmuir de PB puisque celle-ci a fait l'objet du chapitre précédent. Dans un second temps, la structure verticale des monocouches pures de CA et PB, ainsi que celle de différents films mixtes CA/PB, sera étudiée par réflectivité des neutrons à l'interface eau-air.

## **I. PROPRIETES THERMODYNAMIQUES ET MORPHOLOGIE DE MONOCOUCHE DE LANGMUIR DE CA ET DE CA/PB**

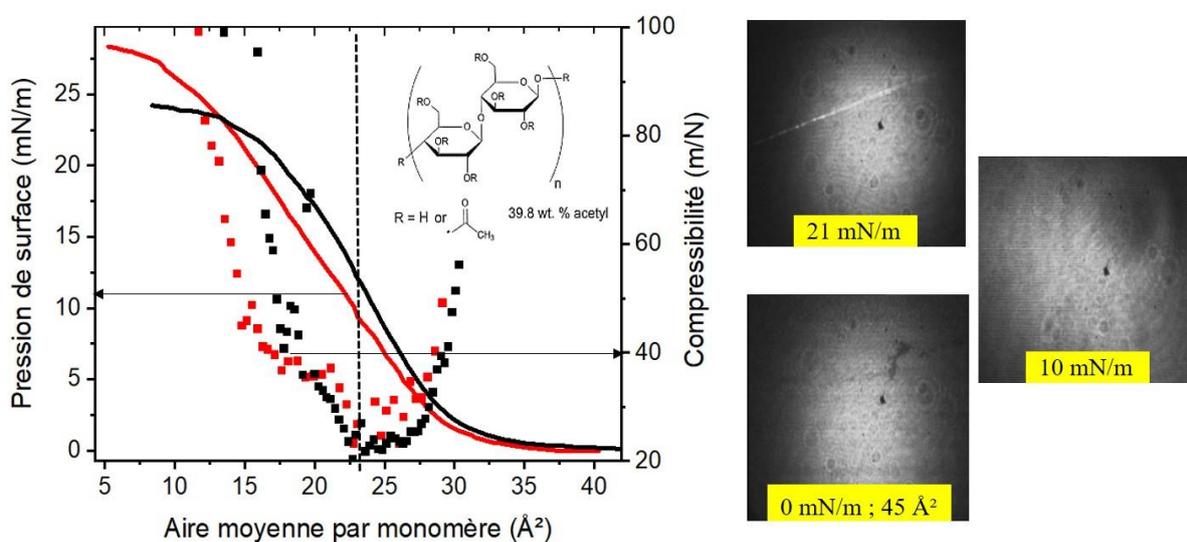
### **I.1. Monocouche de Langmuir de CA**

L'acétate de cellulose (CA) utilisée ici, de masse molaire 30 000 g/mol, est composée de 39,8% (en masse) de groupements acétate et de 60,2% de groupements hydroxyle (structure chimique, Figure 3.1). La substitution de groupements hydroxyle hydrophiles par des acétates induit un caractère amphiphile à la macromolécule, indispensable à l'obtention d'un film de Langmuir. Elle permet également la solubilisation du polymère dans des solvants organiques tels que le chloroforme.

La solution de CA, à une concentration de  $1,4 \cdot 10^{-3}$  mol/L, est préparée dans un mélange de solvants chloroforme/éthanol en proportion 9/1 en volume. L'utilisation d'un mélange de solvants pour dissoudre le CA est inspirée d'une étude de Cohen-Atiya et al sur le même polymère montrant que l'introduction d'une faible quantité de solvant polaire contribue au bon étalement de la monocouche [84]. Nous avons en effet observé que les isothermes de compression des monocouches de CA ainsi obtenues sont décalées de quelques  $\text{Å}^2$  vers les grandes aires moyennes par monomère par rapport à celles obtenues à partir de solutions de CA dissout uniquement dans du chloroforme. Notons aussi que l'introduction d'acétone à la place

de l'éthanol (en proportion volumique 9/1 ou 8/2 avec du chloroforme) donne les mêmes résultats.

La Figure 3.1 illustre deux isothermes de compression de la monocouche de CA réalisées dans les mêmes conditions. Nous constatons que celles-ci ne sont pas reproductibles, les écarts correspondent aux différences extrêmes observées. La mesure des deux courbes à faible pression de surface est assez similaire. Ainsi l'aire moyenne par monomère relevée lorsque la pression de surface devient non nulle est d'environ  $35 \text{ \AA}^2$  pour les deux courbes. Ensuite, l'allure des deux isothermes varie et l'écart devient conséquent au-delà de quelques mN/m. Nous avons constaté que la lame de Wilhelmy du capteur de pression s'incline en raison de la forte rigidité de la monocouche de CA confirmée par les observations en BAM que nous décrirons dans le paragraphe suivant. Ainsi, la mesure de la pression de surface est erronée. Ces difficultés de mesure et l'obtention d'isothermes chaotiques ont été décrites par Cohen-Atiya et al. et Hittmeier et al. [84, 85]. Néanmoins, l'aire moyenne par monomère obtenue par extrapolation de la courbe dans sa phase condensée coïncide dans les deux cas avec une aire moyenne d'environ  $30 \text{ \AA}^2$ . Enfin, la pression de collapse est enregistrée dans la gamme 21 - 25 mN/m en raison des incertitudes de mesure de la pression de surface dès quelques mN/m.



**Figure 3.1** : A gauche : Pression de surface et compressibilité en fonction de l'aire moyenne par monomère pour deux monocouches de CA à l'interface eau-air (les flèches indiquent la correspondance des courbes aux grandeurs mesurées et le trait vertical en pointillé indique l'aire moyenne par monomère en dessous de laquelle les valeurs de compressibilité ne sont plus pertinentes). A droite : les images BAM de  $600 \mu\text{m} \times 600 \mu\text{m}$  obtenues lors de la compression d'une monocouche de CA.

La Figure 3.1 présente les compressibilités (équation 1.1, cf. chapitre 1 I.4.) calculées à partir des deux isothermes de compression en fonction de l'aire moyenne par monomère. En partant d'une aire moyenne par monomère de  $35 \text{ \AA}^2$ , la compressibilité décroît quasi-linéairement lorsqu'on comprime le film. Puis dans la fourchette d'aire de  $27$  à  $23 \text{ \AA}^2$  par monomère (autour de  $\pi = 10 \text{ mN/m}$ ), elle se stabilise entre  $22$  et  $25 \text{ m/N}$ . Cet ordre de grandeur est dans la gamme des compressibilités mesurées pour des phases de type liquide expansé dans les films de Langmuir de surfactants à longues chaînes hydrocarbonées [86]. De  $23 \text{ \AA}^2$  par monomère jusqu'au collapse, la compressibilité augmente alors que le film est en phase condensée d'après les images BAM décrites dans le paragraphe suivant ; de plus les deux courbes enregistrées diffèrent. Ces variations non physiques sont liées à la difficulté de mesure de la pression de surface.

En parallèle de la compression, des observations par BAM de la monocouche pure de CA ont été réalisées (Figure 3.1). A pression de surface nulle et des aires moyennes par monomère proches de  $45 \text{ \AA}^2$ , une coexistence de phases présentant de larges domaines condensés (plus lumineux) séparés par du « gaz 2D » (moins lumineux) est observée. A pression de surface non nulle, la monocouche est homogène mais peu mobile à la surface de l'eau. Ce comportement confirme la forte rigidité de la monocouche de CA et explique la difficulté à réaliser des mesures de pression de surface fiables. Au voisinage de  $21 \text{ mN/m}$ , les images BAM montrent l'apparition de domaines très lumineux, parallèles à la barrière de compression traduisant le collapse de la monocouche.

Dans la littérature, les isothermes de compression de différents films cellulosiques ont montré des variations significatives selon la nature du substituant du groupement hydroxyle. Tout d'abord, Cohen-Atiya et al. ont mesuré via des isothermes de compression une aire moyenne par monomère en phase condensée de  $52 \text{ \AA}^2$  à une température de  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  pour une molécule de CA comparable à celle étudiée dans ce travail qui, rappelons-le, occupe une aire moyenne par motif d'environ  $30 \text{ \AA}^2$  en phase condensée à  $20^\circ\text{C}$  [84]. Nous avons vérifié par des mesures d'isothermes de compression que les différences importantes observées ne sont pas liées à l'utilisation par les auteurs d'une solution de CA à base d'un mélange chloroforme/acétone 8/2 en volume (chloroforme/éthanol 9/1 en volume dans notre cas). Hittmeier et al. ont quant à eux déterminé une aire moyenne par monomère de  $37 \text{ \AA}^2$  pour l'acétate de cellulose composée à 42% de groupements acétate (similaire à celle étudiée dans cette thèse) dont la masse molaire n'est pas précisée, soit une valeur plus proche de celle obtenue dans ce travail. De plus, ce film de Langmuir enregistre une compressibilité autour de  $19 \text{ m/N}$  dans la phase condensée, voisine de celle obtenue pour la monocouche de CA étudiée.

Comme mentionné précédemment, les deux équipes indiquent des isothermes de compression chaotiques en raison de l'inclinaison de la lame de Wilhelmy lors de la compression attribuée à la forte rigidité de la monocouche. Concernant les valeurs d'aire moyenne par monomère mesurées en phase condensée, Kasai et al. ont estimé que l'aire moyenne occupée par un cycle pyranose de cellulose arrangé parallèlement à la surface de l'eau est comprise entre 45 et 55 Å<sup>2</sup>, en revanche pour un cycle arrangé perpendiculairement par rapport à la surface de l'eau l'aire moyenne varie de 20 à 25 Å<sup>2</sup> [87]. L'acétate de cellulose étant plus volumineuse que la cellulose, les valeurs d'aire moyenne par unité de répétition obtenues dans ce travail montrent que le cycle cellulosique n'est pas complètement plan à la surface de l'eau. La compressibilité typique d'une phase de type liquide expansé pourrait être ainsi liée au redressement progressif du cycle cellulosique au cours de la compression.

D'autres dérivés cellulosiques ont été étudiés en film de Langmuir. Backus et al. ont enregistré des valeurs d'aire moyenne par monomère en phase condensée de 48 Å<sup>2</sup> pour de l'acéto-butyrate de cellulose (CAB) composée de 77% de groupements butyrate, 6% d'acétate et 17% d'hydroxyle [88]. Les auteurs ont également conclu à un arrangement incliné des cycles cellulosiques en phase condensée. Enfin, pour des éthers de cellulose à longues chaînes hydrocarbonées (C<sub>18</sub>), Kasai et al. ont montré que l'aire moyenne par monomère en phase condensée est de 33, 55 et 62 Å<sup>2</sup> selon que le nombre de fonctions hydroxyle substituées par motif cellulosique est respectivement de un, deux ou trois [87]. En s'appuyant sur des mesures d'épaisseur par AFM et réflectivité des rayons X de la monocouche transférée par la méthode de Langmuir-Blodgett sur substrat solide, les auteurs en déduisent que les motifs cellulosiques sont orientés à plat lorsqu'il y a 3 chaînes hydrocarbonées par motif et quasiment verticaux avec la cellulose contenant une ou deux chaînes par motif. Cette étude montre que la substitution de groupements hydroxyle par de longues chaînes hydrophobes introduit des interactions de Van der Waals entre les différents groupements hydrophobes au détriment de liaisons hydrogène entre motifs cellulosiques et contribue à stabiliser une conformation de cycles à plat sur l'eau [87]. Ainsi, une stratégie pour obtenir des dérivés cellulosiques dans une conformation planaire est le greffage de longues chaînes alkyle.

## **I.2. Films mixtes CA/PB**

Après l'étude des monocouches pures des deux polymères, l'étape clé de l'élaboration de réseaux interpénétrés de polymères est de connaître le degré d'affinité des deux polymères et

donc leurs propriétés de mélange à l'interface eau-air. En effet, la miscibilité de deux polymères à l'interface eau-air peut varier en fonction de plusieurs paramètres physico-chimiques tels que la fraction molaire et la pression de surface [17, 19]. Ainsi des isothermes de compression et des observations par BAM ont été réalisées pour des films mixtes CA/PB de différentes fractions molaires en CA,  $x_{CA}$ . Pour chaque mélange, la fraction volumique ( $\phi_{CA}$ ) est précisée en vue des expériences de réflectivité des neutrons pour lesquelles les fractions volumiques sont plus pertinentes. Compte-tenu de la fiabilité moindre des mesures de pression de surface lors de la compression de la monocouche de CA, ces mêmes mesures concernant les mélanges CA/PB seront à considérer avec précaution notamment aux pressions de surface élevées et pour les mélanges riches en CA.

La première étape consiste à comparer les isothermes des monocouches pures des deux polymères avec celles des mélanges de différentes fractions molaires. Les isothermes de compression des mélanges CA/PB de fractions molaires en CA  $x_{CA}=0,1$ ,  $x_{CA}=0,3$ ,  $x_{CA}=0,5$  et  $x_{CA}=0,8$  (correspondant respectivement aux fractions volumiques en CA  $\phi_{CA}=0,2$ ,  $\phi_{CA}=0,5$ ,  $\phi_{CA}=0,7$  et  $\phi_{CA}=0,9$ ) sont présentées sur la Figure 3.2A, ainsi que les isothermes du PB et du CA. Comme dans le cas de la monocouche de PB pure, les différents films mixtes ont subi une irradiation UV de 2 min, indispensable à l'obtention d'une isotherme stable et reproductible indépendamment des conditions environnementales. On remarque que la forme des isothermes des films mixtes CA/PB à haute pression de surface est impactée par la rigidité du CA, particulièrement pour les fractions molaires 0,8 et 0,5 mais dans une moindre mesure aussi pour la fraction molaire 0,3. Par conséquent la pression de surface n'est pas correctement mesurée. Pour cette raison, les courbes n'ont été exploitées qu'à faible pression de surface et il a été malheureusement impossible de comparer les pressions de collapse des différents films mixtes.

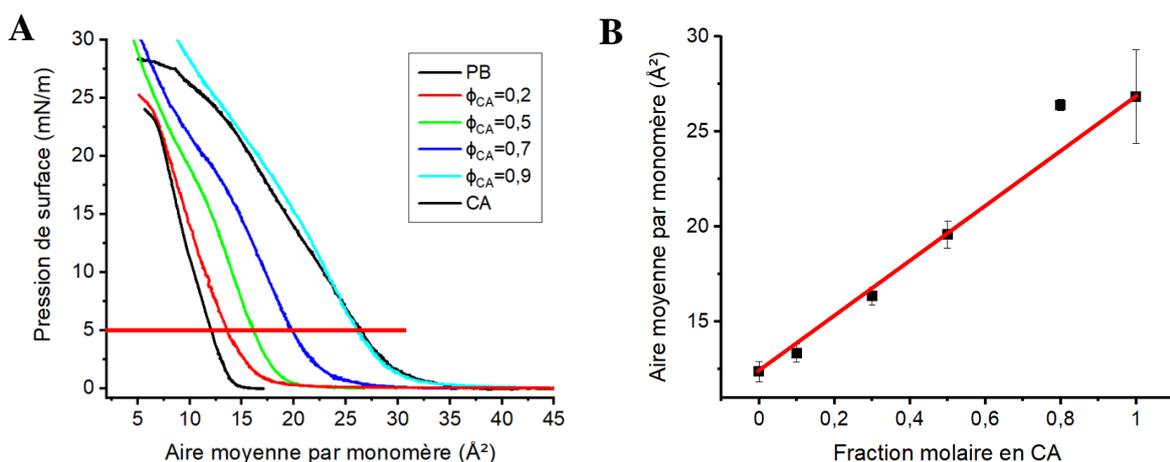
La Figure 3.2B montre l'évolution de l'aire moyenne par monomère relevée sur les isothermes à 5 mN/m en fonction de la fraction molaire en CA. Cette courbe peut nous renseigner sur la nature du mélange d'après la loi d'additivité donnée par la relation :

$$A_{CA/PB} = x_{CA}A_{CA} + x_{PB}A_{PB}$$

A une pression de surface donnée,  $A_{CA/PB}$  correspond à l'aire moyenne par monomère mesurée pour un mélange donné, alors que  $A_{CA}$  et  $A_{PB}$  sont celles relevées respectivement sur les isothermes de CA et de PB. Les fractions molaires des deux composés sont reliées par la relation  $x_{CA} + x_{PB} = 1$ . La loi d'additivité peut être visualisée comme la droite reliant les valeurs  $A_{CA}$  et  $A_{PB}$  à une pression de surface donnée (Figure 3.2B). Dans le cas où les points expérimentaux sont situés sur la droite, il existe deux interprétations possibles. La première, suggérant un mélange idéal, est accompagnée de pressions de collapse variant continuellement avec

la fraction molaire entre celles des deux polymères purs. La seconde hypothèse est celle d'une séparation de phases totale, se traduisant par la présence de deux pressions de collapse sur les isothermes des films mixtes dont les valeurs correspondent à celles des deux polymères purs. La déviation des points expérimentaux par rapport à cette droite d'additivité signifie que le mélange n'est ni idéal, ni composé de deux phases constituées par chacun des composés. Ainsi, si les points expérimentaux sont situés sous la droite d'additivité, les deux constituants sont miscibles et exercent l'un sur l'autre des interactions attractives. La cohésion est alors plus importante dans le cas de molécules différentes que de molécules de même nature. Ce mélange possède une seule pression de collapse variant avec la fraction molaire. En revanche, si les points sont situés au-dessus de la droite d'additivité, les constituants sont miscibles mais exercent des interactions répulsives l'un sur l'autre : une séparation de phases partielle est observée. Le film est alors constitué de deux phases constituées chacune d'un mélange des deux espèces. Dans ce cas, il y a deux pressions de collapse, une pour chaque phase, variant avec la fraction molaire entre celles des deux polymères purs [41].

En plus de la loi d'additivité et des pressions de collapse, le calcul des énergies de Gibbs d'excès  $\Delta G_E$  peut compléter l'analyse thermodynamique des propriétés du mélange. Elle est définie comme la différence entre l'énergie de Gibbs du mélange réel et celle du mélange idéal et son signe renseigne sur la nature des interactions entre les composés. Compte-tenu des incertitudes de mesure de la pression de surface, il ne nous a pas semblé pertinent d'exploiter ce paramètre dont les valeurs fluctuent généralement beaucoup même pour des systèmes dont les mesures sont reproductibles.

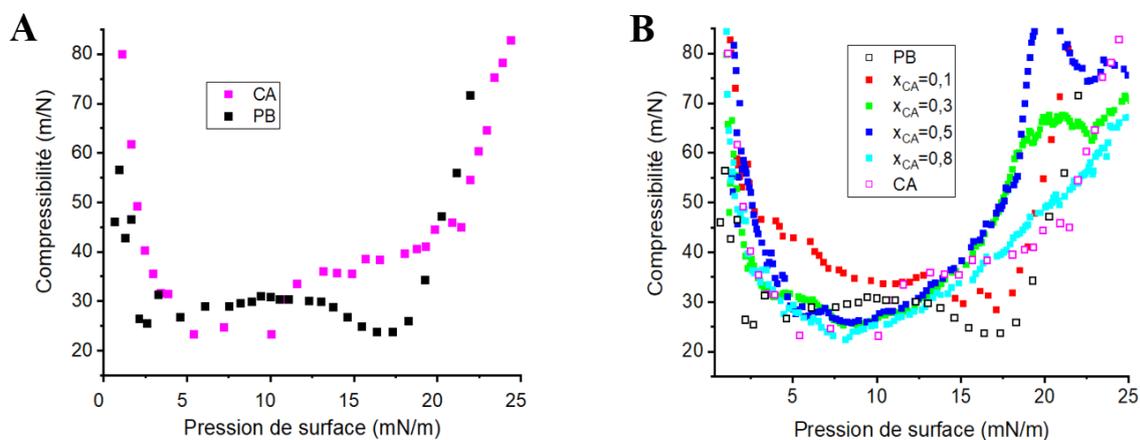


**Figure 3.2 :** (A) Pression de surface en fonction de l'aire moyenne par monomère pour une monocouche de CA, de PB et de films mixtes CA/PB à l'interface eau-air pour les fractions molaires en CA  $x_{CA}=0,1$  ( $\phi_{CA}=0,2$ ),  $x_{CA}=0,3$  ( $\phi_{CA}=0,5$ ),  $x_{CA}=0,5$  ( $\phi_{CA}=0,7$ ) et  $x_{CA}=0,8$  ( $\phi_{CA}=0,9$ ). (B) Evolution de l'aire moyenne par monomère en fonction de la fraction molaire en CA pour des films mixtes CA/PB à 5 mN/m. La droite en rouge correspond à la règle d'additivité.

Les aires moyennes par monomère relevées sur les isothermes des mélanges à 5 mN/m, suivent globalement la droite d'additivité, seule une légère déviation positive est observée pour la fraction molaire correspondant au mélange le plus riche en CA,  $x_{CA}=0,8$  (Figure 3.2B). On note de plus que l'incertitude importante sur la valeur de l'aire moyenne par monomère du CA induit une incertitude significative sur la pente de la droite d'additivité. Ces résultats pourraient suggérer que le mélange est idéal ou qu'une séparation de phases totale se produit. En général, la présence de deux pressions de collapse renseigne sur une éventuelle séparation de phases. Cependant, étant donné l'impossibilité de mesurer les pressions de collapse, aucune conclusion ne peut être faite sur ce point. La visualisation par BAM des films mixtes permettra de déterminer plus précisément la nature du mélange CA/PB à l'interface eau-air.

Avant d'observer les films mixtes en BAM, les compressibilités des monocouches ont été évaluées à partir des isothermes. La compressibilité des monocouches pures des deux polymères est présentée sur la Figure 3.3A en fonction de la pression de surface. Les valeurs enregistrées pour des pressions de surface correspondant à la phase condensée restent relativement proches, dans la gamme 22-25 mN pour le CA (pour  $\pi < 10$  mN/m compte-tenu des incertitudes de mesure de la pression) et voisine de 30 mN pour le PB, soit dans les deux cas, des valeurs correspondant à des phases de type liquide expansé.

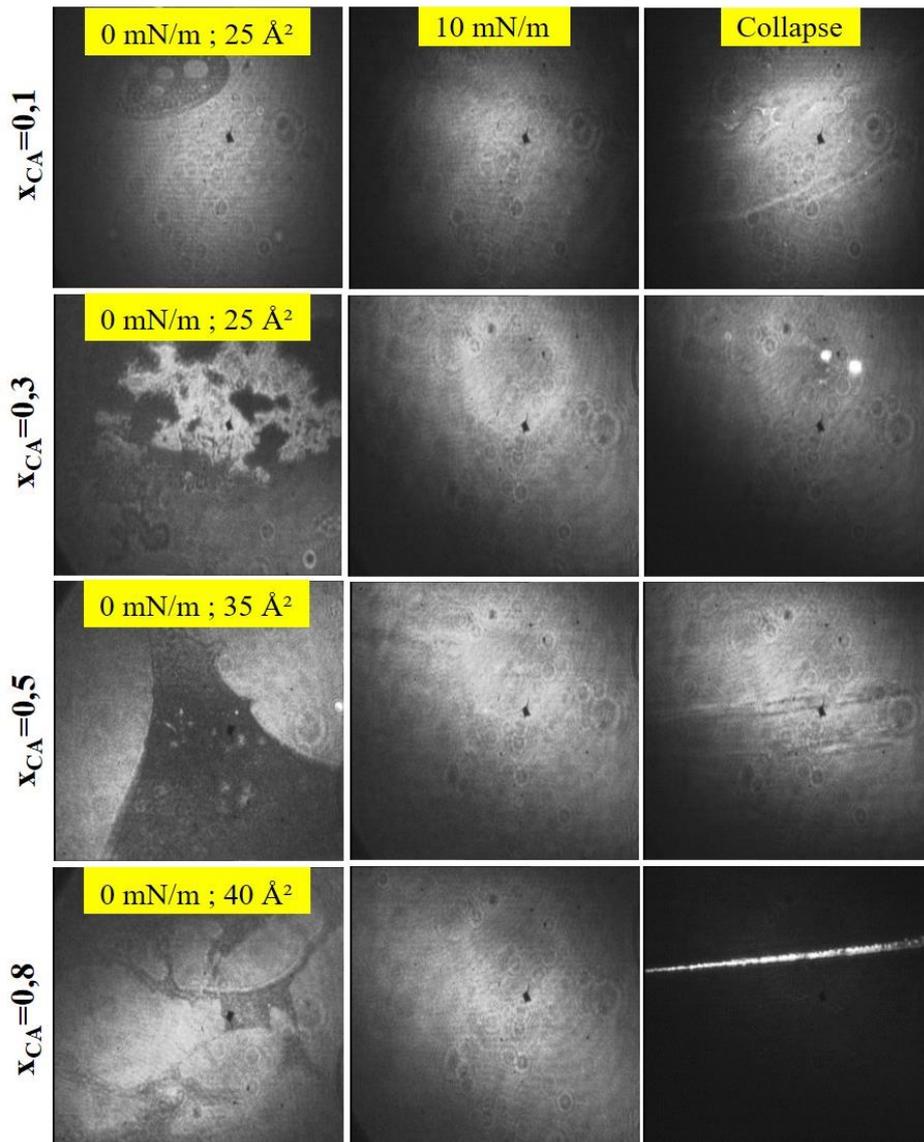
Sur la Figure 3.3B, les courbes de compressibilité calculées à partir des isothermes des différents mélanges montrent que les compressibilités en phase condensée varient entre 25 et 28 mN pour les films mixtes de fractions molaires en CA de 0,3, 0,5 et 0,8, soit des valeurs comprises entre celles obtenues pour les monocouches pures. Pour le mélange  $x_{CA}=0,1$  riche en PB, la compressibilité est voisine de 34 mN, soit légèrement plus élevée que celle de la monocouche de PB, mais reste néanmoins du même ordre de grandeur.



**Figure 3.3 :** Compressibilité en fonction de la pression de surface pour (A) les monocouches de CA et de PB, (B) les différents films mixtes CA/PB de fractions molaires  $x_{CA}=0,1$  ( $\phi_{CA}=0,2$ ),  $x_{CA}=0,3$  ( $\phi_{CA}=0,5$ ),  $x_{CA}=0,5$  ( $\phi_{CA}=0,7$ ) et  $x_{CA}=0,8$  ( $\phi_{CA}=0,9$ ).

L'observation en BAM de mélanges de polymères à l'interface eau-air peut également donner de précieuses informations sur la miscibilité des deux polymères [19, 32, 41]. La Figure 3.4 montre les images BAM obtenues pour les quatre mélanges étudiés, de fractions molaires en CA  $x_{CA}=0,1$ ,  $x_{CA}=0,3$ ,  $x_{CA}=0,5$  et  $x_{CA}=0,8$  (respectivement en fraction volumique  $\phi_{CA}=0,2$ ,  $\phi_{CA}=0,5$ ,  $\phi_{CA}=0,7$  et  $\phi_{CA}=0,9$ ). A pression de surface nulle et aux aires moyennes par monomère considérées sur les isothermes, une coexistence de domaines sombres et brillants traduit une transition de phases du premier ordre entre une phase assimilée à un « gaz 2D » (domaines sombres) et une phase condensée (domaines brillants). A pression de surface non nulle, les images des différents mélanges montrent un seul niveau de gris traduisant des monocouches homogènes à l'échelle du BAM et suggérant l'absence de séparation de phases latérale. Enfin à pression de surface élevée (les valeurs ne peuvent pas être relevées précisément compte-tenu des difficultés de mesure), le collapse des films mixtes est observé sur les images par la présence de domaines très lumineux correspondant à des agrégats tridimensionnels. Pour les fractions riches en CA telles que  $x_{CA}=0,8$  et  $x_{CA}=0,5$ , le collapse se présente sous forme de bourrelets parallèles à la barrière de compression. Leur contraste augmente avec la proportion en CA traduisant un épaissement de ces structures. Ce phénomène de flambage de la monocouche, comparable à celui observé pour les monocouches de CA, traduit la forte rigidité de ces films. Ce même type de phénomène a été également observé après réticulation de la monocouche de PB (cf. chapitre 2).

A l'échelle du BAM, les films mixtes ne présentent pas de séparation de phases, quelles que soient la fraction molaire et la pression de surface. Ainsi, ces observations, combinées au fait que les mélanges suivent globalement la loi d'additivité à 5 mN/m, sont plutôt en faveur d'un mélange idéal. De manière à améliorer notre connaissance de ces différents mélanges, nous avons eu recours à la réflectivité des neutrons pour caractériser la structure verticale de ces films à l'interface air/eau.



**Figure 3.4 :** Images BAM ( $600 \mu\text{m} \times 600 \mu\text{m}$ ) de monocouches mixtes CA/PB pour 3 fractions molaires en CA  $x_{CA}=0,1$  ( $\phi_{CA}=0,2$ ),  $x_{CA}=0,3$  ( $\phi_{CA}=0,5$ ),  $x_{CA}=0,5$  ( $\phi_{CA}=0,7$ ) et  $x_{CA}=0,8$  ( $\phi_{CA}=0,9$ ) à pression de surface nulle, à  $10 \text{ mN/m}$  ainsi qu'au collapse. A noter que, pour les fractions riches en CA, le collapse se manifeste par des bandes parallèles à la barrière observées par le défilement du film lors de la compression.

## II. STRUCTURE VERTICALE DES FILMS MIXTES CA/PBD PAR REFLECTIVITE DES NEUTRONS

Dans un premier temps, les monocouches de Langmuir pures de PB et de CA ont été caractérisées par réflectivité des neutrons. L'une des particularités de cette méthode est de pouvoir faire varier le contraste de l'échantillon par substitution isotopique. De manière à distinguer l'un et l'autre des deux polymères au sein d'un mélange, l'utilisation d'une version

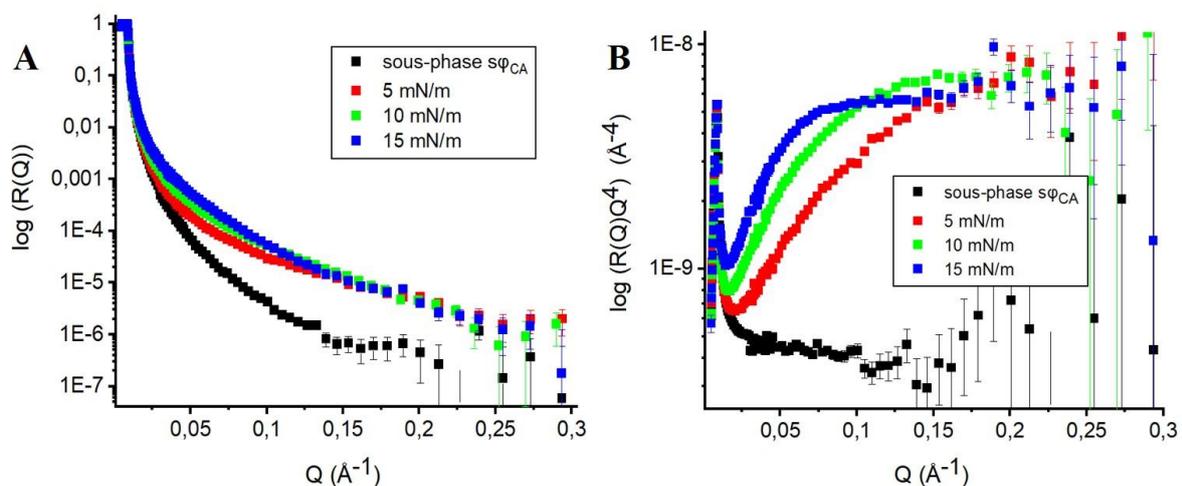
deutéree du PB a été nécessaire. Le PB deutéré, noté PBd, possède une masse molaire de 77 700 g/mol contre une masse molaire de 5500 g/mol pour le PB hydrogéné. Les isothermes de compression réalisées pour des monocouches de PBd seul ou en présence de CA n'ont montré aucune différence par rapport à la version hydrogénée. Les monocouches de PB hydrogéné et deutéré sont semblables qu'il s'agisse de l'allure générale des isothermes de compression ou de la nécessité d'être oxydées pour l'obtention d'un film de Langmuir (Annexes III). Le PBd a donc été utilisé dans les mêmes conditions que le PB hydrogéné. La densité de longueur de diffusion (DLD) du PBd est de  $5,74.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ . Compte-tenu de l'oxydation subie par la monocouche de PBd à l'interface eau-air, estimée au maximum à 40 % (cf. chapitre 2), nous avons évalué la DLD d'un PBd avec ce taux d'oxydation (cf. Partie Expérimentale VI). La valeur obtenue est  $5,71.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ , soit un écart de DLD négligeable par rapport à un PBd non oxydé. Par conséquent, le contraste est grand entre les deux composés étudiés puisque la densité de longueur de diffusion du CA est de  $1,67.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ .

Les expériences de réflectivité des neutrons ont été menées sur deux réflectomètres à temps vols. Le réflectomètre FIGARO (Fluid Interfaces Grazing Angles ReflectOmeter) de l'ILL (Institut Laue-Langevin) de Grenoble possède deux larges miroirs permettant de réfléchir les neutrons entre 0 et 4°. Ainsi, en mesurant successivement la réflectivité à  $\theta = 0,6^\circ$  puis  $3,6^\circ$ , il est possible de balayer une gamme du vecteur de diffusion  $Q$  de 0,005 à  $0,3 \text{ \AA}^{-1}$ . Le réflectomètre HERMES du Laboratoire Léon Brillouin (LLB) au CEA de Saclay offre quant à lui une gamme de  $Q$  accessible plus restreinte (jusqu'à  $0,2 \text{ \AA}^{-1}$ ). Dans ce chapitre, seules les expériences réalisées sur le réflectomètre FIGARO seront présentées. Le principe de la réflectivité des neutrons est présenté dans la Partie Expérimentale VI.

## II.1. Monocouche de Langmuir de PBd

En vue de caractériser par la suite les monocouches mixtes CA/PBd, le PBd a été étudié sur une sous-phase (s $\phi$ ) dont la DLD correspond à celle du CA ( $Nb_{CA} = 1,67.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ). Le mélange de D<sub>2</sub>O et d'H<sub>2</sub>O dans une sous-phase permet de faire varier sa densité de longueur de diffusion car leurs DLD sont très éloignées ( $Nb_{H_2O} = -0,56.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  et  $Nb_{D_2O} = 6,38.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ). La sous-phase considérée correspond ainsi à un mélange H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O dont les proportions volumiques ( $\phi_{H_2O}$  et  $\phi_{D_2O}$ ) sont obtenues par la relation suivante :  $Nb_{s\phi CA} = \phi_{H_2O} Nb_{H_2O} + \phi_{D_2O} Nb_{D_2O}$  où  $Nb_{s\phi CA}$  est la DLD de la sous-phase rendant le CA invisible que l'on nommera s $\phi_{CA}$ . Le mélange est ainsi constitué de 68 % de H<sub>2</sub>O et 32 % de D<sub>2</sub>O (en volume).

La réflectivité de la monocouche de PBd a été mesurée à trois pressions de surface 5, 10 et 15 mN/m. La Figure 3.5A montre les réflectivités  $R(Q)$  de la monocouche et de la sous-phase en représentation semi-logarithmique. Les courbes sont caractérisées par un plateau correspondant à une réflexion totale ( $R(Q) = 1$ ), jusqu'à une valeur critique notée  $Q_c$ , relative à l'angle  $\theta_c$  au-dessous duquel tous les neutrons incidents sont totalement réfléchis. Au-delà de  $Q_c$ ,  $R(Q)$  décroît proportionnellement à  $Q^4$ . Pour cette raison, les courbes de réflectivité  $R(Q)$  sont généralement présentées comme sur la Figure 3.5B en  $\log(R(Q)Q^4)$  en fonction de  $Q$  de manière à mieux visualiser les variations de réflectivité induites par la densification du film lors de sa compression.



**Figure 3.5 :** Représentation (A) semi-logarithmique de la réflectivité et (B) en  $RQ^4$  en fonction de  $Q$  d'une monocouche de PBd à l'interface eau-air sur une sous-phase  $s\phi_{CA}$  ( $Nb = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$ ) à trois pressions de surface 5, 10 et 15 mN/m. La courbe de réflectivité de la sous-phase est présentée en noir.

Etant donné que la DLD de la couche de PBd est supérieure à celle de la sous-phase  $s\phi_{CA}$ , la réflectivité à grand  $Q$  augmente avec l'épaisseur de la monocouche. A une pression de surface de 15 mN/m, la courbe laisse entrevoir un premier minimum secondaire appelé frange de Kiessig. Ces franges sont dues aux interférences entre les ondes réfléchies à chaque interface de l'échantillon. Plus leur périodicité  $\Delta Q$  est faible, plus la couche est épaisse ( $\Delta Q = 2\pi/e$ , avec  $e$  l'épaisseur de la couche). De plus, l'amplitude de ces franges est plus importante si les contrastes de la couche avec l'air et avec la sous-phase sont élevés. Ainsi dans la gamme de  $Q$  accessible, on observe sur la Figure 3.5B que la valeur de  $Q$  associée au maximum de réflectivité de la première frange diminue au fur et à mesure que la pression augmente. Cela traduit donc l'augmentation de l'épaisseur de la couche avec la pression de surface.

Le traitement des courbes de réflectivité des neutrons est réalisé à l'aide du logiciel *Aurore*. Il permet de remonter aux paramètres de structure du film de Langmuir qui peut être constitué

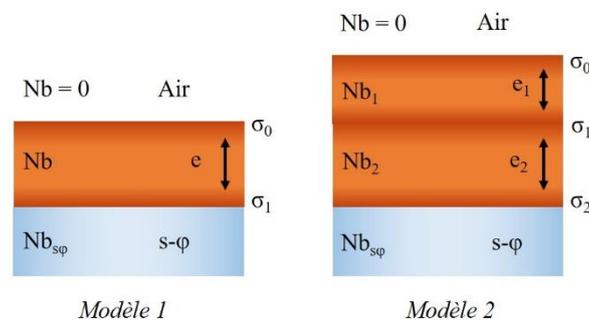
d'une seule couche de polymère ou de plusieurs couches si le film n'est pas homogène dans la direction verticale. Chaque couche du film est caractérisée en utilisant un modèle comportant quatre paramètres. Ces paramètres définissent la couche par son épaisseur  $e$ , sa densité de longueur de diffusion  $Nb$ , et la rugosité à ses deux interfaces  $\sigma_0$  et  $\sigma_1$  (Figure 3.6). La DLD d'une couche de polymère ne correspond pas nécessairement à la DLD théorique de ce polymère. En effet, si la couche est hydratée par la sous-phase alors sa DLD est déterminée par la fraction volumique en eau  $\phi_{eau}$  et la DLD de la sous-phase. Ainsi dans le cas d'une couche de PBd à la surface d'une sous-phase  $s\phi_{CA}$  de DLD  $Nb_{s\phi_{CA}}$ , la DLD de la couche s'écrit :

$$Nb = \phi_{PBd}Nb_{PBd} + \phi_{eau}Nb_{s\phi_{CA}} \quad (3.1)$$

où  $\phi_{PBd}$  représente la fraction volumique de PBd, telle que  $\phi_{PBd} + \phi_{eau} = 1$ .

Nous verrons par la suite que de l'air peut également être présent dans la couche, dans ce cas un raisonnement identique prenant en compte la fraction d'air peut être tenu.

Afin de déterminer la structure du film de Langmuir, le logiciel effectue l'ajustement des courbes de réflectivité expérimentales en faisant varier les paramètres définis par le modèle choisi. Plus la courbe théorique est proche de la courbe expérimentale, plus le modèle est fiable. Cette fiabilité, correspondant à la « distance » entre les deux courbes, est mesurée par le paramètre  $\chi^2$ . Le logiciel génère la courbe de réflectivité théorique qui minimise le  $\chi^2$  et affiche les paramètres utilisés. Il déduit aussi le profil de DLD en fonction de la profondeur  $z$ . La courbe expérimentale est également comparée visuellement à la courbe théorique correspondant au modèle choisi. De façon générale, la courbe de réflectivité est dans un premier temps ajustée avec un modèle à une seule couche (Figure 3.6, modèle 1). Dans le cas où l'ajustement n'est pas correct, le modèle est incrémenté d'une couche supplémentaire définie par les mêmes paramètres ( $e_i$ ,  $Nb_i$  et  $\sigma_i$ ) comme schématisé sur la Figure 3.6, modèle 2.

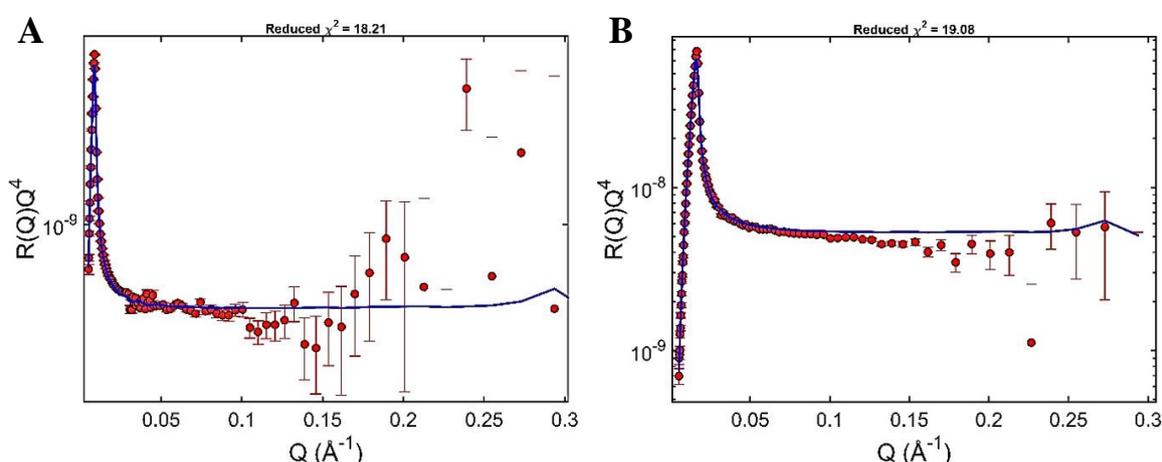


**Figure 3.6 :** Schéma des modèles théoriques à 1 (modèle 1) et 2 couches (modèle 2).

Il est essentiel de veiller à contraindre les paramètres dans un intervalle raisonnable de valeurs physiques. Ainsi  $e$  peut varier de 0 à 100 Å et  $Nb$  peut varier de  $-0,56 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  à  $5,74 \cdot 10^{-6}$ .

$6 \text{ \AA}^{-2}$ . Enfin, compte-tenu de l'agitation thermique des molécules d'eau de l'ordre de 2-3  $\text{\AA}$ , les bornes de la rugosité sont fixées de 2 à 100  $\text{\AA}$ . Les valeurs maximales d'épaisseur et de rugosité sont suffisamment grandes pour permettre de décrire l'ensemble des films de Langmuir CA/PBd dont les épaisseurs et les rugosités sont faibles.

Dans un premier temps, la courbe de réflectivité de la sous-phase est ajustée par une courbe de Fresnel (Figure 3.7). Cela permet de déterminer la DLD de la sous-phase seule, avant épandage du polymère, pour la comparer à la DLD théorique. La DLD de la sous-phase est calculée par le logiciel pour chaque pression de surface à partir de la valeur limite de la réflexion totale  $Q_c$ .

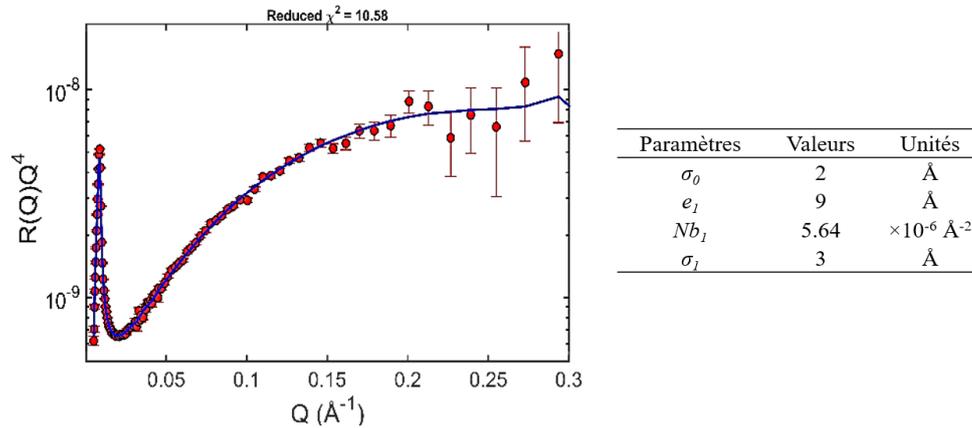


**Figure 3.7 :** Réflectivité en représentation  $RQ^4$  en fonction de  $Q$  (A) d'une sous-phase  $s\phi_{CA}$  ( $Nb = 1,67.10^6 \text{ \AA}^{-2}$ ) ajustée par une courbe avec  $Nb = 1,64.10^6 \text{ \AA}^{-2}$  et (B) d'une sous-phase  $s\phi_{PB}$  ( $Nb = 5,74.10^6 \text{ \AA}^{-2}$ ) ajustée par une courbe avec  $Nb = 5,67.10^6 \text{ \AA}^{-2}$ .

La DLD de la sous-phase  $s\phi_{CA}$  seule est ainsi estimée à  $1,64.10^6 \text{ \AA}^{-2}$  contre une valeur théorique de  $1,67.10^6 \text{ \AA}^{-2}$ . Cette différence, provenant d'incertitudes de mesure lors de la préparation de la sous-phase, ne dépasse pas les 2% d'erreur, quelle que soit la sous-phase. Cependant, la DLD peut diminuer au cours du temps, et doit alors être calculée pour chaque nouvelle mesure de réflectivité. Ces variations sont dues à des échanges entre des atomes de deutérium de la sous-phase avec des hydrogènes de l'air. Dans l'étude présentée, cette variation de la DLD n'excède jamais 4% de la valeur de DLD théorique.

Dans un second temps, les courbes de réflectivité des neutrons obtenues pour la monocouche de PBd à chacune des trois pressions de surface étudiées 5, 10 et 15 mN/m ont été superposées aux meilleurs ajustements qui sont présentés respectivement sur les Figures 3.8, 3.9 et 3.10.

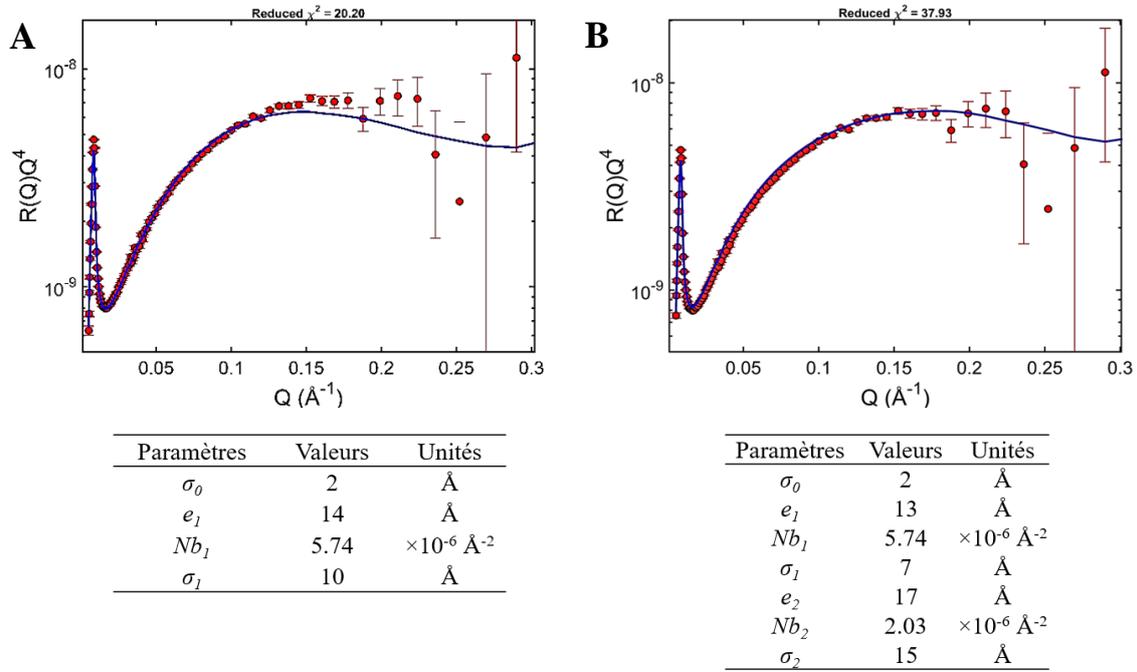
**5 mN/m :** la courbe est parfaitement ajustée à l'aide d'un modèle à une couche d'une épaisseur de 9 Å, de DLD égale à  $5,64 \cdot 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$  soit quasiment celle du PBd ( $Nb_{\text{PBd}} = 5,74 \cdot 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$ ) (Figure 3.8). Cette couche est donc non hydratée. Les rugosités aux deux interfaces ( $\sigma_0$  et  $\sigma_1$ , tableau de la Figure 3.8) sont cohérentes avec l'agitation thermique de l'eau. Cette couche est très fine et représente la limite de détection par réflectivité des neutrons.



**Figure 3.8 :** Réflectivité en représentation  $RQ^4$  en fonction de  $Q$  pour une monocouche de PBd à 5 mN/m à l'interface eau-air sur une sous-phase  $s\phi_{CA}$  ( $Nb = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$ ) avec la courbe théorique obtenue par ajustement avec les paramètres du tableau adjacent pour un modèle à une couche.

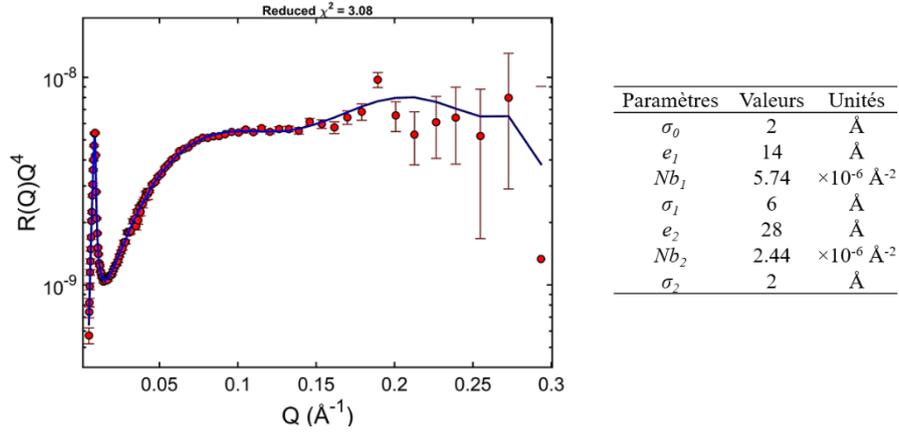
**10 mN/m :** La courbe de réflectivité à 10 mN/m a dans un premier temps été ajustée par un modèle à une couche (Figure 3.9A). Une épaisseur de 14 Å et une DLD égale à celle du PBd sont obtenues. Cependant l'ajustement n'est pas de très bonne qualité aux grandes valeurs de  $Q$  accessibles. De plus, la rugosité  $\sigma_1$  de l'interface entre la couche et la sous-phase déterminée par cet ajustement est du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche de polymère elle-même. Un modèle à deux couches a alors été testé (Figure 3.9B). Il donne des résultats très similaires au modèle à une couche néanmoins l'ajustement est meilleur et nous verrons qu'il est aussi plus cohérent avec les résultats obtenus à 15 mN/m. Bien qu'en réalité il s'agisse d'une monocouche de PBd, ce modèle traduit un gradient de concentration en polymère selon  $z$  dû à une hydratation de la partie inférieure de la couche. Cela signifie que l'on peut discerner deux parties au sein de la même couche. La partie supérieure avec une DLD de  $5,74 \cdot 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$  indique une couche de PBd non hydratée et donc très dense, d'une épaisseur de 13 Å. En revanche, la couche inférieure a une DLD de  $2,03 \cdot 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$  ce qui traduit une forte hydratation. On peut en déduire, d'après l'équation (3.1), la fraction en eau de cette couche  $\phi_{\text{eau}}=0,91$ . Cette couche, bien qu'épaisse (17 Å), est donc composée en grande partie d'eau. Elle illustre la tendance du polymère à s'étendre vers la sous-phase lors de la compression de la monocouche. On remarque aussi que les rugosités des interfaces entre les deux couches ( $\sim 7 \text{ Å}$ ) et entre la couche inférieure

et la sous-phase ( $\sim 15 \text{ \AA}$ ) sont assez élevées. Cela montre que les deux couches ne sont pas bien définies et que le film est plutôt constitué par un gradient de densité de PBd. Il faut noter que la structure obtenue étant moyennée latéralement, la couche inférieure peut être constituée de chaînes de PBd étirées vers la sous-phase et de vides constitués d'eau.



**Figure 3.9** : Réflectivité en représentation  $RQ^4$  en fonction de  $Q$  pour une monocouche de PBd à 10 mN/m à l'interface eau-air sur une sous-phase  $s\phi_{CA}$  ( $Nb = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) avec la courbe théorique obtenue par ajustement avec les paramètres du tableau du dessous pour un modèle (A) à une couche (B) et à deux couches.

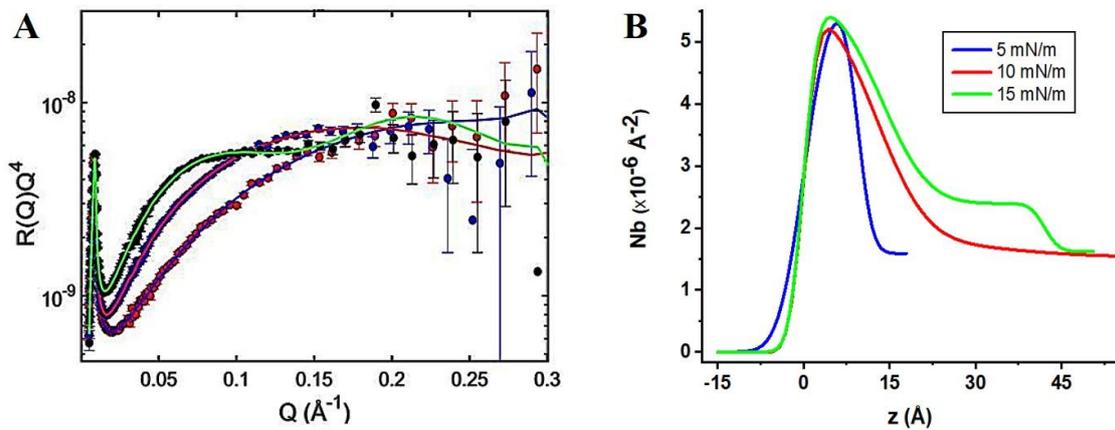
**15 mN/m** : un modèle à deux couches, très similaire à celui à 10 mN/m, a permis d'obtenir le meilleur ajustement (Figure 3.10). La couche supérieure est quasiment invariante par rapport à 10 mN/m. Son épaisseur est de 14  $\text{\AA}$  (13  $\text{\AA}$  à 10 mN/m) et elle n'est pas hydratée ( $Nb = 5,74 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ). En revanche, la couche inférieure possède une DLD de  $2,44 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  ce qui permet d'estimer la fraction en eau  $\phi_{\text{eau}}=0,81$ . L'hydratation de cette couche à 15 mN/m est légèrement moins importante qu'à 10 mN/m mais la couche s'épaissit de 10  $\text{\AA}$ . De plus, la rugosité à l'interface entre la couche inférieure et la sous-phase diminue nettement (2  $\text{\AA}$ ), ce qui traduit une couche mieux définie. En revanche, la rugosité à l'interface des deux couches reste relativement élevée (6  $\text{\AA}$ ), indiquant un gradient de densité en PBd en fonction de  $z$  au sein du film.



**Figure 3.10 :** Réflectivité en représentation  $RQ^4$  en fonction de  $Q$  pour une monocouche de PBd à 15 mN/m à l'interface eau-air sur une sous-phase  $s\phi_{CA}$  ( $Nb = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$ ) avec la courbe théorique obtenue par ajustement avec les paramètres du tableau pour un modèle à deux couches.

A partir des meilleurs ajustements des courbes de réflectivité aux trois pressions de surface considérées, présentés Figure 3.11A, nous avons pu extraire les profils de DLD en fonction de la profondeur  $z$  (Figure 3.11B). Le gradient de densité en PBd au sein de la couche se traduit par une variation suivant l'axe  $z$  de la DLD. La DLD s'échelonne donc entre une valeur proche de la DLD du PBd de  $5,74 \cdot 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$  et celle de la sous-phase  $s\phi_{CA}$  égale à  $1,67 \cdot 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$ .

Les profils de DLD présentent un maximum dont la valeur varie entre  $5,20 \cdot 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$  et  $5,40 \cdot 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$  selon la pression de surface. Ils confirment la présence d'une couche dense en PBd, non hydratée, en contact avec l'air, dont l'épaisseur varie peu avec la pression de surface. A partir de 10 mN/m, la décroissance progressive de la DLD en fonction de la profondeur montre d'une part, que la couche de polymère s'étend de plus en plus vers la sous-phase lorsque la pression augmente, et d'autre part que cette partie inférieure du film est fortement hydratée.



**Figure 3.11 :** (A) Réflectivités en représentation  $RQ^4$  en fonction de  $Q$  pour une monocouche de PBd à l'interface eau-air sur une sous-phase  $s\phi_{CA}$  ( $Nb = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$ ) avec les courbes théoriques obtenues par ajustement à 5 (points rouges, courbe bleue), 10 (points bleus, courbe rouge) et 15 mN/m (points noirs, courbe verte) (B) profils de DLD en fonction de la profondeur  $z$  aux trois pressions de surface.

Les Figures 3.12A et 3.12B présentent respectivement les profils de la fraction volumique en PBd,  $\phi_{PBd}$ , et de la fraction d'eau,  $\phi_{eau}$ , en fonction de la profondeur  $z$ , calculés à partir des profils de DLD, aux trois pressions de surface étudiées. Pour les obtenir, on considère qu'au voisinage de l'interface film-air, l'augmentation progressive de la DLD en fonction de  $z$  jusqu'à un maximum  $z = z_{lim}$ , dont la valeur est proche de la DLD du PBd, est liée à la présence d'air ( $Nb = 0 \text{ \AA}^{-2}$ ).

$$\text{Ainsi, pour } z < z_{lim} : \quad Nb_m = \phi_{PBd} Nb_{PBd} + \phi_{air} Nb_{air}$$

$$\text{On obtient donc :} \quad \phi_{PBd} = \frac{Nb_m}{Nb_{PBd}}$$

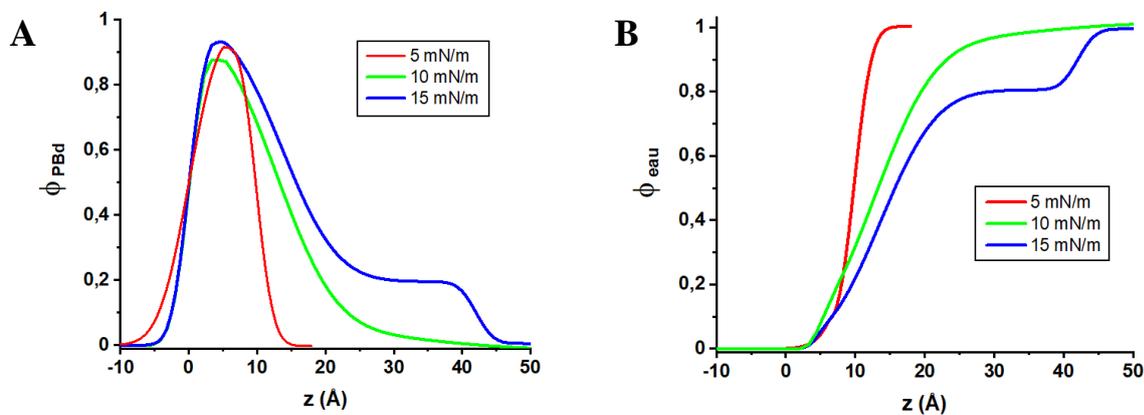
où  $Nb_m$  est la DLD mesurée et  $Nb_{PBd} = 5,74 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ .

Au-delà d'une profondeur correspondant au maximum de DLD, la DLD décroît en raison de la présence d'eau au sein de la couche. Les fractions volumiques de PBd et d'eau sont alors obtenues par les relations suivantes :

$$Nb_m = \phi_{PBd} Nb_{PBd} + \phi_{eau} Nb_{s\varphi CA} \quad \text{avec} \quad \phi_{PBd} + \phi_{eau} = 1$$

$$\text{Ainsi, pour } z > z_{lim} : \quad \phi_{PBd} = \frac{Nb_m - Nb_{s\varphi CA}}{Nb_{PBd} - Nb_{s\varphi CA}} \quad \text{et} \quad \phi_{eau} = 1 - \phi_{PBd}$$

L'allure de ces profils de fraction volumique en PBd et en eau permet une bonne visualisation de l'impact de la compression sur la structure verticale du film de PBd. La partie du film à l'interface avec l'air, d'une épaisseur de 10 à 14  $\text{\AA}$ , est dense en PBd et évolue peu avec la pression de surface. A partir de 10 mN/m, au-delà de cette couche dense, un gradient de concentration en PBd est observé. Le PBd s'étend progressivement vers la sous-phase. La couche inférieure est de mieux en mieux définie quand la pression augmente de 10 à 15 mN/m. L'épaisseur totale du film atteint une quarantaine d'Angströms à 15 mN/m avec une partie inférieure hydratée en moyenne à environ 80%.



**Figure 3.12 :** (A) Profil de la fraction volumique en PBd en fonction de  $z$  (B) Profil de la fraction volumique en eau en fonction de  $z$  pour une monocouche de PBd sur une sous-phase  $s\varphi CA$ .

Le calcul des intégrales de  $\phi_{PBd}$  sur la profondeur  $z$  aux trois pressions de surface permet de déterminer les épaisseurs effectives de polymère, que nous noterons  $e_e$ . Si la couche n'est pas hydratée, ces épaisseurs correspondent à celles déterminées par les ajustements des courbes de réflectivité (montrées dans les tableaux présentés avec les courbes ajustées). Ainsi, connaissant l'épaisseur effective de la monocouche et l'aire occupée par la monocouche ( $A_c$ ) à une pression de surface donnée, on obtient le volume effectif total occupé par le polymère à l'interface eau-air. La masse volumique du polymère ( $\rho_{PBd} = 0,86 \text{ g/cm}^3$ ) permet ensuite de déduire la masse de PBd,  $m_{PBd}$ , de cette monocouche :

$$m_{PBd} = e_e \times A_c \times \rho_{PBd}$$

Le Tableau 3.1 présente les valeurs d'épaisseur effective  $e_e$ , d'aire entre les barrières de la cuve  $A_c$  pour une monocouche de PBd à 5, 10 et 15 mN/m, ainsi que les masses obtenues.

Pression de surface	5 mN/m	10 mN/m	15 mN/m
$e_e = \int \phi_{PBd} dz$ (Å)	9,7	13,0	19,4
Aire de la cuve, $A_c$ (cm <sup>2</sup> )	329	290	257
Masse de PBd, $m_{PBd}$ ( $\times 10^{-5}$ g)	2,8	3,3	4,3

**Tableau 3.1 :** Masses en PBd calculées pour un film Langmuir de PBd à partir de l'épaisseur effective de la couche déduite des mesures de réflectivité et de l'aire de la cuve à chaque pression de surface.

Nous pouvons comparer les masses obtenues à partir des mesures de réflectivité des neutrons avec la masse de PBd déposée. Ainsi pour un volume de 150  $\mu\text{L}$  épandu à la surface de l'eau à partir d'une solution de PBd de concentration 0,15 mg/mL, la masse déposée, notée  $m_D$ , est de  $2,3 \cdot 10^{-5}$  g. L'erreur relative,  $e_R$ , entre les deux valeurs de masse, pour chaque pression de surface, est donnée par la relation suivante :

$$e_R = \frac{\Delta m}{m_D} = \frac{m_{PBd} - m_D}{m_D} \quad (3.2)$$

Ainsi les erreurs relatives sur les masses à 5, 10 et 15 mN/m déterminées par les expériences de réflectivité des neutrons sont respectivement de 23%, 45% et 90%.

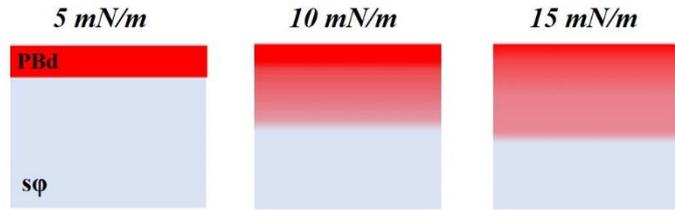
Nous avons également vérifié la conservation du volume du film entre deux pressions de surface successives ( $V = A_c \times e_e = \text{cste}$ ). Ainsi, les rapports d'aires occupées par la monocouche de 5 à 10 mN/m puis de 10 à 15 mN/m sont comparés aux rapports des épaisseurs effectives obtenues par réflectivité des neutrons (Tableau 3.2).

	$\pi_1 = 5 \text{ mN/m}$ $\pi_2 = 10 \text{ mN/m}$	$\pi_1 = 10 \text{ mN/m}$ $\pi_2 = 15 \text{ mN/m}$
$A_c(\pi_1)/A_c(\pi_2)$	1,1	1,1
$e_e(\pi_2)/e_e(\pi_1)$	1,3	1,5

**Tableau 3.2 :** Rapports des aires occupées par le film et des épaisseurs effectives entre 5 et 10 mN/m et entre 10 et 15 mN/m pour une monocouche de PBd à l'interface eau-air.

A 5 mN/m, les erreurs relatives sur les masses sont raisonnables et peuvent être attribuées aux incertitudes liées à la concentration et au volume de la solution de polymère épanchée à la surface de l'eau. A 10 mN/m et surtout à 15 mN/m, les erreurs relatives sur les masses deviennent élevées. De plus, si l'on regarde la conservation du volume entre deux pressions de surface successives (Tableau 3.2), les résultats sont corrects lors du passage de 5 à 10 mN/m mais l'écart devient plus significatif de 10 à 15 mN/m. Nous nous sommes interrogés sur la fiabilité des profils de fraction volumique obtenus à pression de surface supérieure à 5 mN/m. En particulier à 15 mN/m, le profil a une allure assez singulière avec une couche inférieure et une interface couche inférieure – sous-phase bien définies, malgré la très forte hydratation de cette partie du film. Nous avons ainsi essayé de décrire le gradient de concentration en PBd plus précisément en ajoutant des couches supplémentaires au modèle. Cependant, ces essais ont conduit à un profil de fraction volumique semblable à celui réalisé avec le modèle à deux couches. La réalisation de ces mesures de réflectivité de la monocouche de PBd sur une deuxième sous-phase de DLD différente aurait peut-être permis d'affiner la structure du film aux pressions de surface les plus élevées étudiées en ajustant simultanément les courbes obtenues comme cela a été fait pour les autres films de Langmuir. Néanmoins, il est clair que quelle que soit la pression de surface, le film est formé d'une couche extérieure dense en PBd dont l'épaisseur varie peu avec la pression de surface et que les chaînes de PBd s'étendent progressivement vers la sous-phase lors de la compression.

Les ajustements des courbes de réflectivité de la monocouche de PBd ainsi que les courbes de profils telle que l'évolution de la fraction en PBd en fonction de l'épaisseur, ont permis de comprendre l'impact de la compression de la monocouche sur sa structure verticale. Afin de mieux visualiser ces changements, des schémas illustrant l'état de la monocouche aux différentes pressions de surface sont présentés Figure 3.13. Nous avons choisi de représenter le gradient de densité de polymère en fonction de la profondeur, montrant l'extension du polymère vers la sous-phase et l'hydratation de la partie inférieure de la couche à partir de 10 mN/m. Il est néanmoins possible que l'on ait latéralement, dans la partie hydratée, des zones denses en polymère et des zones « vides ».



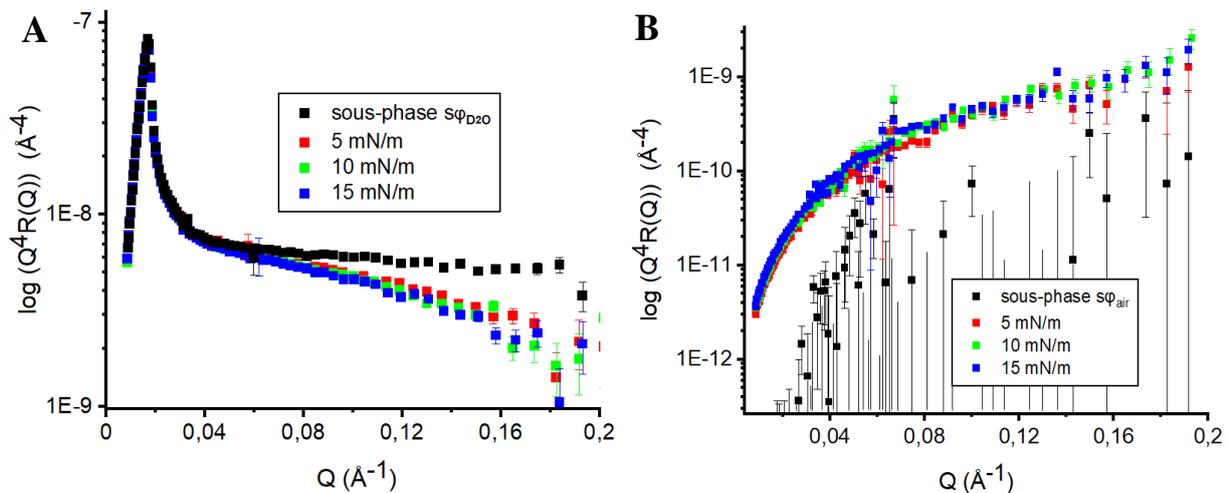
**Figure 3.13** : Illustration de la structure verticale d'une monocouche de PBd à 5, 10 et 15 mN/m à l'interface eau-air (la couleur rouge représente le PBd, la couleur bleue représente l'eau).

## II.2. Monocouche de Langmuir de CA

La monocouche de CA a été caractérisée par réflectivité des neutrons par deux fois. La première série d'expériences a été réalisée au LLB pour des sous-phases à pH non ajusté. En vue de la réticulation de la monocouche de CA à l'aide d'un agent réticulant dialdéhyde en milieu acide, une seconde série d'expériences a été menée à l'ILL pour des sous-phases ajustées à pH 2 (ajout d'HCl). Les courbes de réflectivité ainsi que les isothermes de compression n'ayant montré aucune dépendance au pH, et compte-tenu de la gamme en  $q$  plus étendue des courbes de réflectivité obtenues à l'ILL, seules les expériences à pH 2 seront présentées dans ce chapitre. Par ailleurs, les travaux portant sur la réticulation du CA ne sont pas présentés dans ce manuscrit car aucun signe de réticulation n'a pu être identifié, que ce soit par des mesures thermodynamiques couplées à des observations BAM, par réflectivité des neutrons ou spectroscopie IR sur des multicouches de LB.

Comme nous le verrons, les monocouches de CA sont très fines. Afin de les caractériser de la façon la plus fiable possible, elles ont été étudiées systématiquement sur deux sous-phases de densité de longueur de diffusion différentes. Les deux courbes de réflectivité obtenues à une pression de surface donnée sont alors ajustées simultanément pour contraindre les paramètres et obtenir un modèle le plus fiable possible. La monocouche de CA ( $N_b = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) a été élaborée sur une sous-phase de  $D_2O$  notée  $s\phi_{D_2O}$  ( $N_b = 6,37 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) et possède donc un très fort contraste avec celle-ci. La seconde sous-phase possède une DLD nulle, comme celle de l'air. Elle est notée  $s\phi_{air}$ , et est constituée d'un mélange  $H_2O/D_2O$  avec 8,1% en volume de  $D_2O$ . En l'absence de monocouche la réflectivité mesurée est donc nulle [89, 90]. Le signal de la monocouche peut ainsi être exalté, néanmoins le contraste entre le CA et l'air est faible.

La Figure 3.14 montre les courbes de réflectivité en représentation  $RQ^4$  semi-logarithmique d'une monocouche de CA aux trois pressions de surface étudiées précédemment (5, 10 et 15 mN/m) sur les sous-phases  $s\varphi_{D2O}$  et  $s\varphi_{air}$ . Ainsi ces courbes en représentation  $RQ^4$  ont une forme singulièrement différente. Comme attendu, la réflectivité de la sous-phase  $s\varphi_{air}$ , avant dépôt du CA, est très faible et reflète bien une DLD nulle (Figure 3.14B). L'allure générale des courbes, sans frange d'interférence visible dans la gamme de vecteurs de diffusion  $Q$  accessible, traduit des couches très minces dont l'épaisseur varie peu avec la pression de surface.

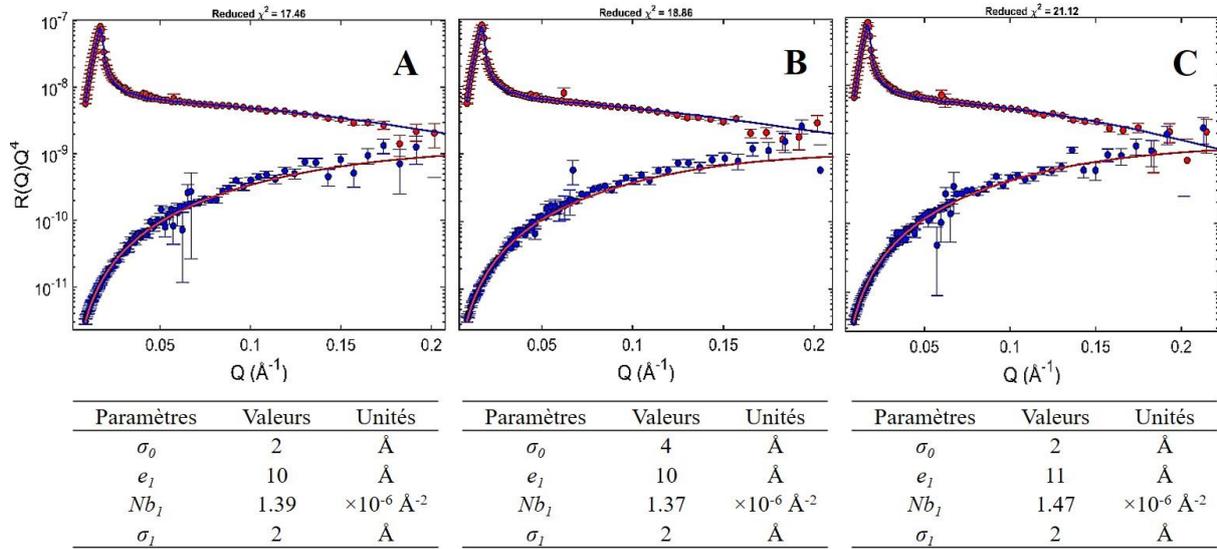


**Figure 3.14** : Réflectivité en représentation  $RQ^4$  en fonction de  $Q$  pour une monocouche de CA à l'interface eau-air aux pressions de surface 5, 10 et 15 mN/m sur une sous-phase (A)  $s\varphi_{D2O}$  ( $Nb = 6,37 \cdot 10^{-6} \text{\AA}^2$ ) et (B)  $s\varphi_{air}$  ( $Nb = 0 \text{\AA}^2$ ). Dans les deux cas, la courbe de réflectivité de la sous-phase est présentée.

Le protocole d'analyse des courbes de réflectivité reste sensiblement le même que dans le cas du PBd. La Figure 3.15 présente les courbes de réflectivité de la monocouche de CA à 5, 10 et 15 mN/m superposées aux ajustements théoriques obtenus à l'aide des paramètres présentés dans les tableaux situés sous chaque graphique.

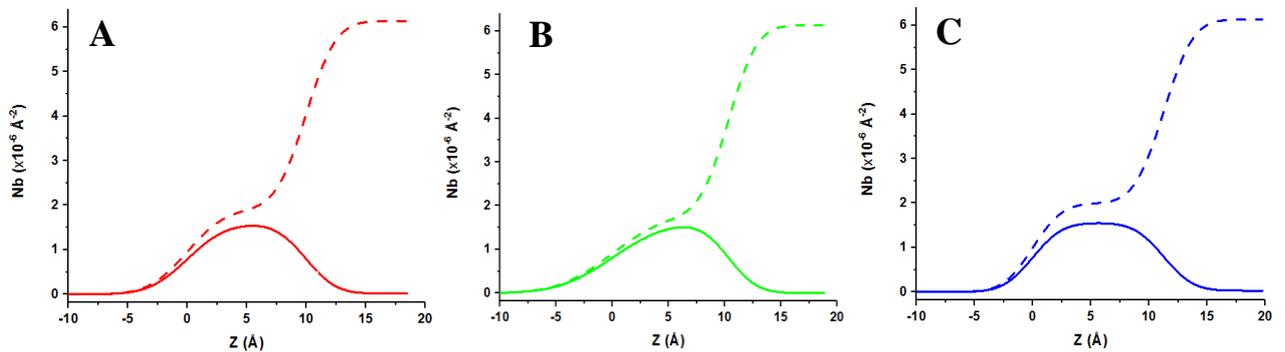
Les courbes ont été ajustées avec un modèle à une couche caractérisée par sa DLD,  $Nb$ , son épaisseur  $e$  et la rugosité aux deux interfaces  $\sigma_0$  et  $\sigma_1$ . Aux trois pressions de surface étudiées, la DLD de la couche est légèrement plus faible que celle du CA ( $Nb = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{\AA}^2$ ), variant de  $1,37 \cdot 10^{-6} \text{\AA}^2$  à 5 et 10 mN/m à  $1,47 \cdot 10^{-6} \text{\AA}^2$  à 15 mN/m. Cela indique une faible hydratation de la monocouche, diminuant très légèrement lors de la compression. L'épaisseur de la couche, de 10  $\text{\AA}$  à 5 et 10 mN/m et de 11  $\text{\AA}$  à 15 mN/m, ne varie donc pas avec la pression de surface. Enfin, la rugosité de la monocouche reste très faible et correspond dans la majorité

des cas à la valeur minimale de rugosité associée aux fluctuations thermiques présentes à l'interface eau-air.



**Figure 3.15** : Réflectivités en représentation  $RQ^4$  en fonction de  $Q$  d'une monocouche de CA ( $Nb = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$ ) à l'interface eau-air avec les courbes d'ajustement calculées en utilisant simultanément les courbes de réflectivité réalisées sur les deux sous-phases  $s\phi_{D20}$  ( $Nb = 6,37 \cdot 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$  points rouges, trait bleu) et  $s\phi_{air}$  ( $Nb = 0 \text{ Å}^{-2}$  points bleus, trait rouge). Les paramètres d'ajustement sont résumés dans les tableaux sous les graphiques avec un modèle à une couche à (A) 5 mN/m (B) 10 mN/m et (C) 15 mN/m.

La Figure 3.16 présente les profils de DLD en fonction de la profondeur  $z$  établis grâce aux ajustements réalisés aux différentes pressions de surface. La DLD varie en fonction de  $z$  entre celle de l'air (nulle) et celle de la sous-phase.



**Figure 3.16** : Profils de DLD en fonction de la profondeur  $z$ , obtenus pour une monocouche de CA à l'interface eau-air sur les sous-phases  $s\phi_{D20}$  ( $Nb = 6,37 \cdot 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$ ) (en pointillés) et  $s\phi_{air}$  ( $Nb = 0 \text{ Å}^{-2}$ ) (en trait plein) à (A) 5 mN/m (B) 10 mN/m et (C) 15 mN/m.

Au niveau de l'interface film-air, l'augmentation progressive de la DLD avec une valeur indépendante de la sous-phase jusqu'à une profondeur limite notée  $z_{lim}$ , est associée à la présence d'air. Sur cette gamme de profondeur, la DLD mesurée s'écrit :

$$Nb_m = \phi_{CA}Nb_{CA} + \phi_{air}Nb_{air}$$

soit une fraction volumique de CA donnée par :  $\phi_{CA} = \frac{Nb_m}{Nb_{CA}}$

A une profondeur supérieure à  $z_{lim}$ , la DLD de la couche dépendant de la sous-phase utilisée, cela indique son hydratation. En effet, une monocouche hydratée de CA mesurée sur  $s\phi_{air}$  (DLD nulle) va voir sa DLD diminuer avec l'augmentation de la fraction d'eau, tandis que celle mesurée sur  $s\phi_{D2O}$  va voir sa DLD augmenter. Ainsi, dans cette gamme de profondeur, la DLD mesurée sur  $s\phi_{D2O}$  notée  $Nb_{m D2O}$  s'écrit :

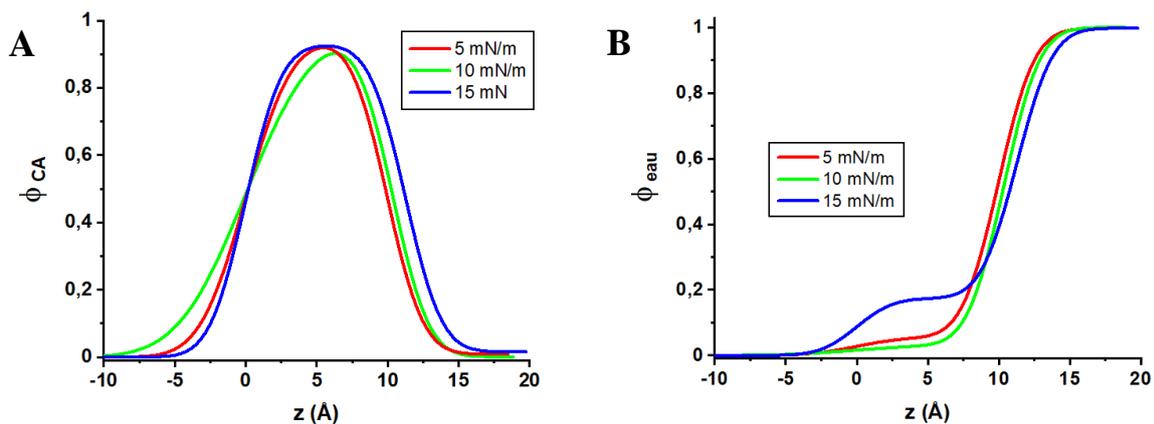
$$Nb_{m D2O} = \phi_{CA}Nb_{CA} + \phi_{eau}Nb_{s\phi D2O}$$

où  $\phi_{CA}$  et  $\phi_{eau}$  sont les fractions volumiques en CA et en eau. Tandis que la DLD mesurée sur la sous-phase  $s\phi_{air}$ ,  $Nb_{m air}$ , s'écrit comme :

$$Nb_{m air} = \phi_{CA}Nb_{CA}$$

Ainsi dans cette gamme de profondeur  $z > z_{lim}$ , la fraction volumique en CA,  $\phi_{CA}$ , est facilement déterminée à partir de la courbe de la DLD mesurée sur la sous-phase  $s\phi_{air}$ . Enfin la fraction en eau,  $\phi_{eau}$ , peut être déterminée par la relation  $\phi_{eau} = 1 - \phi_{CA}$ .

La Figure 3.17 présente les profils des fractions volumiques  $\phi_{CA}$  et  $\phi_{eau}$  en fonction de la profondeur  $z$ . Ces profils présentent peu de variations en fonction de la pression de surface. Les courbes de  $\phi_{CA}$  (Figure 3.17A), permettent de visualiser l'épaisseur de la monocouche de CA voisine de 10 Å quelle que soit la pression de surface.



**Figure 3.17** : Profils de la fraction volumique (A) en CA et (B) en eau en fonction de la profondeur  $z$  pour une monocouche de CA à l'interface eau-air à 5, 10 et 15 mN/m.

L'hydratation de la couche illustrée par les courbes de profils  $\phi_{eau}$  (Figure 3.17B), indique que l'ensemble du film est très légèrement hydraté.

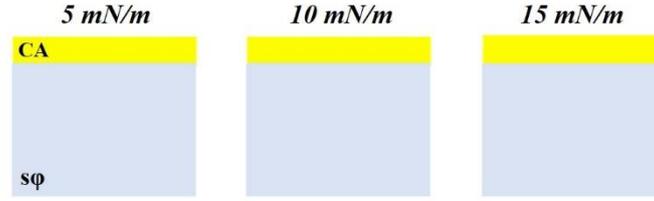
Le Tableau 3.3 présente les valeurs d'épaisseur effective  $e_e$  déterminées à partir des profils de la fraction volumique en CA en fonction de la pression de surface. Ensuite la masse de CA,  $m_{CA}$ , est calculée à chaque pression de surface par le produit de l'épaisseur effective par la masse volumique du CA ( $\rho_{CA}=1,3 \text{ g/cm}^3$ ) et par l'aire  $A_c$  occupée par la monocouche. Ce calcul est présenté dans le Tableau 3.3.

Pression de surface	5 mN/m	10 mN/m	15 mN/m
$e_e = \int \phi_{CA} dz \text{ (Å)}$	9,5	10,0	10,6
Aire de la cuve, $A_c \text{ (cm}^2\text{)}$	293	252	213
Masse de CA, $m_{CA} \text{ (x}10^{-5} \text{ g)}$	3,6	3,3	2,9
$e_R$	8 %	15 %	26 %
$A_c(\pi_1)/A_c(\pi_2)$	1,2		1,2
$e_e(\pi_2)/e_e(\pi_1)$	1,1		1,1

**Tableau 3.3** : Masses en CA calculées pour un film de Langmuir de CA à partir de l'épaisseur effective  $e_e$  de la couche et de l'aire de la cuve  $A_c$ , et les erreurs relatives par rapport à la masse théorique déposée, à chaque pression de surface. Les rapports des aires de la cuve et des épaisseurs effectives entre 5 et 10 mN/m puis entre 10 et 15 mN/m sont également présentés.

Ces valeurs peuvent être comparées à la masse de CA déposé à la surface de l'eau. Ainsi pour un volume de 125  $\mu\text{L}$  épandu à l'interface eau-air à partir d'une solution de CA de concentration 0,3 mg/ml, la masse déposée est de  $3,9 \cdot 10^{-5} \text{ g}$ . Les erreurs relatives sur les masses ont été calculées pour chaque pression de surface et reportées dans le Tableau 3.3, respectivement à 5, 10 et 15 mN/m. Compte-tenu des incertitudes liées à la concentration et au volume de la solution polymère épandue à la surface de l'eau, les erreurs relatives sur les masses sont correctes. Afin de vérifier la conservation du volume entre deux pressions de surface successives ( $V = e_e \times A_c = \text{cste}$ ), les rapports d'aires de cuve et d'épaisseurs effectives entre 5 et 10 mN/m puis entre 10 et 15 mN/m sont présentés à titre de comparaison dans le Tableau 3.3.

En conclusion, la caractérisation d'une monocouche de CA à l'interface eau-air nous a permis de déterminer qu'il s'agit d'une couche très fine légèrement hydratée dont les propriétés varient peu lors de sa compression. La Figure 3.18 illustre l'évolution peu significative de la structure verticale de la monocouche de CA avec la pression de surface



**Figure 3.18** : Illustration de la structure verticale d'une monocouche de CA à 5, 10 et 15 mN/m à l'interface eau-air.

### II.3. Monocouches de Langmuir mixtes CA/PBd

#### II.3.i. Méthodologie générale

Ce paragraphe porte sur la caractérisation de trois films mixtes CA/PBd de fractions volumiques différentes ( $\phi_{CA}=0,2$ ,  $\phi_{CA}=0,5$  et  $\phi_{CA}=0,7$ ). Cette étude a pour but de connaître leur structure verticale en fonction de la pression de surface et ainsi compléter l'étude des propriétés de mélange. Ces films mixtes ont été étudiés sur trois sous-phases différentes. Deux de ces sous-phases, notées  $s\phi_{CA}$  et  $s\phi_{PBd}$ , permettent d'éteindre respectivement le CA et le PBd en utilisant des mélanges H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O correspondant respectivement aux DLD du CA ( $Nb = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) et du PBd ( $Nb = 5,74 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ). Ces sous-phases permettent de caractériser le comportement de l'un et l'autre des deux polymères au sein du mélange. La troisième sous-phase utilisée possède une DLD correspondant à celle d'un film homogène à la fois verticalement et latéralement à des distances supérieures à la longueur de cohérence des neutrons de l'ordre du micromètre. Ainsi sa DLD, notée  $Nb_{s\phi_{FH}}$ , est déterminée en considérant les fractions volumiques des deux polymères, telle que :

$$Nb_{s\phi_{FH}} = \phi_{PBd}Nb_{PBd} + \phi_{CA}Nb_{CA}$$

Cette sous-phase est notée  $s\phi_{FH}$ . Ainsi, une monocouche homogène déposée sur une telle sous-phase devient « invisible ». Sa courbe de réflectivité est dans ce cas identique à celle de la sous-phase seule.

Pour chacune des trois pressions de surface étudiées et pour chacun des films mixtes, un protocole a été mis en place pour l'analyse des courbes de réflectivité. La première étape clé consiste à vérifier l'homogénéité verticale du film. Pour cela, la courbe de réflectivité mesurée en présence du film mixte sur la sous-phase  $s\phi_{FH}$  est superposée à celle de la sous-phase seule,  $s\phi_{FH}$ . Si les deux courbes sont confondues, les courbes de réflectivité obtenues sur les sous-phases  $s\phi_{CA}$  et  $s\phi_{PBd}$ , peuvent être ajustées simultanément à l'aide d'un modèle à une couche

de DLD libre. La DLD obtenue par l'ajustement de ces deux courbes doit être voisine de celle du film homogène correspondant à :

$$Nb_{FH} = \phi_{PBd}Nb_{PBd} + \phi_{CA}Nb_{CA}$$

Si l'ajustement est correct, le film est bien homogène verticalement (et latéralement à des échelles supérieures au micron).

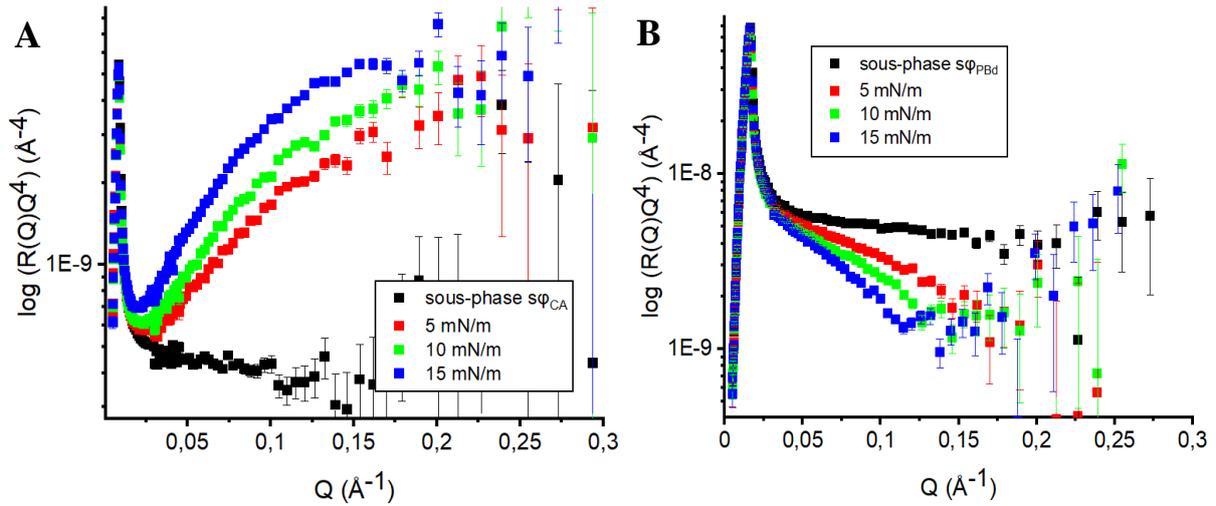
Dans le cas où la courbe de réflectivité mesurée pour le film déposé sur la sous-phase  $s\phi_{FH}$  n'est pas superposée à celle de la sous-phase, le film n'est pas homogène verticalement. Le modèle est alors incrémenté d'une couche supplémentaire, et plus si nécessaire. Les courbes de réflectivité mesurées sur les trois sous-phases différentes sont alors ajustées simultanément pour déterminer le modèle permettant le meilleur ajustement. Les profils de DLD en fonction de la profondeur sur chacune des trois sous-phases peuvent alors être extraits. Ils sont ensuite interprétés afin de déduire les profils de fractions volumiques de PBd, de CA et d'eau au sein du film. De l'air peut également être présent au voisinage de l'interface film-air. Nous verrons dans chaque cas comment analyser les profils de DLD.

Dans un premier temps, nous exposerons les résultats obtenus pour le mélange avec des fractions volumiques équivalentes pour les deux polymères ( $\phi_{CA} = 0,5$ ), correspondant au cas le plus simple. Enfin, nous aborderons les cas des films mixtes constitués majoritairement de PBd ou de CA.

### *II.3.ii. Structure verticale du film mixte CA/PBd $\phi_{CA} = 0,5$*

Le film mixte de fraction volumique  $\phi_{CA} = 0,5$  a été caractérisé selon la méthodologie énoncée ci-dessus. La DLD de ce mélange est de  $3,70 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ . La sous-phase  $s\phi_{FH}$  est donc composée d'un mélange avec 61,1% de  $D_2O$  et 38,9% d' $H_2O$ .

La Figure 3.19 présente les courbes de réflectivité des films mixtes mesurées sur les sous-phases  $s\phi_{CA}$  et  $s\phi_{PBd}$ , à 5, 10 et 15 mN/m. Dans les deux cas, les courbes enregistrent des variations significatives lors de l'augmentation de la pression de surface. Celles obtenues sur la sous-phase  $s\phi_{CA}$  (Figure 3.19A) ont la même allure générale que celles mesurées pour la monocouche pure de PBd sur la même sous-phase (Figure 3.5B). La première frange d'interférence, due à l'épaississement de la monocouche, est visible à 15 mN/m avec l'apparition d'un maximum secondaire. Sur la sous-phase  $s\phi_{PBd}$ , l'évolution des courbes est inversée puisque la DLD de la couche est cette fois-ci inférieure à celle de la sous-phase. La première frange d'interférence est également visible à 15 mN/m sur cette sous-phase.

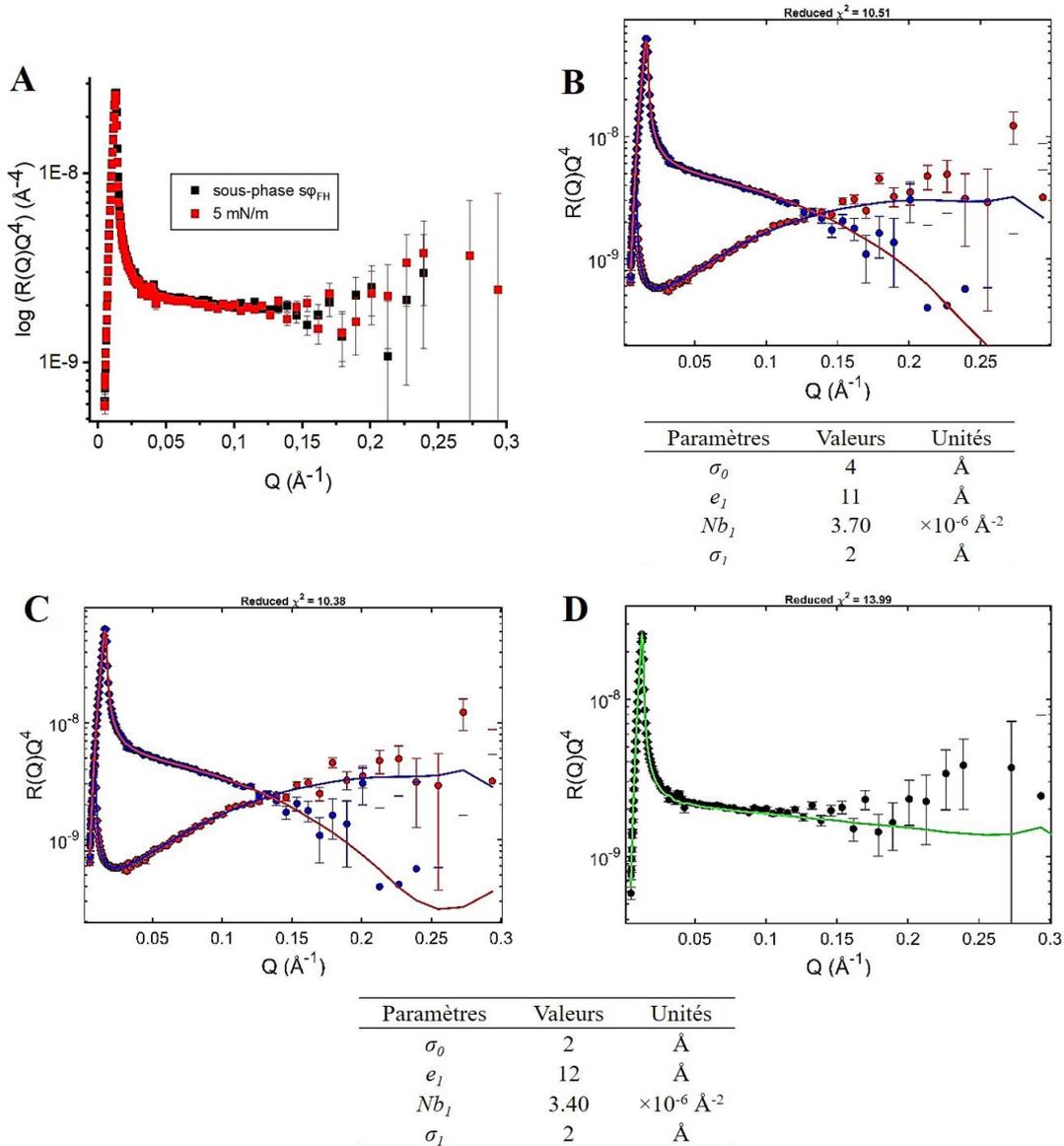


**Figure 3.19** : Réflectivité en représentation  $RQ^4$  en fonction de  $Q$  pour une monocouche de CA/PBd  $\phi_{CA} = 0,5$  à l'interface eau-air à 3 pressions de surface 5, 10 et 15 mN/m sur une sous-phase (A)  $s\phi_{CA}$  ( $Nb = 1,67.10^{-6} \text{ \AA}^2$ ) et (B)  $s\phi_{PBd}$  ( $Nb = 5,74.10^{-6} \text{ \AA}^2$ ). Dans les deux cas, la courbe de réflectivité de la sous-phase est présentée en noir.

Les courbes de réflectivité ont ensuite été analysées selon la méthodologie détaillée précédemment. Considérons d'abord les résultats obtenus à la pression de surface de 5 mN/m :

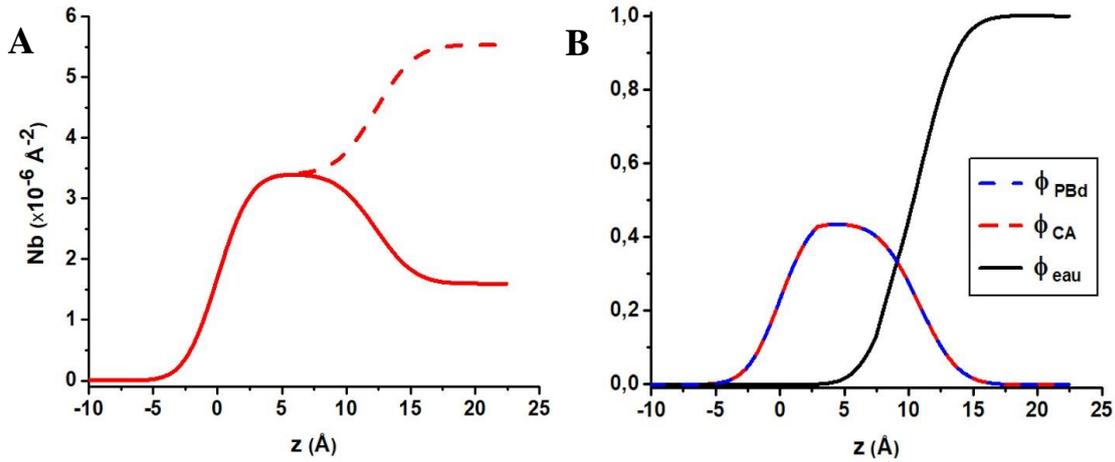
**5 mN/m** : Considérons d'abord les résultats obtenus en utilisant la sous-phase  $s\phi_{FH}$  (Figure 3.20). La courbe de réflectivité de la monocouche à 5 mN/m semble confondue avec celle de la sous-phase  $s\phi_{FH}$  (Figure 3.20A). Cette observation, tendant à indiquer un film homogène verticalement à cette pression de surface, est confirmée par l'ajustement des courbes obtenues sur les sous-phases  $s\phi_{CA}$  et  $s\phi_{PBd}$  à l'aide d'un modèle à une couche de DLD fixée à  $3,70.10^{-6} \text{ \AA}^2$  (Figure 3.20 B). Les courbes sont correctement ajustées et l'épaisseur du film est de 11 Å avec une faible rugosité aux deux interfaces (2-4 Å).

Nous avons également ajusté ces courbes en utilisant un modèle à une couche de DLD variable (Figure 3.20C). Dans ce cas, on obtient une couche d'une épaisseur de 12 Å avec une DLD de  $3,40.10^{-6} \text{ \AA}^2$ , soit des valeurs très proches de celles obtenues en fixant la DLD à celle du film homogène ( $Nb = 3,70.10^{-6} \text{ \AA}^2$ ). La valeur de DLD obtenue indique une légère hydratation. Nous avons vérifié que ce modèle ajuste aussi correctement la courbe de réflectivité obtenue sur la sous-phase  $s\phi_{FH}$  (Figure 3.20D). En conclusion, à 5 mN/m, la monocouche est homogène verticalement, d'une épaisseur voisine de 12 Å et très faiblement hydratée.



**Figure 3.20** : Réflectivité en représentation  $RQ^4$  en fonction de  $Q$  pour une monocouche de CA/PBd  $\phi_{CA} = 0,5$  à l'interface eau-air à 5 mN/m sur une sous-phase  $s\phi_{FH}$  ( $Nb = 3,70 \cdot 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$ ) (A, D) et sur les sous-phases  $s\phi_{CA}$  ( $Nb = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$  points rouges, trait bleus) et  $s\phi_{PBd}$  ( $Nb = 5,74 \cdot 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$  points bleus, trait rouge) (B, C). Les courbes théoriques obtenues par ajustement avec les paramètres présentés dans les tableaux pour un modèle à une couche de DLD fixée à  $3,70 \cdot 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$  (B) ou variable (C, D).

La Figure 3.21A présente les profils de DLD en fonction de  $z$  obtenus à 5 mN/m et calculés à partir du modèle correspondant à la Figure 3.20C (couche d'une épaisseur de 12  $\text{\AA}$  avec une DLD de  $3,40 \cdot 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$ ), pour les sous-phases  $s\phi_{CA}$  et  $s\phi_{PBd}$ . A partir de ces courbes, on peut déduire les profils de fractions volumiques en CA,  $\phi_{CA}$ , et en PBd,  $\phi_{PBd}$ , sachant que le mélange étudié est tel que  $\phi_{CA} = \phi_{PBd}$ .



**Figure 3.21 :** (A) Profils de DLD en fonction de la profondeur  $z$ , obtenus pour une monocouche de CA/PBd  $\phi_{CA} = 0,5$ , à 5 mN/m sur les deux sous-phases  $s\phi_{CA}$  ( $Nb = 1,67.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) (trait plein) et  $s\phi_{PBd}$  ( $Nb = 5,74.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) (pointillés) (B) Profils des fractions volumiques en PBd, en CA et en eau en fonction de  $z$ .

Au voisinage de l'interface film-air et jusqu'à une profondeur  $z_{lim}$  correspondant au maximum de la DLD, celle-ci est indépendante de la sous-phase. Dans cette gamme de  $z$ , les fractions volumiques de polymères peuvent être déterminées en prenant en compte la présence d'air. Ainsi pour  $z < z_{lim}$  :

$$Nb_m = \phi_{CA}Nb_{CA} + \phi_{PBd}Nb_{PBd} + \phi_{air}Nb_{air}$$

Puisque  $Nb_{air} = 0$ , on obtient :

$$\phi_{CA} = \phi_{PBd} = \frac{Nb_m}{Nb_{CA} + Nb_{PBd}}$$

Au-delà de cette profondeur, la DLD dépend de la sous-phase en raison de la présence d'eau. Ainsi pour  $z > z_{lim}$  :  $\phi_{CA} + \phi_{PBd} + \phi_{eau} = 1$  (avec  $\phi_{CA} = \phi_{PBd}$ ) et la DLD mesurée sur chacune des sous-phases s'écrit :

$$Nb_{mCA} = \phi_{CA}Nb_{CA} + \phi_{PBd}Nb_{PBd} + \phi_{eau}Nb_{s\phi_{CA}}$$

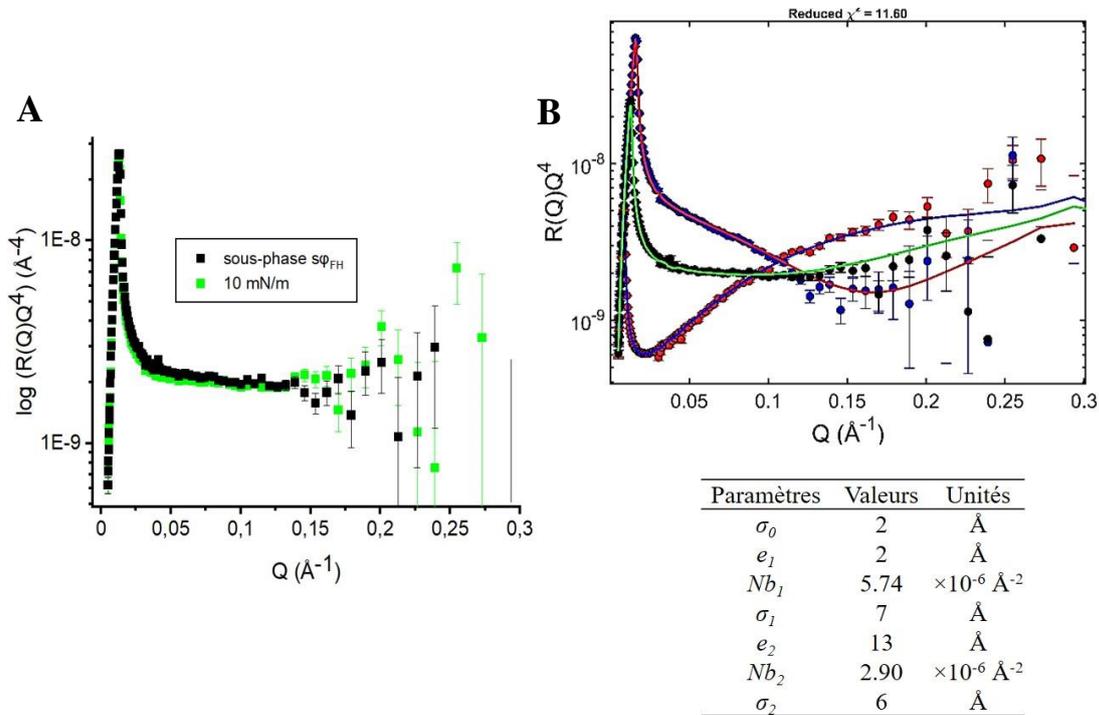
$$Nb_{mPBd} = \phi_{CA}Nb_{CA} + \phi_{PBd}Nb_{PBd} + \phi_{eau}Nb_{s\phi_{PBd}}$$

En remplaçant  $\phi_{eau}$  par  $1 - \phi_{CA} - \phi_{PBd}$  dans la première équation, et en considérant que la DLD de la sous-phase  $s\phi_{CA}$  correspond à la DLD du CA  $Nb_{s\phi_{CA}} = Nb_{CA}$ , on obtient :

$$\phi_{CA} = \phi_{PBd} = \frac{Nb_{mCA} - Nb_{CA}}{Nb_{PBd} - Nb_{CA}}$$

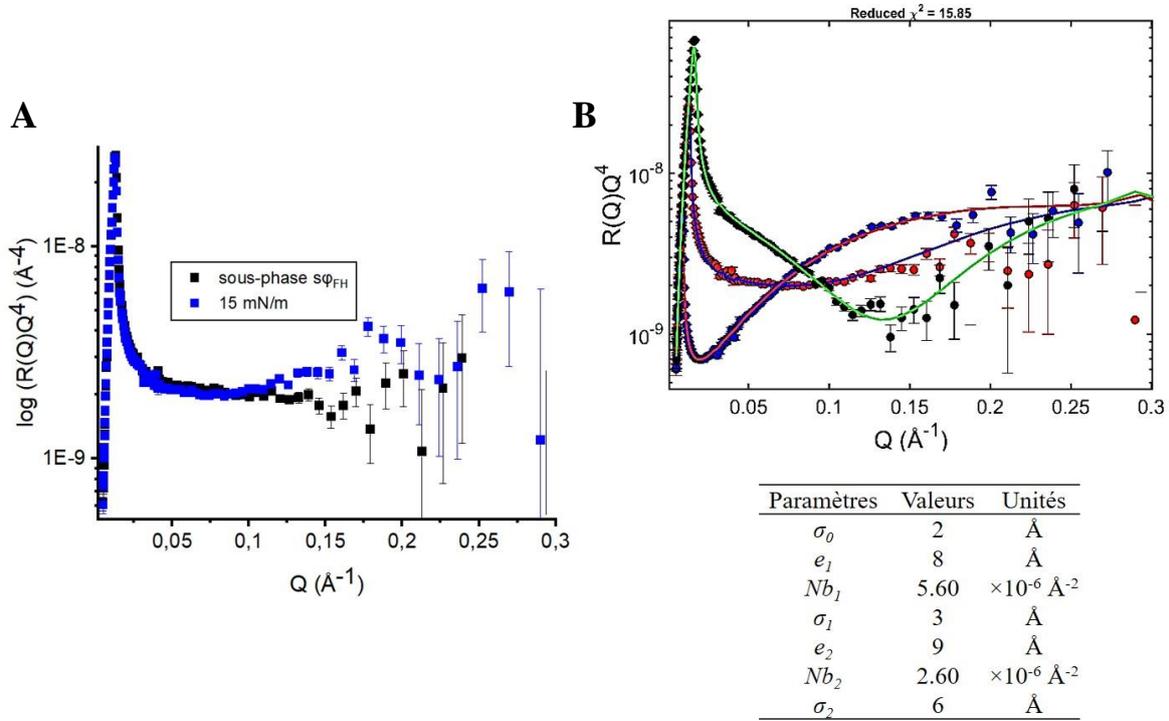
La Figure 3.21B montre les fractions volumiques de chaque polymère et d'eau obtenues en fonction de la profondeur  $z$ . Ces profils illustrent bien la faible hydratation partielle de la monocouche.

**10 mN/m :** La Figure 3.22A montre la superposition de la courbe de réflectivité de la monocouche à 10 mN/m sur la sous-phase  $s\varphi_{FH}$  avec celle de la sous-phase seule. Les courbes ne semblent pas très bien superposées et le faible décalage observé est confirmé par le mauvais ajustement des courbes mesurées sur les sous-phases  $s\varphi_{CA}$  et  $s\varphi_{PBd}$  en utilisant un modèle à une seule couche. Un meilleur ajustement est obtenu avec un modèle à deux couches comme montré Figure 3.22B. Ce modèle révèle une couche supérieure d'épaisseur très fine (2 Å), avec une DLD égale à celle du PBd. La couche inférieure, plus épaisse (13 Å), possède une DLD de  $2,90 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ . La rugosité de 6 Å à l'interface entre ces deux couches indique qu'il ne s'agit pas de couches bien définies mais plutôt interdiffusées. Ce modèle est très différent de celui obtenu à plus faible pression de surface indiquant une modification de la structure du film lors de la compression. La monocouche n'est alors plus homogène verticalement. Nous allons voir que cette structure est similaire à 15 mN/m.



**Figure 3.22 :** Réflectivité en représentation  $RQ^4$  en fonction de  $Q$  pour une monocouche de CA/PBd  $\phi_{CA} = 0,5$  à l'interface eau-air à 10 mN/m sur une sous-phase (A)  $s\varphi_{FH}$  ( $Nb = 3,7 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) et (B)  $s\varphi_{FH}$  (points noirs, trait vert),  $s\varphi_{CA}$  ( $Nb = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  points rouges, trait bleus) et  $s\varphi_{PBd}$  ( $Nb = 5,74 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  points bleus, trait rouge) avec les courbes théoriques obtenues par ajustement avec les paramètres du tableau du dessous pour un modèle à deux couches.

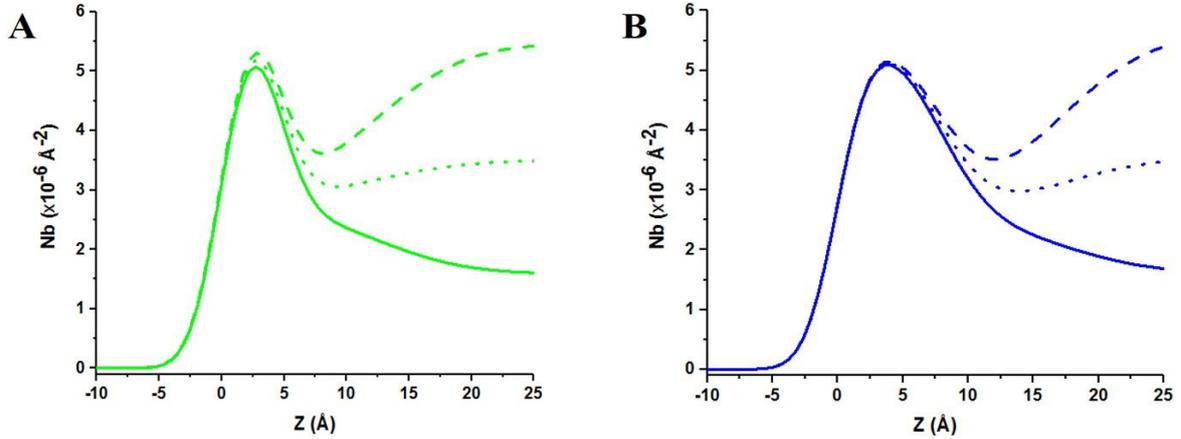
**15 mN/m :** La superposition de la courbe mesurée pour la monocouche à 15 mN/m sur la sous-phase  $s\phi_{FH}$  avec celle de la sous-phase correspondante est présentée sur la Figure 3.23A. Les deux courbes ne sont pas bien superposées indépendamment de la valeur des  $Q$ . La monocouche n'est donc pas homogène verticalement. Cette observation est en accord avec les résultats obtenus à 10 mN/m. L'ajustement simultané des courbes de réflectivité obtenues sur les trois sous-phases permet de déterminer un modèle à deux couches, proche de celui obtenu à 10 mN/m (Figure 3.23B). La couche supérieure, d'une épaisseur de 8 Å, possède une DLD très proche de celle du PBd ( $5,60 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ). La couche inférieure, d'une épaisseur équivalente (9 Å), a une DLD de  $2,60 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ . La rugosité élevée à l'interface film-eau de 6 Å est invariante par rapport à celle à 10 mN/m alors que celle entre les deux couches a diminué (3 Å) par rapport à sa valeur à 10 mN/m.



**Figure 3.23 :** Réflectivité en représentation  $RQ^4$  en fonction de  $Q$  pour une monocouche de CA/PBd  $\phi_{CA} = 0,5$  à l'interface eau-air à 15 mN/m sur une sous-phase (A)  $s\phi_{FH}$  ( $Nb = 3,70 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) et (B)  $s\phi_{FH}$  (points rouges, trait bleu),  $s\phi_{CA}$  ( $Nb = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  points bleus, trait rouge) et  $s\phi_{PBd}$  ( $Nb = 5,74 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  points noirs, trait vert) avec les courbes théoriques obtenues par ajustement avec les paramètres du tableau du dessous pour un modèle à deux couches.

Ainsi, à 10 et 15 mN/m, une partie du PBd semble être expulsée de la surface de l'eau. La DLD de la partie inférieure du film, de  $2,90 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  et  $2,60 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  respectivement à 10 et 15 mN/m, s'éloigne progressivement de celle du film homogène ( $3,70 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ), illustrant l'expulsion d'une partie du PB vers l'interface film-air à mesure que la pression de surface augmente.

La Figure 3.24 présente les profils de DLD en fonction de  $z$  obtenus d'après les modèles présentés ci-dessus, pour les trois sous-phases dans le cas d'une monocouche comprimée à 10 (Figure 3.24A) et 15 mN/m (Figure 3.24B). Le profil de DLD varie en fonction de  $z$  entre 0 (DLD de l'air) et la valeur de DLD de la sous-phase.



**Figure 3.24** : Profils de DLD en fonction de la profondeur  $z$ , obtenus pour une monocouche de CA/PBd  $\phi_{CA} = 0,5$  sur trois sous-phases  $s\phi_{CA}$  ( $Nb = 1,67.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) (trait plein),  $s\phi_{FH}$  ( $Nb = 3,70.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) (pointillés) et  $s\phi_{PBd}$  ( $Nb = 5,74.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) (tirets) à (A) 10 mN/m et (B) 15 mN/m.

Sur ces profils de DLD, on distingue deux gammes de profondeur  $z$  différentes. En partant de l'interface avec l'air, les valeurs de DLD augmentent depuis celle de l'air, nulle, jusqu'à un maximum voisin de la DLD du PBd illustrant l'enrichissement en PBd de la partie supérieure de la monocouche, dans la gamme des  $z$  de 0 à 5 Å. Jusqu'à une profondeur limite notée  $z_{lim}$  proche du maximum de DLD, la DLD mesurée est indépendante de la sous-phase ( $Nb_{mCA} = Nb_{mPBd} = Nb_{mFH}$ ). La valeur du maximum et ce comportement indépendant de la sous-phase traduisent la présence de PBd et d'air dans cette gamme de  $z$ . Dans ce cas, la DLD mesurée s'exprime comme :

$$Nb_m = \phi_{PBd} Nb_{PBd} + \phi_{air} Nb_{air}$$

avec  $\phi_{air} = 1 - \phi_{PBd}$ . Ainsi, puisque la DLD de l'air est nulle, pour  $z \leq z_{lim}$  on a :

$$\phi_{PBd} = \frac{Nb_m}{Nb_{PBd}}$$

Au-delà de la profondeur  $z_{lim}$ , le profil de DLD mesuré est influencé par la sous-phase en raison de la présence d'eau au sein du film. L'allure des profils indique également la présence des deux polymères dans cette gamme de profondeur. En effet, sur la sous-phase  $s\phi_{PBd}$ , dans la gamme de  $z$  d'environ 3 Å (maximum de DLD) jusqu'à 20-25 Å, la DLD diminue avant de remonter jusqu'à la valeur de la sous-phase en raison de la présence de CA. A l'inverse, sur la sous-phase  $s\phi_{CA}$ , dans la même gamme de  $z$ , la DLD diminue jusqu'à atteindre seulement vers

20-25 Å la valeur correspondant à la sous-phase, ce qui indique la présence de PBd dans la partie inférieure du film.

Compte-tenu des valeurs de DLD obtenues dans cette partie inférieure du film ( $2,90 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  et  $2,60 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  respectivement à 10 et 15 mN/m), celle-ci est constituée d'un mélange de CA, de PBd et d'eau. Ainsi les DLD mesurées sur chacune des trois sous-phases s'écrivent :

$$\begin{aligned} Nb_{mCA} &= \phi_{PBd} Nb_{PBd} + \phi_{CA} Nb_{CA} + \phi_{eau} Nb_{s\phi CA} \\ Nb_{mPBd} &= \phi_{PBd} Nb_{PBd} + \phi_{CA} Nb_{CA} + \phi_{eau} Nb_{s\phi PBd} \\ Nb_{mFH} &= \phi_{PBd} Nb_{PBd} + \phi_{CA} Nb_{CA} + \phi_{eau} Nb_{s\phi FH} \end{aligned}$$

De plus  $\phi_{CA} + \phi_{PBd} + \phi_{eau} = 1$

Ainsi en remplaçant  $\phi_{eau}$  dans la première équation et en considérant  $Nb_{s\phi CA}$  équivalent à sa valeur théorique, on en déduit que :

$$\phi_{PBd} = \frac{Nb_{mCA} - Nb_{CA}}{Nb_{PBd} - Nb_{CA}}$$

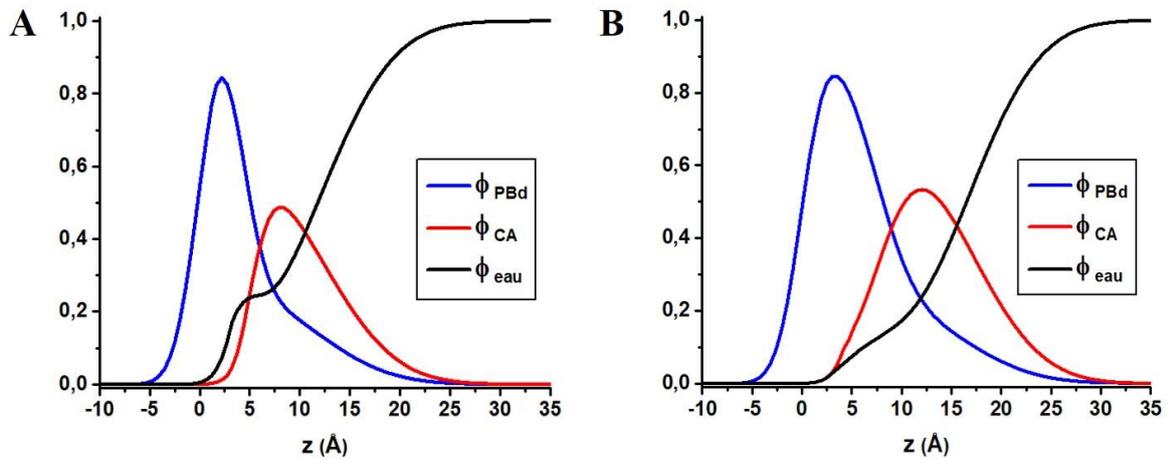
De manière similaire, la seconde équation donne

$$\phi_{CA} = \frac{Nb_{mPBd} - Nb_{PBd}}{Nb_{CA} - Nb_{PBd}}$$

Enfin,

$$\phi_{eau} = 1 - (\phi_{CA} + \phi_{PBd})$$

Ainsi nous avons pu représenter les trois fractions volumiques,  $\phi_{PBd}$ ,  $\phi_{CA}$  et  $\phi_{eau}$ , Figure 3.25, permettant de décrire le système en suivant l'axe  $z$ , à 10 et 15 mN/m. Ces courbes nous apportent une meilleure compréhension des modifications subies par la monocouche lors de sa compression.



**Figure 3.25** : Profils des fractions volumiques en PBd, en CA et en eau en fonction de  $z$ , obtenus pour une monocouche de CA/PBd  $\phi_{CA} = 0,5$ , à (A) 10 mN/m et (B) 15 mN/m.

A 10 mN/m, l'allure des profils des fractions volumiques des deux polymères est significativement différente. Une partie du PBd est expulsée vers l'interface avec l'air, les deux polymères sont alors partiellement séparés. Il est important de souligner que bien que ce film de Langmuir soit décrit par un modèle à deux couches, ce système est en réalité constitué de deux couches interdiffusées. Il y a en effet un enrichissement du PBd vers l'interface avec l'air tandis que le CA toujours mélangé à une partie du PBd reste au contact de l'eau. Cette partie inférieure du film est très légèrement hydratée. A 15 mN/m, la monocouche est plus épaisse dans son ensemble et l'enrichissement en PBd à l'interface avec l'air est plus important entraînant un épaissement de la partie supérieure.

Les épaisseurs effectives de chacun des deux polymères, calculées par l'intégration de leurs fractions volumiques respectives sur l'épaisseur totale du film, sont présentées dans le Tableau 3.4. L'aire de la cuve entre les barrières  $A_c$  est également détaillée pour chaque pression de surface, permettant de remonter au volume occupé par chaque polymère puis à sa masse (Tableau 3.4).

Pression de surface	5 mN/m		10 mN/m		15 mN/m	
	CA	PBd	CA	PBd	CA	PBd
$e_e \text{ CA et } e_e \text{ PBd } (\text{Å})$	4,8	4,8	4,9	6,8	6,8	9,2
$A_c \text{ (cm}^2\text{)}$	286		257		231	
$m_{CA} \text{ et } m_{PBd} \text{ (}\times 10^{-5} \text{ g)}$	1,8	1,2	1,6	1,5	2,0	1,8
Erreur relative	5%	4%	18%	17%	5%	38%
$A_c(\pi_1)/A_c(\pi_2)$	1,2			1,2		
$e_e(\pi_2)/e_e(\pi_1)$	1,2			1,3		

**Tableau 3.4** : Masses en CA et en PBd obtenues à partir de leurs volumes au sein d'une monocouche CA/PBd,  $\phi_{CA}=0,5$  à 5, 10 et 15 mN/m avec les erreurs relatives sur les masses par rapport à la masse déposée à l'interface eau-air ; les rapports des aires de cuve et des épaisseurs effectives entre 5 et 10 mN/m et entre 10 et 15 mN/m sont également présentés.

D'autre part, la masse de CA déposée lors de l'épandage du mélange est donnée par la relation :

$$m_{CA} = x_{CA} n_d M_{CA} \quad (3.3)$$

où  $x_{CA}$  représente la fraction molaire en CA ( $x_{CA}=0,3$ ),  $M_{CA}$  la masse molaire d'un motif de CA (212,5 g/mol) et  $n_d$  représente le nombre de moles total déposées. Pour 150  $\mu\text{l}$  d'une solution de concentration  $2,0 \cdot 10^{-3}$  mol/L, on obtient  $n_d=3,0 \cdot 10^{-7}$  mol ainsi  $m_{CA}= 1,9 \cdot 10^{-5}$  g.

De manière similaire, la masse déposée de PBd est donnée par :

$$m_{PBd} = (1 - x_{CA}) n_d M_{PBd} \quad (3.4)$$

Ainsi, sachant que la masse molaire d'un motif de PBd est  $M_{PBd}=60,1$  g/mol, on obtient  $m_{PBd}=1,3.10^{-5}$  g. Comme précédemment, nous avons pu en déduire les erreurs relatives sur les masses de chacun des deux polymères aux différentes pressions de surface. Quelle que soit la pression de surface, les erreurs relatives sur les masses sont tout à fait raisonnables (erreur sur la masse du PBd néanmoins un peu plus élevée à 15 mN/m) compte-tenu des incertitudes expérimentales.

De plus de manière à vérifier la conservation du volume au cours de la compression, les ratios d'aire occupée par le film entre 5 et 10 mN/m et entre 10 et 15 mN/m sont comparés aux rapports des épaisseurs effectives correspondantes (Tableau 3.4). Les résultats obtenus sont bien cohérents.

Enfin, afin de vérifier la cohérence de ces résultats avec la fraction volumique introduite  $\phi_{CA}=0,5$ , la fraction volumique en CA déduite des mesures de réflectivité des neutrons est déterminée par le ratio entre le volume de CA et le volume total. Par simplification des aires géométriques, nous obtenons la relation suivante :

$$\phi_{CA} = \frac{\int \phi_{CA} dz}{\int \phi_{CA} dz + \int \phi_{PBd} dz} \quad (3.5)$$

Ainsi à 10 et 15 mN/m, les fractions volumiques en CA représentent respectivement 42 et 41% du mélange, ce qui est relativement cohérent avec les quantités introduites dans ce mélange (50%).

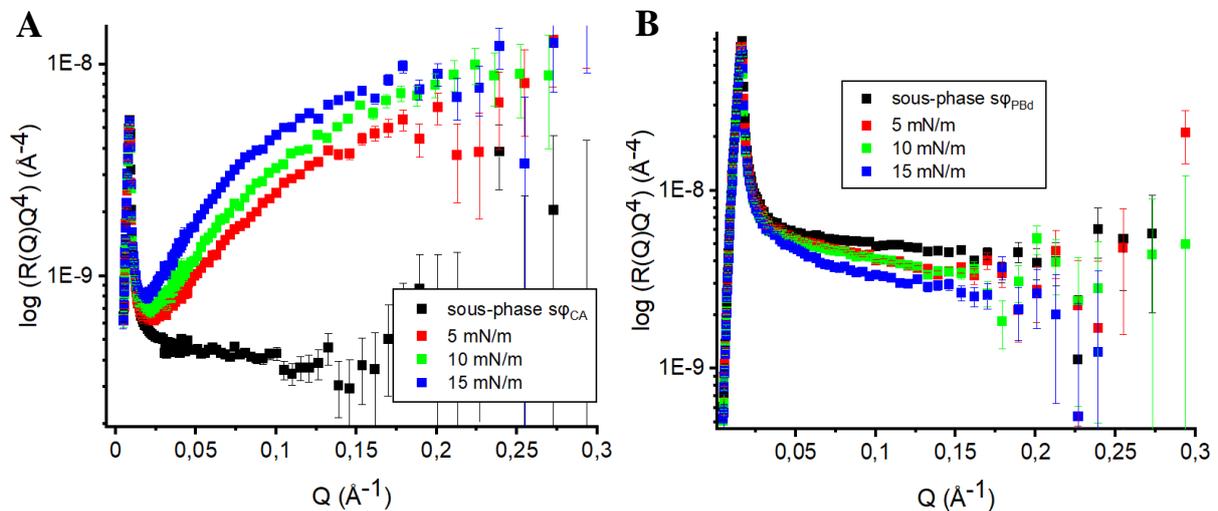
La caractérisation de ce film mixte CA/PB  $\phi_{CA}=0,5$  par réflectivité des neutrons a accru considérablement notre connaissance de sa structure verticale. Nous avons pu montrer que cette structure dépend de la pression de surface. A faible pression de surface, le film est une monocouche homogène faiblement hydratée. En augmentant la pression de surface, une démixtion partielle s'opère et les deux polymères créent deux couches interdiffusées. Une partie du polymère le plus hydrophobe, le PBd, forme une couche supérieure dense à l'interface avec l'air alors que la partie inférieure du film au contact de la sousphase, légèrement hydratée, est constituée de CA et de PBd.

### *II.3.iii. Structure verticale du film mixte CA/PBd $\phi_{CA} = 0,2$*

Le mélange CA/PBd  $\phi_{CA}=0,2$  ( $x_{CA}=0,1$  en fraction molaire) a été caractérisé comme le mélange précédent. La monocouche homogène verticalement et horizontalement pour des

distances supérieures au micromètre a une DLD de  $4,93 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ . La sous-phase  $s\phi_{FH}$  est donc réalisée avec 78,8 % D<sub>2</sub>O et 21,2 % H<sub>2</sub>O.

Les courbes de réflectivité de ce mélange obtenues sur les sous-phases  $s\phi_{CA}$  et  $s\phi_{PBd}$  à 5, 10 et 15 mN/m sont présentées Figure 3.26. Sur les trois films mixtes étudiés, le film mixte CA/PBd  $\phi_{CA}=0,2$  est le plus riche en PBd, ainsi l'évolution des courbes de réflectivité avec la pression de surface sur la sous-phase  $s\phi_{CA}$  est comparable à celle enregistrée pour la monocouche de PBd sur la même sous-phase (Figure 3.5B). A 15 mN/m, le maximum d'une première frange d'interférence est observable à grand Q. La fraction de CA au sein du mélange étant faible, les courbes mesurées pour la monocouche sur la sous-phase  $s\phi_{PBd}$  s'écartent assez peu de celle correspondant à la sous-phase, surtout à 5 et 10 mN/m.

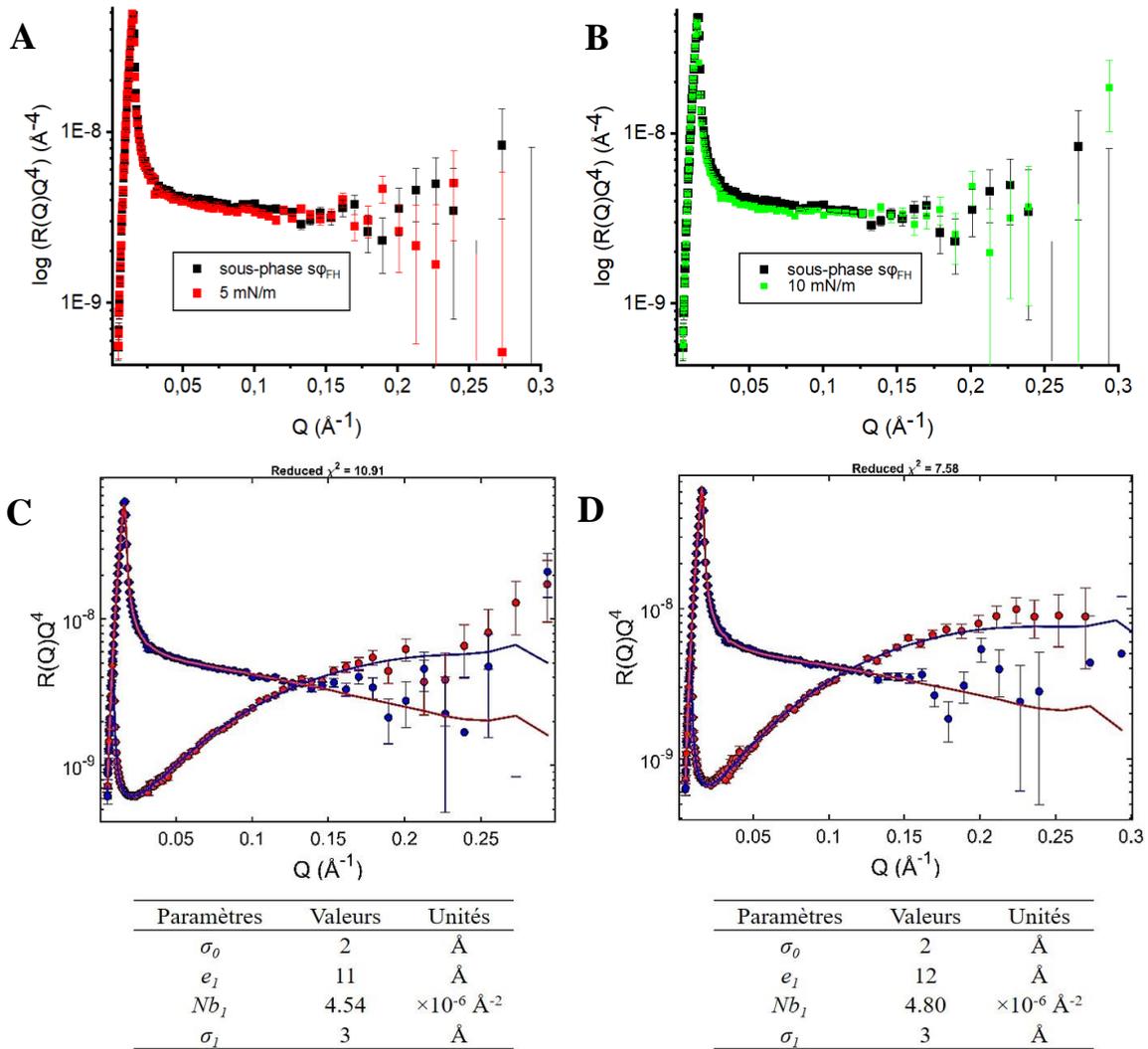


**Figure 3.26 :** Réflectivité en représentation  $RQ^4$  en fonction de  $Q$  pour une monocouche de CA/PBd  $\phi_{CA} = 0,2$  à l'interface eau-air aux trois pressions de surface 5, 10 et 15 mN/m sur une sous-phase (A)  $s\phi_{CA}$  ( $Nb = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) et (B)  $s\phi_{PBd}$  ( $Nb = 5,74 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ).

Comme précédemment, les courbes de réflectivité ont été ajustées à l'aide d'un modèle à une ou deux couches selon que la courbe mesurée pour le film sur la sous-phase  $s\phi_{FH}$  est superposée ou non à celle de la sous-phase. Ainsi les Figures 3.27 et 3.29 présentent le meilleur ajustement et les paramètres correspondants pour chacune des trois pressions de surface étudiées :

**5 mN/m et 10 mN/m :** Les superpositions des courbes de réflectivité de la sous-phase  $s\phi_{FH}$  et celle d'une monocouche CA/PB avec  $\phi_{CA} = 0,2$  à 5 mN/m et 10 mN/m, sont présentées respectivement Figure 3.27A et Figure 3.27B, et semblent indiquer que le film est homogène à ces pressions de surface. Les ajustements des courbes obtenues sur les sous-phases  $s\phi_{CA}$  et  $s\phi_{PBd}$  avec un modèle à une couche confirment l'homogénéité au sens de la réflectivité des

neutrons. Les courbes à 5 mN/m sont correctement ajustées pour une monocouche d'épaisseur 11 Å avec une DLD de  $4,54 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ . Cette légère variation par rapport à la valeur théorique d'un film homogène ( $Nb = 4,93 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) indique que la couche est légèrement hydratée. Avec l'augmentation de la pression de surface à 10 mN/m, l'épaisseur du film évolue peu (12 Å) et son hydratation diminue puisque la DLD de la monocouche à 10 mN/m, de  $4,80 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ , est très proche de celle d'un film homogène. La rugosité ne varie pas avec l'augmentation de la pression de surface et demeure faible avec des valeurs de 2 à 3 Å conformes à l'agitation thermique des molécules d'eau à l'interface avec l'air.



**Figure 3.27 :** Réflectivité en représentation  $RQ^4$  en fonction de  $Q$  pour une monocouche de CA/PBd  $\phi_{CA} = 0,2$  à l'interface eau-air sur une sous-phase  $s\phi FH$  ( $Nb = 4,93 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) à (A) 5 mN/m et (B) 10 mN/m, et simultanément sur les sous-phases  $s\phi CA$  ( $Nb = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  points rouges, trait bleu) et  $s\phi PBd$  ( $Nb = 5,74 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  points bleus, trait rouge) avec les courbes théoriques obtenues par ajustement avec les paramètres du tableau du dessous pour un modèle à une couche, à (C) 5 mN/m et (D) 10 mN/m.

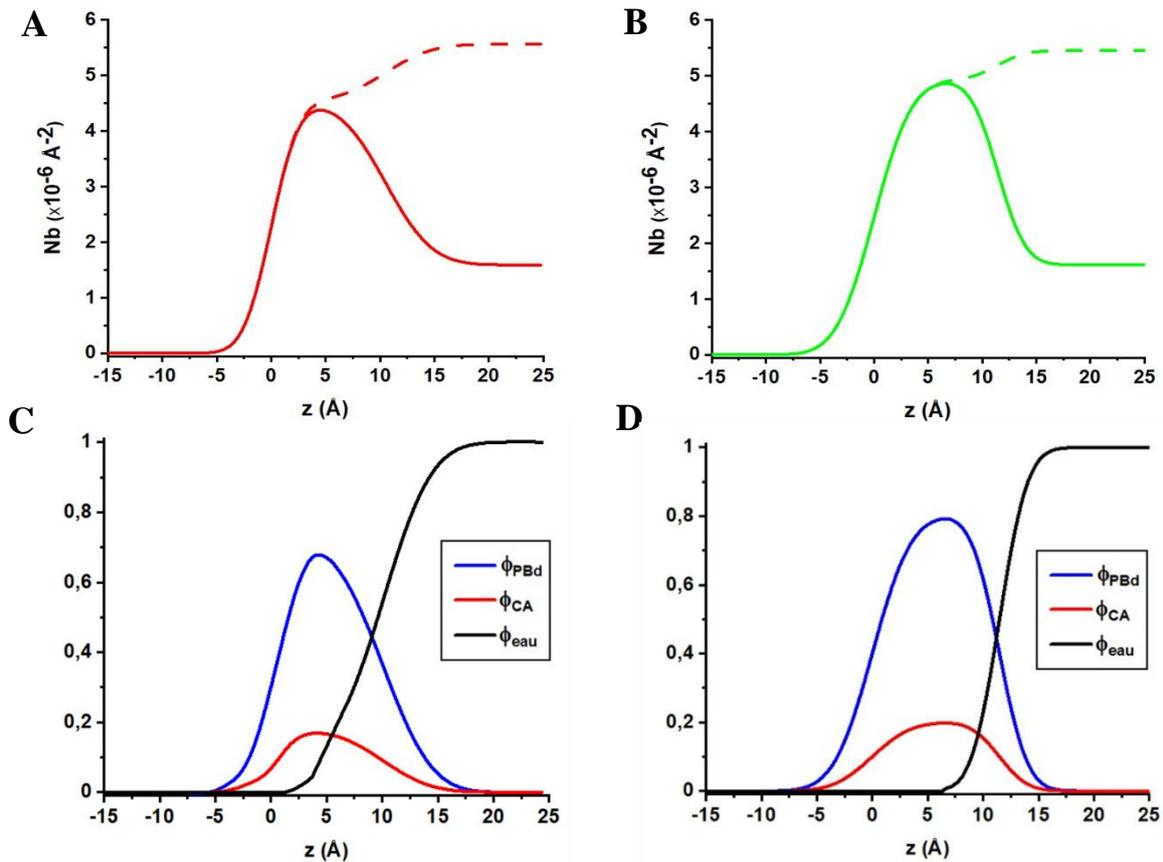
Les profils de DLD de la monocouche à 5 et 10 mN/m ont été extraits des ajustements précédents et sont présentés en fonction de la profondeur  $z$  sur les Figures 3.28A et 3.28B. Les courbes obtenues sur les deux sous-phases illustrent la légère hydratation de la monocouche à 5 mN/m et 10 mN/m. De la même manière que précédemment, nous avons considéré la présence d'air pour des valeurs de  $z$  inférieures au  $z_{lim}$  (profondeur au-delà de laquelle les DLD mesurées sur les deux sous-phases ne sont plus égales) et la présence d'eau pour des  $z$  supérieurs. Ainsi, en prenant en compte la fraction volumique de CA dans le film ( $\phi_{CA} = \phi_{PBd} \frac{0,2}{0,8}$ ), la fraction volumique en PBd est telle que :

$$\phi_{PBd} = \frac{4Nb_m}{4Nb_{PBd} + Nb_{CA}} \quad \text{pour } z < z_{lim}$$

$$\phi_{PBd} = \frac{Nb_{mCA} - Nb_{CA}}{Nb_{PBd} - Nb_{CA}} \quad \text{pour } z > z_{lim}$$

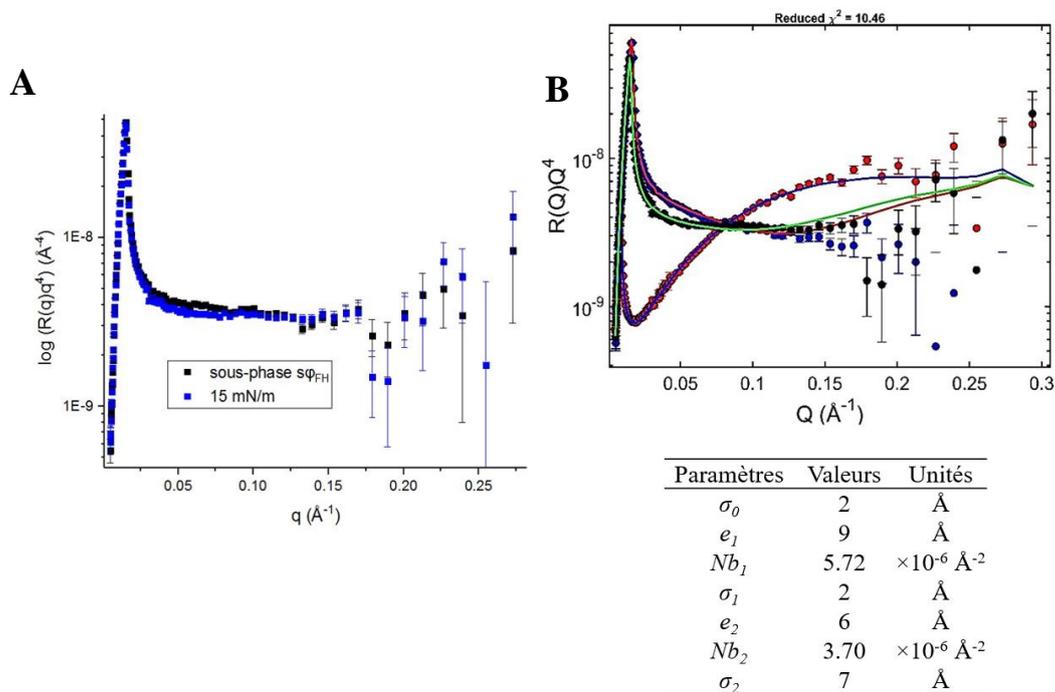
Enfin la fraction volumique en eau est donnée par :  $\phi_{eau} = 1 - \phi_{CA} - \phi_{PBd}$ .

Les profils des fractions volumiques  $\phi_{PBd}$ ,  $\phi_{CA}$  et  $\phi_{eau}$  en fonction de  $z$  sont présentés Figures 3.28C et 3.28D respectivement à 5 et 10 mN/m.



**Figure 3.28 :** Profils de DLD en fonction de la profondeur  $z$ , obtenus pour une monocouche de CA/PBd  $\phi_{CA} = 0,2$  sur deux sous-phases  $s\phi_{CA}$  ( $Nb = 1,67.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) (trait plein) et  $s\phi_{PBd}$  ( $Nb = 5,74.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) (tirets) à (A) 5 mN/m et (B) 10 mN/m. Profils des fractions volumiques en PBd, en CA et en eau en fonction de  $z$  à (C) 5 mN/m et (D) 10 mN/m.

**15 mN/m** : En superposant la courbe de réflectivité de la sous-phase  $s\phi_{FH}$  avec celle obtenue en présence de la monocouche à 15 mN/m (Figure 3.29A), nous pouvons remarquer que le film n'est plus homogène verticalement. Cela se confirme par le bon ajustement simultané des courbes réalisées sur les trois sous-phases par un modèle à deux couches (Figure 3.29B). La couche supérieure, d'une épaisseur de 9 Å, prend la valeur maximale du DLD correspondant à celle du PBd ( $5,74 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ). La couche inférieure, d'une épaisseur de 6 Å, a une DLD de  $3,70 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  très inférieure à celle d'un film homogène ( $4,93 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ). La rugosité élevée à l'interface couche inférieure-sous-phase ( $\sigma_2$ ), de 7 Å, est de l'ordre de l'épaisseur de la couche inférieure. Ceci tend à indiquer que cette couche, appauvrie en PBd, n'est pas bien définie mais plutôt interdiffusée avec la couche supérieure.



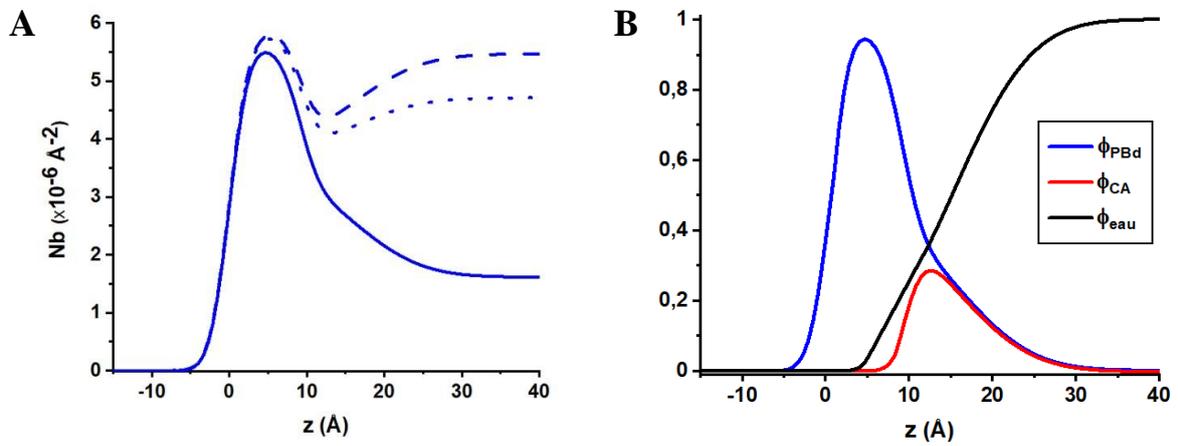
**Figure 3.29** : Réflectivité en représentation  $RQ^4$  en fonction de  $Q$  pour une monocouche de CA/PBd  $\phi_{CA} = 0,2$  à 15 mN/m à l'interface eau-air sur une sous-phase (A)  $s\phi_{FH}$  ( $Nb = 4,93 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) et (B) simultanément sur les trois sous-phases  $s\phi_{CA}$ ,  $s\phi_{PBd}$  et  $s\phi_{FH}$  avec les courbes théoriques obtenues par ajustement avec les paramètres du tableau du dessous pour un modèle à deux couches.

La Figure 3.30A présente les profils de DLD obtenus à partir de l'ajustement avec un modèle à deux couches sur les trois sous-phases. De la même manière que pour le mélange de fraction volumique en CA  $\phi_{CA} = 0,5$ , le profil de DLD sur la sous-phase  $s\phi_{CA}$  montre que la partie supérieure du film est constituée quasiment exclusivement de PBd (maximum de DLD très proche de la DLD du PBd) alors qu'au-delà, la DLD supérieure à celle de la sous-phase dans la partie inférieure du film indique la présence de PBd. De même, sur la sous-phase  $s\phi_{PBd}$ , la présence de CA est visible au-delà de la profondeur correspondant au maximum de DLD.

Les fractions volumiques en PBd, CA et eau permettant de décrire la monocouche en fonction de  $z$ , sont données comme précédemment dans le cas d'une monocouche non homogène par :

$$\begin{aligned} \phi_{PBd} &= \frac{Nb_m}{Nb_{PBd}} & \text{et} & & \phi_{CA} &= 0 & \text{pour } z < z_{lim} \\ \phi_{PBd} &= \frac{Nb_{mCA} - Nb_{CA}}{Nb_{PBd} - Nb_{CA}} & \text{et} & & \phi_{CA} &= \frac{Nb_{mPBd} - Nb_{PBd}}{Nb_{CA} - Nb_{PBd}} & \text{pour } z > z_{lim} \\ \text{et enfin } \phi_{eau} &= 1 - \phi_{CA} - \phi_{PBd} \end{aligned}$$

Ainsi, les profils des fractions volumiques en fonction de  $z$  sont présentés Figure 3.30B. Ce graphique illustre bien la présence de PBd seul à l'interface avec l'air et son interdiffusion avec le CA dans la partie inférieure du film.



**Figure 3.30 :** (A) Profils de DLD en fonction de la profondeur  $z$ , obtenus pour une monocouche de CA/PBd  $\phi_{CA} = 0,2$ , à 15 mN/m, sur trois sous-phases  $s\phi_{CA}$  ( $Nb = 1,67.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) (trait plein),  $s\phi_{FH}$  ( $Nb = 4,93.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) (pointillés) et  $s\phi_{PBd}$  ( $Nb = 5,74.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) (tirets) (B) Profils des fractions volumiques en PBd, en CA et en eau en fonction de  $z$ .

De manière à estimer la pertinence de ces résultats, la masse déposée pour chacun des deux polymères a été calculée puis comparée aux masses déterminées comme précédemment à partir de l'intégrale des fractions volumiques  $\phi_{CA}$  et  $\phi_{PBd}$  sur la profondeur  $z$  (Figures 3.28C, 3.28D et 3.30B). Ainsi pour un volume de 130  $\mu\text{L}$  épandu à la surface de l'eau à partir d'une solution du mélange CA/PBd  $\phi_{CA} = 0,2$  de concentration 0,17 mg/ml, le nombre de moles correspondant est de  $3,0.10^{-7}$  mol. Les masses correspondantes en CA et en PBd, données par les équations (3.3) et (3.4), sont respectivement de  $0,6.10^{-5}$  g et  $1,6.10^{-5}$  g (la masse molaire d'une unité de répétition prenant en compte la composition du mélange est de 74,7 g/mol). Le Tableau 3.5 regroupe l'ensemble de ces résultats ainsi que les erreurs relatives sur les masses et la vérification de la conservation du volume entre 5 et 10 mN/m et entre 10 et 15 mN/m.

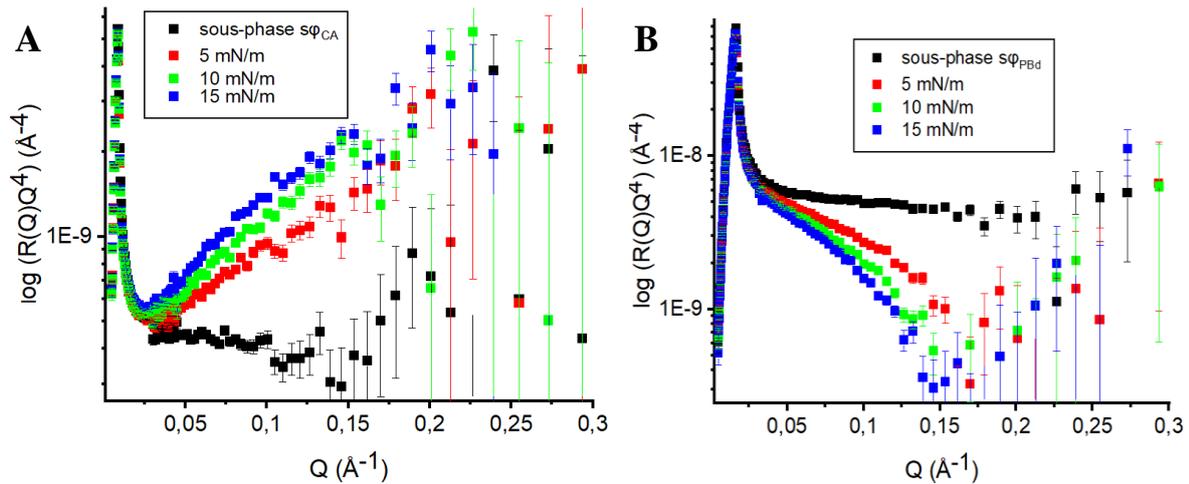
Pression de surface	5 mN/m		10 mN/m		15 mN/m	
	CA	PBd	CA	PBd	CA	PBd
$e_e$ CA et $e_e$ PBd (Å)	1,8	7,0	2,3	9,2	2,9	12
$A_c$ (cm <sup>2</sup> )	250		213		182	
$m_{CA}$ et $m_{PBd}$ ( $\times 10^{-5}$ g)	0,6	1,5	0,6	1,7	0,7	1,9
Erreur relative	8%	8%	3%	3%	11%	15%
$A_c(\pi_1)/A_c(\pi_2)$	1,2			1,2		
$e_e(\pi_2)/e_e(\pi_1)$	1,3			1,3		

**Tableau 3.5** : Masses en CA et en PBd obtenues à partir de leurs volumes au sein d'une monocouche CA/PBd,  $\phi_{CA}=0,2$  à 5, 10 et 15 mN/m avec les erreurs relatives sur les masses calculées par rapport aux masses déposées à l'interface eau-air ; les rapports des aires de cuve et des épaisseurs effectives entre 5 et 10 mN/m et entre 10 et 15 mN/m sont également indiqués.

Les faibles erreurs relatives sur les masses obtenues pour chacun des deux polymères et la vérification de la conservation du volume révèlent une bonne cohérence des résultats. Cela est également vérifié par le calcul de la fraction volumique en CA au sein de la monocouche non homogène à 15 mN/m (cf. équation (3.5)). Ainsi le ratio entre le volume de CA et le volume total donne une fraction volumique  $\phi_{CA}$  de 19 %, quasiment identique à celle introduite ( $\phi_{CA}=0,2$ ).

#### II.3.iv. Structure verticale du film mixte CA/PBd $\phi_{CA}=0,7$

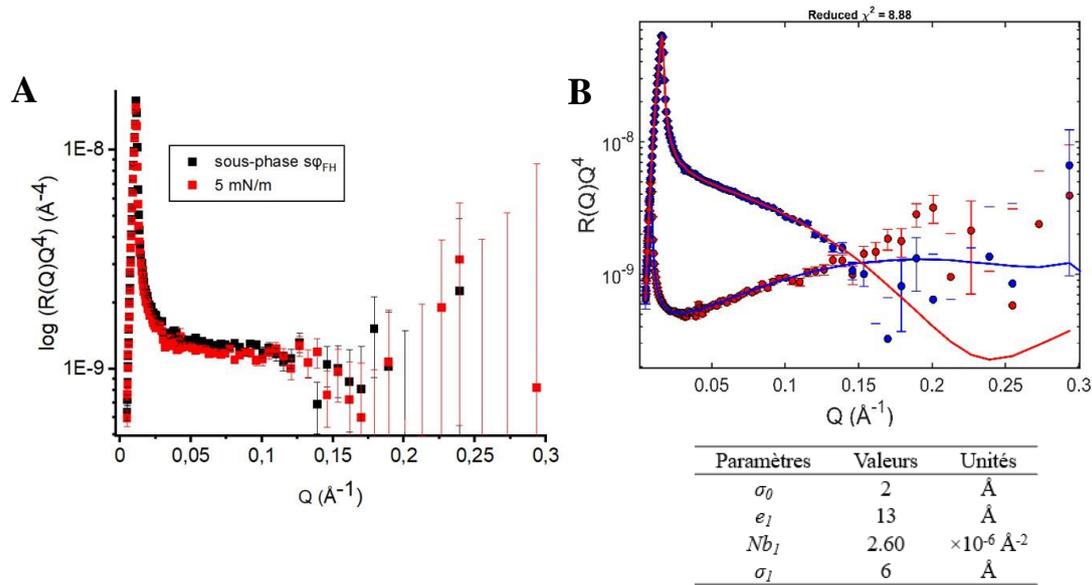
Une monocouche homogène CA/PBd  $\phi_{CA}=0,7$  ( $x_{CA}=0,5$  en fraction molaire) possède une DLD de  $2,90 \cdot 10^{-6}$  Å<sup>-2</sup>. La sous-phase  $s\phi_{FH}$  est réalisée avec 49,3 % D<sub>2</sub>O et 50,7 % de H<sub>2</sub>O en proportion volumique. La Figure 3.31 présente les courbes de réflectivité de ce film mixte mesurées sur les sous-phases  $s\phi_{CA}$  et  $s\phi_{PBd}$ , à 5, 10 et 15 mN/m. Les courbes obtenues sur la sous-phase  $s\phi_{CA}$  montrent des variations plus modérées avec la pression de surface que celles enregistrées pour des films mixtes plus riches en PBd. La première frange d'interférence, due à l'épaississement de la monocouche, est cette fois-ci observable dès 10 mN/m, mais uniquement sur la sous-phase  $s\phi_{PBd}$ .



**Figure 3.31 :** Réflectivité en représentation  $RQ^4$  en fonction de  $Q$  pour une monocouche de CA/PBd  $\phi_{CA} = 0,7$  à l'interface eau-air aux trois pressions de surface 5, 10 et 15 mN/m sur une sous-phase (A)  $s\phi_{CA}$  ( $Nb = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$ ) et (B)  $s\phi_{PBd}$  ( $Nb = 5,74 \cdot 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$ ).

L'ajustement simultané des courbes de réflectivité avec un modèle à une ou deux couches est présenté Figures 3.32B ; 3.34C et 3.34D pour les différentes pressions de surface étudiées :

**5 mN/m :** La superposition des courbes de réflectivité de la sous-phase  $s\phi_{FH}$  et celle de la monocouche CA/PBd  $\phi_{CA}=0,7$  épanchée sur cette même sous-phase, présentée Figure 3.32A semble indiquer un film relativement homogène verticalement. Les courbes obtenues sur les sous-phases  $s\phi_{CA}$  et  $s\phi_{PBd}$  sont ajustées avec un modèle à une couche Figure 3.32B. L'homogénéité de la monocouche est confirmée par cet ajustement avec une couche d'épaisseur 13  $\text{\AA}$  ayant une DLD de  $2,60 \cdot 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$  légèrement inférieure à la DLD théorique ( $Nb = 2,90 \cdot 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$ ) indiquant une légère hydratation de la couche. La rugosité à l'interface film-eau de 6  $\text{\AA}$  indique une légère inhomogénéité.

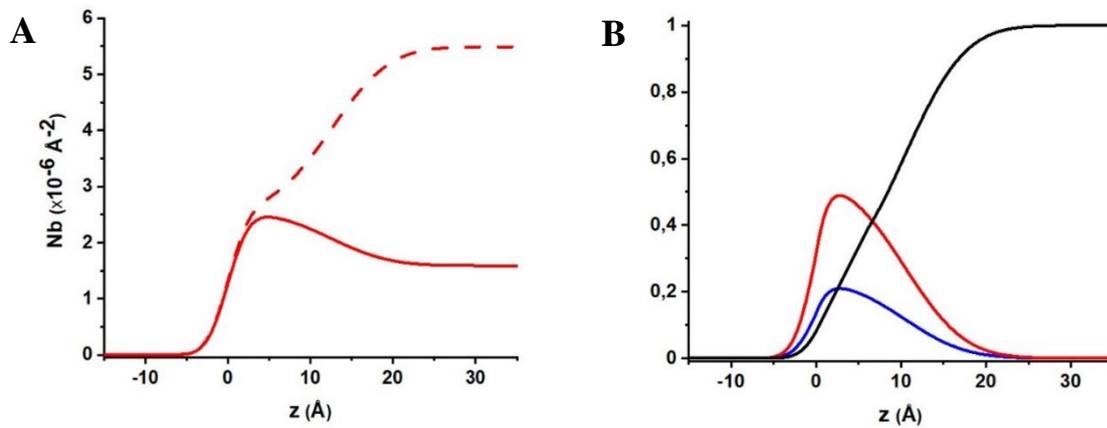


**Figure 3.32** : Réflectivité en représentation  $RQ^4$  en fonction de  $Q$  pour une monocouche de CA/PBd  $\phi_{CA} = 0,7$  à  $5 \text{ mN/m}$  à l'interface eau-air (A) sur une sous-phase  $s\phi_{FH}$  ( $Nb = 2,90.10^{-6} \text{ Å}^{-2}$ ) et (B) sur les sous-phases  $s\phi_{CA}$  ( $Nb = 1,67.10^{-6} \text{ Å}^{-2}$  points rouges, trait bleu) et  $s\phi_{PBd}$  ( $Nb = 5,74.10^{-6} \text{ Å}^{-2}$  points bleus, trait rouge) avec les courbes théoriques obtenues par ajustement simultané des deux courbes expérimentales avec les paramètres du tableau du dessous pour un modèle à une couche.

Les profils de DLD du film mixte sur les deux sous-phases  $s\phi_{CA}$  et  $s\phi_{PBd}$  ainsi que les profils des fractions volumiques  $\phi_{CA}$ ,  $\phi_{PBd}$  et  $\phi_{eau}$  en fonction de  $z$  sont présentés Figure 3.33. Les profils de DLD obtenus sur les deux sous-phases s'écartent pour une valeur de  $z$  supérieur à  $z_{lim}$  telle que les fractions volumiques sont déterminées par les équations suivantes :

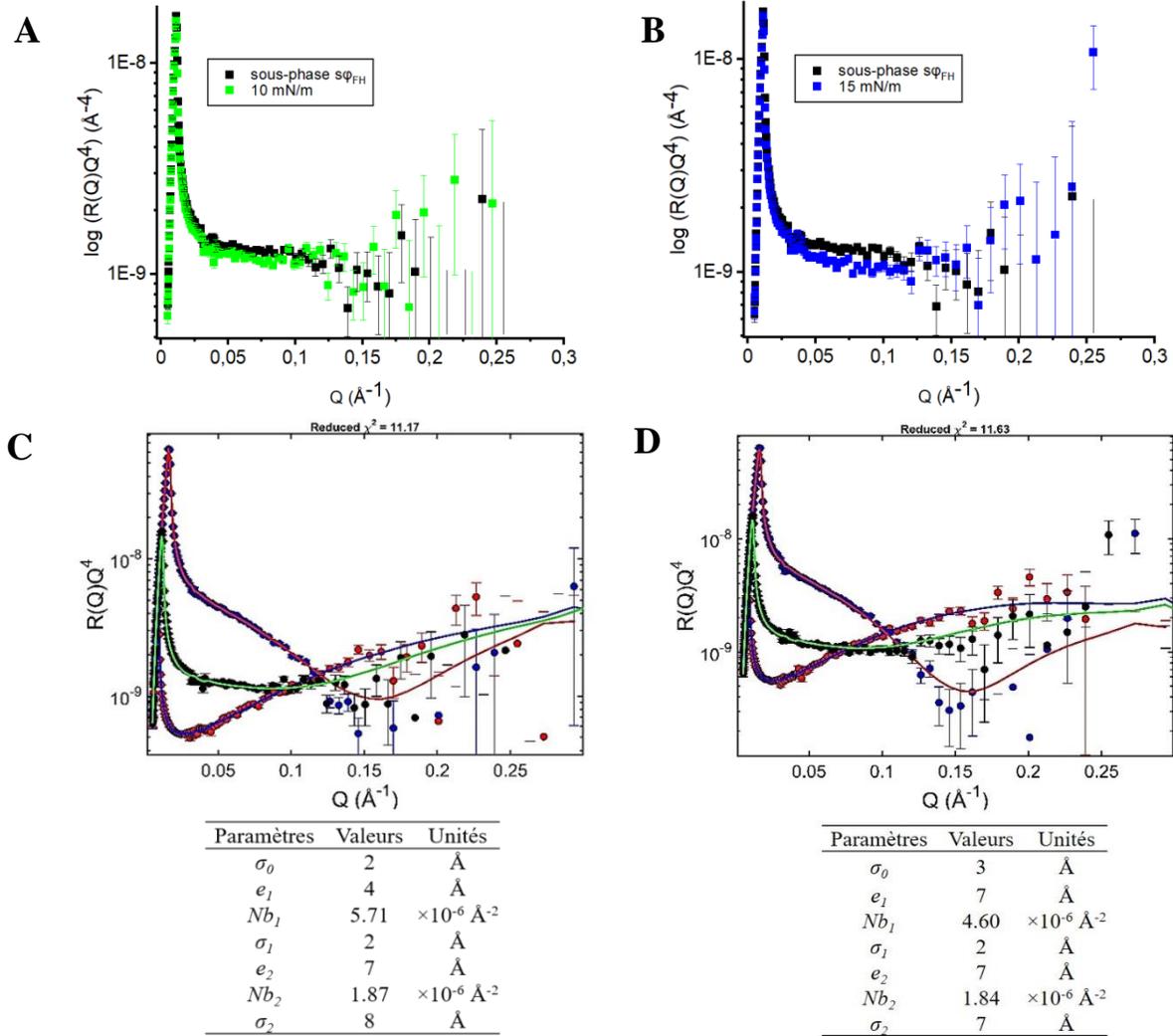
$$\text{pour } z < z_{lim} \quad \phi_{PBd} = \frac{3Nb_m}{3Nb_{PBd} + 7Nb_{CA}}, \quad \phi_{CA} = 0 \quad \text{et} \quad \phi_{eau} = 0$$

$$\text{pour } z > z_{lim} \quad \phi_{PBd} = \frac{Nb_{mCA} - Nb_{CA}}{Nb_{PBd} - Nb_{CA}}, \quad \phi_{CA} = \phi_{PBd} \frac{0,7}{0,3} \quad \text{et} \quad \phi_{eau} = 1 - \phi_{CA} - \phi_{PBd}$$



**Figure 3.33** : (A) Profils de DLD en fonction de la profondeur  $z$ , obtenus pour une monocouche de CA/PBd  $\phi_{CA} = 0,7$ , à  $5 \text{ mN/m}$ , sur deux sous-phases  $s\phi_{CA}$  ( $Nb = 1,67.10^{-6} \text{ Å}^{-2}$ ) (trait plein) et  $s\phi_{PBd}$  ( $Nb = 5,74.10^{-6} \text{ Å}^{-2}$ ) (tirets) (B) Profils des fractions volumiques en PBd, (courbe bleue) en CA (courbe rouge) et en eau (courbe noire) en fonction de  $z$ .

**10 et 15 mN/m** : La superposition de la courbe mesurée pour la monocouche à 10 et 15 mN/m sur la sous-phase  $s\phi_{FH}$  avec celle de la sous-phase correspondante est présentée sur les Figures 3.34A (10 mN/m) et 3.34B (15 mN/m). Cette mauvaise superposition implique un ajustement simultané des courbes de réflectivité du film sur les trois sous-phases par un modèle à deux couches aux deux pressions de surface (Figure 3.34C et 3.34D).



**Figure 3.34** : Réflectivité en représentation  $RQ^4$  en fonction de  $Q$  pour une monocouche de CA/PBd  $\phi_{CA} = 0,7$  à l'interface eau-air sur une sous-phase  $s\phi_{FH}$  ( $Nb = 2,90.10^{-6} \text{ Å}^{-2}$ ) à (A) 10 mN/m et (B) 15 mN/m, et sur les sous-phases  $s\phi_{CA}$  ( $Nb = 1,67.10^{-6} \text{ Å}^{-2}$ ),  $s\phi_{FH}$  et  $s\phi_{PBd}$  ( $Nb = 5,74.10^{-6} \text{ Å}^{-2}$ ) avec les courbes théoriques obtenues par ajustement avec les paramètres du tableau du dessous pour un modèle à deux couches, à (C) 10 mN/m et (D) 15 mN/m.

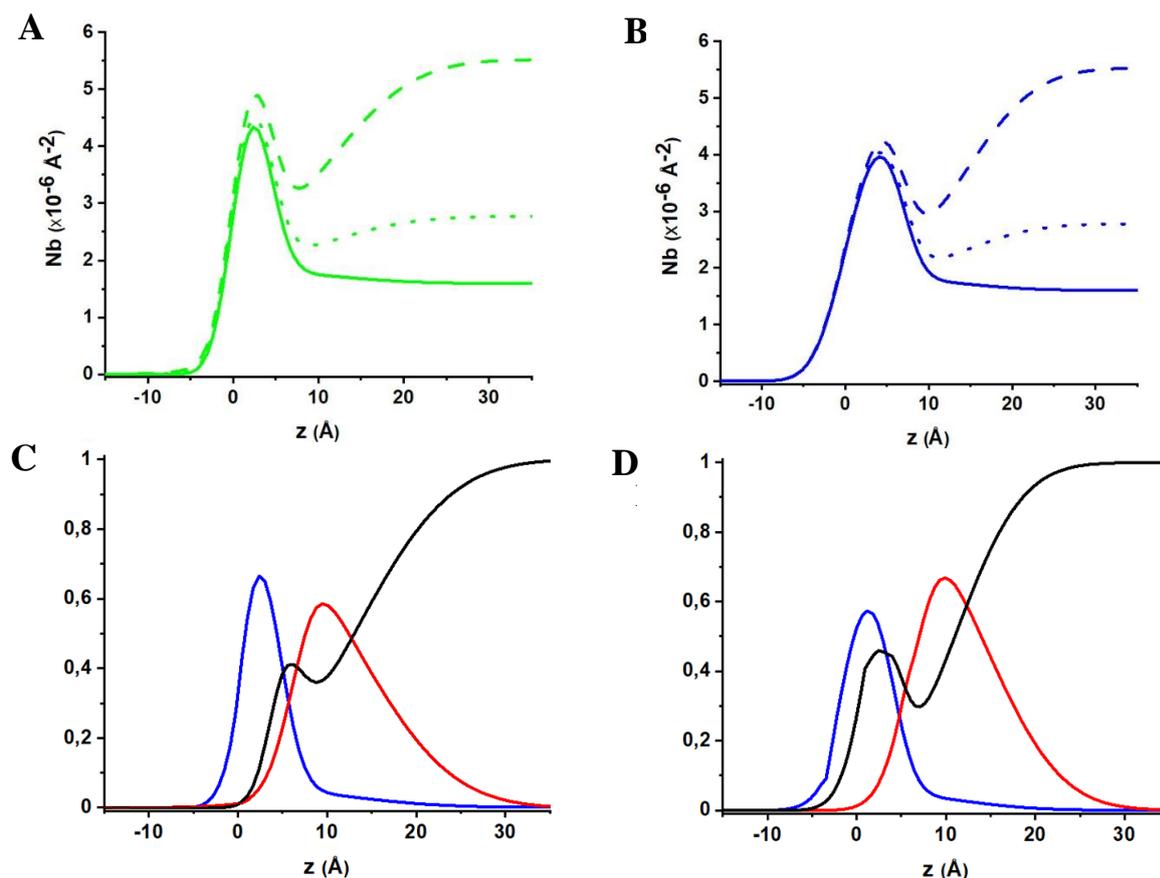
A 10 mN/m, la couche supérieure, d'une épaisseur de 4 Å, possède une DLD de  $5,71.10^{-6} \text{ Å}^{-2}$  très proche de celle du PBd. La couche inférieure, d'une épaisseur de 7 Å, a une DLD de  $1,87.10^{-6} \text{ Å}^{-2}$  très proche de celle du CA ( $1,67.10^{-6} \text{ Å}^{-2}$ ). A 15 mN/m, la couche supérieure voit sa DLD diminuer jusqu'à  $4,60.10^{-6} \text{ Å}^{-2}$  avec son épaissement (7 Å). La partie inférieure

possède une épaisseur équivalente et n'évolue pas par rapport à 10 mN/m. Pour ces deux pressions de surface, la rugosité est faible sauf à l'interface film-eau où elle atteint les valeurs de 8 et 7 Å respectivement à 10 et 15 mN/m.

Les profils de DLD obtenus grâce à l'ajustement simultané des courbes de réflectivité mesurées pour une monocouche à 10 et 15 mN/m sur les trois sous-phases  $s\phi_{FH}$ ,  $s\phi_{CA}$  et  $s\phi_{PBd}$  sont présentés sur les Figures 3.35A et 3.35B. Sur la sous-phase  $s\phi_{CA}$ , le maximum de DLD observé dans la partie supérieure du film est inférieur à la DLD du PBd ( $4,30 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  à 10 mN/m et  $3,95 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  à 15 mN/m) ce qui indique la présence de CA dans cette partie du film, mais aussi dans la partie inférieure d'après le profil mesuré sur la sous-phase  $s\phi_{PBd}$  entre le maximum de DLD et l'interface film-sous-phase. De plus le profil mesuré sur la sous-phase  $s\phi_{CA}$  confirme que le PBd n'est quasiment pas présent dans la partie inférieure du film. Comme pour les autres films mixtes étudiés, les valeurs des fractions volumiques  $\phi_{CA}$ ,  $\phi_{PBd}$  et  $\phi_{eau}$  ont ainsi été déterminées en fonction de  $z$  par les équations ci-dessous et les profils sont présentés Figures 3.35C et 3.35D.

$$\text{pour } z < z_{lim} \quad \phi_{PBd} = \frac{Nb_m}{Nb_{PBd}}, \quad \phi_{CA} = 0 \quad \text{et} \quad \phi_{eau} = 0$$

$$\text{pour } z > z_{lim} \quad \phi_{PBd} = \frac{Nb_m CA - Nb_{CA}}{Nb_{PBd} - Nb_{CA}}, \quad \phi_{CA} = \frac{Nb_m CA - Nb_{CA}}{Nb_{CA} - Nb_{CA}} \quad \text{et} \quad \phi_{eau} = 1 - \phi_{CA} - \phi_{PBd}$$



**Figure 3.35 :** Profils de DLD en fonction de la profondeur  $z$ , obtenus pour une monocouche de CA/PBd  $\phi_{CA} = 0,7$  sur trois sous-phases  $s\phi_{CA}$  ( $Nb = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$ ) (trait plein),  $s\phi_{FH}$  ( $Nb = 2,9 \cdot 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$ ) (pointillés) et  $s\phi_{PBd}$  ( $Nb = 5,74 \cdot 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$ ) (tirets) à (A) 10 mN/m et (B) 15 mN/m. Profils des fractions volumiques en PBd (bleu), en CA (rouge) et en eau (noir) en fonction de  $z$  à (C) 10 mN/m et (D) 15 mN/m.

En considérant une solution de mélange CA/PBd  $\phi_{CA} = 0,7$  à une concentration de 0,25 mg/ml, l'épandage de 125  $\mu\text{l}$  de cette solution équivaut au dépôt de  $2,2 \cdot 10^{-7}$  mol de polymères (masse molaire d'une unité du mélange 136,3 g/mol) soit  $2,4 \cdot 10^{-5}$  g de CA et  $0,7 \cdot 10^{-5}$  g de PBd. Les épaisseurs effectives en CA et en PBd, déduites des profils des fractions volumiques, sont résumées dans le Tableau 3.6 ainsi que les masses obtenues grâce aux valeurs d'aire géométrique de cuve aux différentes pressions de surface étudiées. De manière à comparer les masses déposées (obtenues grâce aux équations 3.3 et 3.4) avec les masses calculées à partir des courbes de réflectivité pour chacun des deux polymères, les erreurs relatives ont été indiquées dans le Tableau 3.6. Ces erreurs relatives sur les masses sont raisonnables dans la majorité des cas (un peu plus élevées pour la masse de PBd à 15 mN/m). Enfin, les rapports d'aires géométriques de cuve et d'épaisseurs effectives pour des pressions de surface successives sont indiqués dans le Tableau 3.6. Les valeurs obtenues sont proches et traduisent la conservation du volume du film lors de sa compression.

Pression de surface	5 mN/m		10 mN/m		15 mN/m	
	CA	PBd	CA	PBd	CA	PBd
$e_e$ CA et $e_e$ PBd (Å)	6,0	2,6	7,5	4,6	8,3	5,0
$A_c$ (cm <sup>2</sup> )	272		241		214	
$m_{CA}$ et $m_{PBd}$ ( $\times 10^{-5}$ g)	2,1	0,6	2,3	2,1	0,6	1,9
Erreur relative	12%	10%	2%	12%	10%	15%
$A_c(\pi_1)/A_c(\pi_2)$	1,1		1,1		1,1	
$e_e(\pi_2)/e_e(\pi_1)$			1,4		1,1	

**Tableau 3.6** : Masses en CA et en PBd obtenues à partir de leurs volumes au sein d'une monocouche CA/PBd,  $\phi_{CA}=0,7$  à 5, 10 et 15 mN/m avec les erreurs relatives sur les masses par rapport aux masses déposées à l'interface eau-air ; les rapports des aires de cuve et des épaisseurs effectives entre 5 et 10 mN/m et entre 10 et 15 mN/m sont également présentés.

Les fractions volumiques en CA déterminées à partir des volumes occupés par chacun des deux polymères au sein d'une monocouche non homogène à 10 et 15 mN/m (cf. équation 3.5) sont de 62% dans les deux cas soit assez proches de la fraction volumique introduite ( $\phi_{CA}=0,7$ ).

### III. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé des monocouches pures de CA et de PB, ainsi que plusieurs films mixtes de CA/PB par isothermes de compression, BAM et réflectivité des neutrons. En effet, la compression des films peut induire de larges changements dans l'organisation des deux polymères et influencer sur leur miscibilité. Les expériences préliminaires de mesures d'isothermes de compression ont montré qu'à 5 mN/m, la majorité des points représentant les aires moyennes par monomère des mélanges était proche de la droite d'additivité. Cela suggère soit un mélange idéal soit une séparation de phases complète. Les observations en BAM ont quant à elles montré l'absence de séparation de phases à l'échelle mésoscopique pour l'ensemble des mélanges lors de leur compression et semblent valider la thèse d'un mélange idéal.

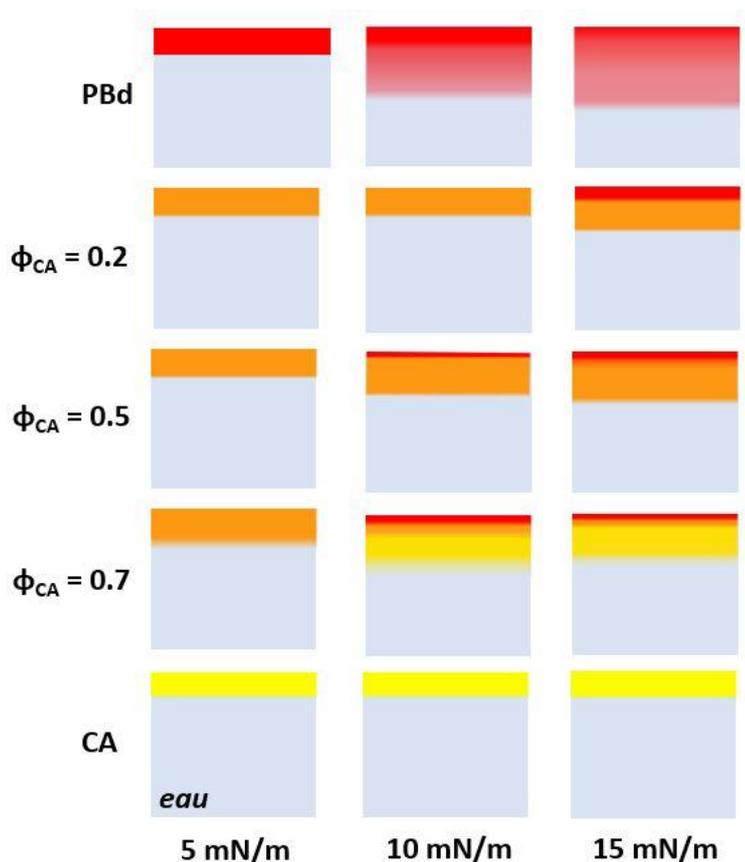
La réflectivité des neutrons a été utilisée pour caractériser la structure verticale des monocouches pures des polymères ainsi que celle de trois films mixtes CA/PB ( $\phi_{CA} = 0,2 ; 0,5$  et  $0,7$  en fraction volumique). La Figure 3.36 présente de manière schématique leurs structures

verticales sur la base des différents profils de fractions volumiques en PB, CA et eau obtenus aux trois pressions de surface étudiées. Pour le PB, la compression du film se traduit par un épaissement important de la monocouche lié à une extension progressive des chaînes vers la sous-phase. L'épaisseur de la partie supérieure dense en PB évolue peu avec la pression de surface alors que la partie inférieure très hydratée s'épaissit. Par comparaison, la compression de la monocouche de CA n'induit que peu de changements de sa structure, à la fois en termes d'épaisseur et d'hydratation.

L'étude par réflectivité des neutrons des films mixtes a quant à elle révélé d'importants résultats, non prévisibles au vu des caractérisations thermodynamiques et en BAM.

A 5 mN/m, indépendamment du ratio des deux polymères dans le mélange, les monocouches sont homogènes verticalement (et latéralement à des échelles supérieures au micron). Ces résultats sont en accord avec les isothermes et les observations BAM.

En revanche, à partir de 10 mN/m, l'organisation de la monocouche varie selon la proportion de chacun des deux polymères dans le mélange. Pour une faible fraction volumique en CA ( $\phi_{CA}=0,2$ ), la monocouche est homogène verticalement comme à 5 mN/m. En augmentant la fraction en CA, l'expulsion d'une partie du PBd vers la partie supérieure de la monocouche à l'interface avec l'air est observée. Le film mixte CA/PBd  $\phi_{CA}=0,5$  est ainsi constitué d'une fine couche de PB au-dessus d'un mélange CA/PB appauvri en PB et ces deux couches sont interdiffusées. Lorsque la fraction volumique en CA atteint  $\phi_{CA}=0,7$ , la structure est la même que pour la fraction  $\phi_{CA}=0,5$  mais la partie inférieure du film est presque exclusivement composée de CA hydraté. La compression des films mixtes jusqu'à 15 mN/m n'engendre pas de changements significatifs de la structure verticale des films mixtes excepté pour celui de fraction volumique  $\phi_{CA}=0,2$ . Il présente en effet maintenant une structure similaire aux autres, avec un enrichissement en PB au voisinage de l'interface air-film. L'épaisseur de la couche supérieure de PB est d'autant plus importante que le film mixte est riche en PB. Cette couche est inter-diffusée avec une couche au contact de la sous-phase constituée par un mélange CA/PB appauvri en PB par rapport aux proportions initiales introduites. Pour la fraction la plus riche en CA ( $\phi_{CA}=0,7$ ), cette partie du film est quasiment exclusivement composée de CA. Finalement, entre 10 et 15 mN/m, on observe surtout un accroissement de l'enrichissement en PB au voisinage de l'air pour les deux mélanges les plus riches en PB. La compression de 10 à 15 mN/m n'induit qu'un faible épaissement global des films sauf pour celui de fraction volumique  $\phi_{CA}=0,2$  dont la structure change.



**Figure 3.36** : Schéma de la coupe verticale des monocouches de PB, de CA et des films mixtes CA/PB ( $\phi_{CA}=0,2$ ,  $\phi_{CA}=0,5$  et  $\phi_{CA}=0,7$ ) à 5, 10 et 15 mN/m. Le PB est représenté en rouge, le CA en jaune et les zones de mélange en orange.

Cet agencement particulier des polymères au sein des films mixtes peut s'expliquer probablement par leurs différences d'hydrophobie. Le PB, plus hydrophobe, a tendance à se placer au contact de l'air alors que le CA, plus hydrophile, reste au contact de l'eau. La formation d'une telle structure inter-diffusée au-delà d'une certaine pression de surface n'était pas détectable par l'observation des films en BAM ni par le biais des isothermes de compression. Ces résultats montrent donc l'intérêt de la réflectivité des neutrons pour affiner la caractérisation de la structure des mélanges de polymères à l'interface eau-air.

Les études par réflectivité des neutrons de la structure verticale de mélanges de polymères sont peu nombreuses dans la littérature en comparaison de celles de films de Langmuir de copolymères à blocs amphiphiles ou encore de mélanges polymère-surfactant pour la science des émulsions.

Les structures des mélanges CA/PB obtenues dans cette étude sont assez différentes de celles mises en évidence dans une étude précédente pour un film de Langmuir mixte à base d'acéto-butyrates de cellulose (CAB) et d'un polymère de nature hydrophobe comme le PB, le

polydiméthysiloxane (PDMS) [19]. Contrairement au système CA/PB dont la structure verticale varie surtout avec la pression de surface, celle du mélange CAB/PDMS dépend exclusivement de la fraction volumique en CAB,  $\phi_{CAB}$ . Ainsi, quelle que soit la pression de surface, au-dessus d'une fraction limite  $\phi_{CAB} = 0,4$ , le mélange est homogène verticalement et latéralement à des distances supérieures au micron tandis que, en-dessous de cette composition limite, une ségrégation verticale complète est mise en évidence. Dans ce cas, le PDMS, hydrophobe, forme la couche externe en contact avec l'air, le polymère cellulosique restant au contact de la sous-phase. Il s'agit d'une séparation de phases totale tandis dans le cas du système CA/PB, seul un enrichissement en PB est observé à l'interface film-air et les couches mises en évidence par réflectivité des neutrons sont interdiffusées. Néanmoins dans les deux cas, le polymère le plus hydrophobe a tendance à être expulsé vers l'air selon la composition du film et/ou la pression de surface.

Cette connaissance détaillée de la structure verticale des films mixtes est cruciale pour l'étude, exposée Chapitre 4, de la réticulation du PB au sein de ces films afin d'élaborer des réseaux semi-interpénétrés CA/PB réticulé.

# CHAPITRE 4 : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE LA STRUCTURE DE RESEAUX SEMI-INTERPENETRÉS À BASE DE POLYBUTADIÈNE RÉTICULÉ ET D'ACÉTATE DE CELLULOSE

Dans ce chapitre, nous aborderons la réticulation du PB par irradiation UV *in situ* à l'interface eau-air en présence de différentes proportions de CA. L'étude de la formation de ces réseaux semi-interpénétrés repose dans un premier temps sur un suivi thermodynamique et de la morphologie en fonction du temps d'irradiation UV parallèlement à la caractérisation de la réaction de réticulation par spectroscopie SFG. Dans un second temps, la réflectivité des neutrons permettra de discuter des changements de la structure verticale de ces films mixtes engendrés par la réticulation du PB. Enfin, l'analyse de la topographie par AFM et des propriétés de mouillage de ces différentes monocouches mixtes transférées sur substrat solide complètera leur caractérisation.

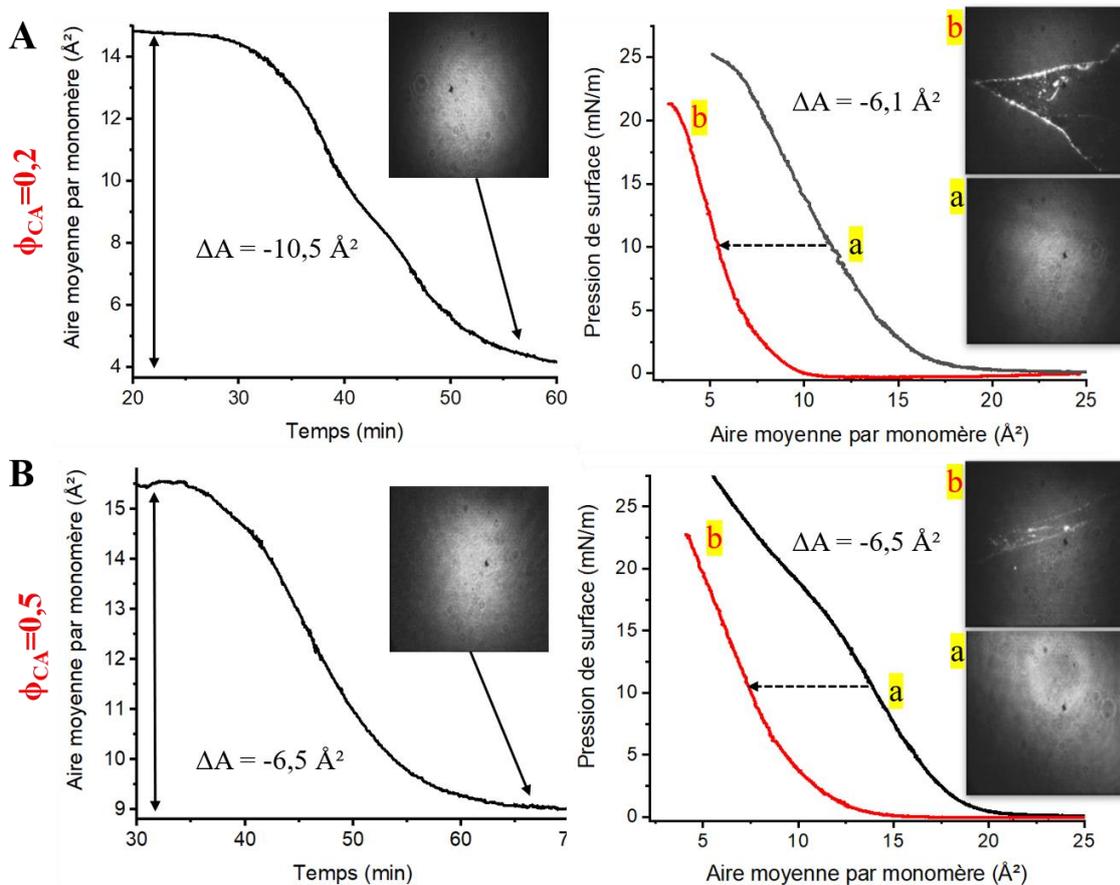
## I. ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES ET DE LA MORPHOLOGIE DES FILMS MIXTES SOUS IRRADIATION UV

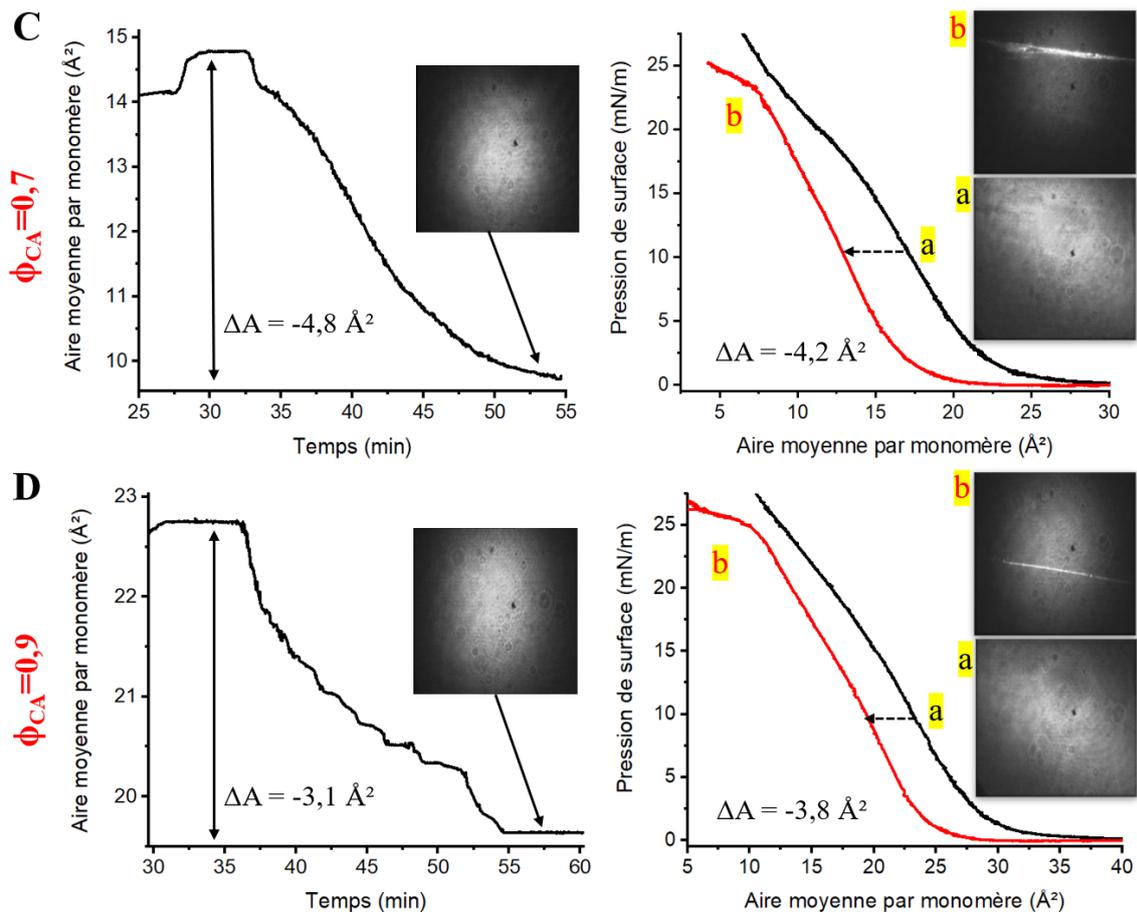
Cette première partie concerne la réticulation du PB au sein de quatre monocouches mixtes de CA/PB de fractions volumiques variables. Les différents mélanges étudiés de fractions volumiques en CA  $\phi_{CA}=0,2$ ,  $\phi_{CA}=0,5$ ,  $\phi_{CA}=0,7$  et  $\phi_{CA}=0,9$  (respectivement  $x_{CA}=0,1$ ,  $x_{CA}=0,3$ ,  $x_{CA}=0,5$  et  $x_{CA}=0,8$  en termes de fractions molaires) sont les mêmes que ceux présentés au chapitre 3.

Le protocole de réticulation du PB dans un film mixte est le même que celui d'un film pur. La réaction s'opère par voie radicalaire induite lors d'une irradiation UV en présence d'AIBN (azobisisobutyronitrile), utilisé comme photo-amorceur. Après épandage de la monocouche et les 10 min d'attente nécessaires à l'évaporation du solvant, nous avons déposé de l'AIBN préalablement solubilisé dans du chloroforme à la surface du film en respectant le même ratio de 20 % massique par rapport à la masse en PB de chaque mélange. Après une brève irradiation UV de 2 min (indifféremment de la fraction en PB du mélange) permettant l'oxydation du PB, les monocouches ont été comprimées jusqu'à une pression de surface de 10 mN/m, comme dans

le cas des films de Langmuir purs de PB (cf. chapitre 2). Les films sont ensuite irradiés pendant 30 min en maintenant la pression de surface constante. Ces expériences ont été réalisées sur une cuve de Langmuir possédant deux barrières permettant une compression symétrique. Néanmoins, comme mentionné dans les chapitres précédents, la rigidité de ces films, due à la présence du CA combinée à celle induite par la réticulation du PB, engendre des incertitudes sur la mesure de la pression de surface.

L'étude par mesure thermodynamique de ces films consiste à suivre l'évolution de l'aire moyenne par monomère en fonction du temps d'irradiation UV, comme présenté sur les graphiques de gauche des Figures 4.1A, 4.1B, 4.1C et 4.1D pour chacun des quatre films mixtes étudiés. Comme dans le cas d'une monocouche de PB, nous avons préalablement vérifié qu'en l'absence d'irradiation UV, l'aire des films mixtes reste constante au cours du temps. A titre d'exemple, la courbe d'aire en fonction du temps à 10 mN/m pour une monocouche CA/PB de fraction volumique en CA  $\phi_{CA}=0,5$  est présentée en Annexes IV.





**Figure 4.1 :** (A gauche) Evolution de l'aire moyenne par monomère en fonction du temps d'irradiation avec les images BAM de  $600 \mu\text{m} \times 600 \mu\text{m}$  obtenues à la fin des 30 min d'irradiation UV pour des monocouches mixtes de CA/PB à  $\Pi = 10 \text{ mN/m}$ . (A droite) Isothermes de compression (courbes rouges) obtenues après irradiation UV de ces monocouches à  $10 \text{ mN/m}$  puis expansion totale, avec les images BAM du collapse, accompagnées des isothermes de référence (courbes noires) ainsi que des images BAM de référence à  $10 \text{ mN/m}$  pour (A)  $\phi_{CA}=0,2$ , (B)  $\phi_{CA}=0,5$ , (C)  $\phi_{CA}=0,7$  et (D)  $\phi_{CA}=0,9$ .

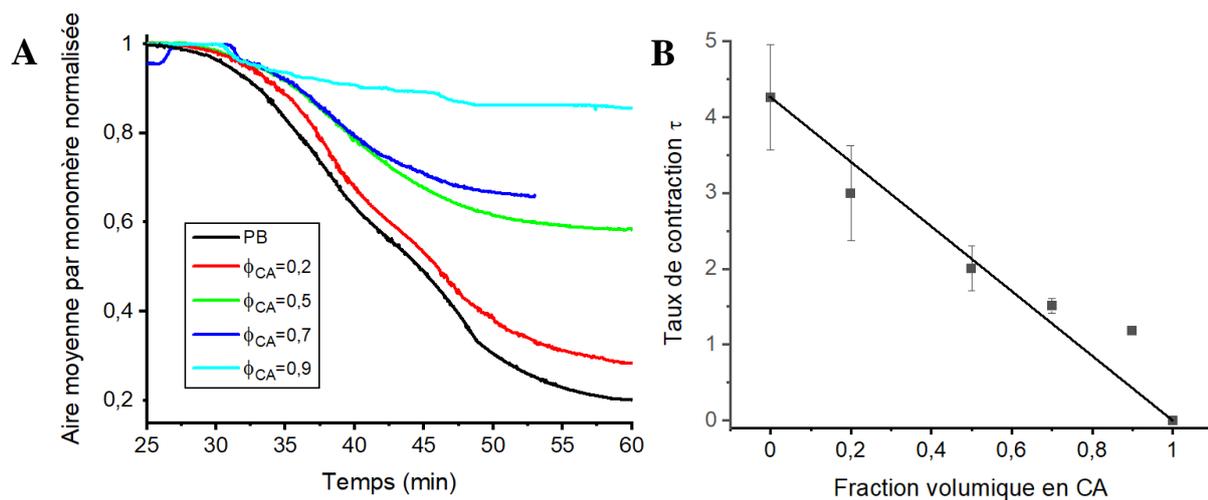
Ainsi comme dans le cas de la réticulation d'une monocouche de PB présentée au chapitre 2, l'aire moyenne par monomère diminue au cours de l'irradiation UV traduisant une contraction de la monocouche.

Il faut noter que bien que ces courbes décroissent en général dès les trois premières minutes d'irradiation, il arrive de voir l'aire augmenter légèrement dans un premier temps avant de décroître. Ce phénomène est légèrement perceptible dans le cas de la fraction  $\phi_{CA}=0,7$  (Figure 4.1C) et traduit une oxydation préalable (après épandage) non optimale du PB au sein du film liée à des variations de conditions environnementales (température extérieure, lumière). Dans ce cas, le début de l'irradiation UV à  $10 \text{ mN/m}$  permet de compléter l'oxydation avant de conduire à la réticulation de la monocouche se traduisant par sa contraction. Néanmoins, si dans

ce cas l'on prend en compte la variation d'aire totale depuis le maximum observé jusqu'à l'aire minimale, les résultats sont similaires à ceux obtenus en l'absence de ce phénomène.

En comparant les différentes courbes obtenues, on observe que la variation d'aire par monomère,  $\Delta A$ , mesurée pendant les 30 min d'irradiation UV est d'autant plus importante que le film est riche en PB. Une contraction est néanmoins observée même pour les films très riches en CA, de fraction volumique en CA  $\phi_{CA}=0,7$  et  $\phi_{CA}=0,9$ . Afin de comparer ces variations d'aires en fonction de la fraction volumique, les courbes ont été normalisées par les aires moyennes par monomère,  $A_i$ , relevées à 10 mN/m avant irradiation, et sont présentées Figure 4.2A. Il est ensuite possible de tracer l'évolution en fonction de la fraction volumique en CA ( $\phi_{CA}$ ) du taux de contraction  $\tau$ , défini comme le rapport des aires enregistrées à 10 mN/m avant ( $A_i$ ) et après ( $A_f$ ) l'irradiation UV :  $\tau = A_i / A_f$  (Figure 4.2B). Pour chaque mélange, une série de trois expériences réalisées dans des conditions expérimentales similaires a été effectuée pour évaluer les incertitudes.

La droite tracée sur la Figure 4.2B reliant les points correspondants au CA et au PB montre une dépendance quasi-linéaire du taux de contraction avec la fraction volumique, compte-tenu des incertitudes sur les mesures. Cette observation pourrait indiquer que la réticulation du PB au sein des mélanges suit le même comportement que dans le film pur de PB. La réflectivité des neutrons présentée dans le paragraphe III de ce chapitre permettra d'apporter des éléments de réponse.



**Figure 4.2 :** (A) Aire moyenne par monomère normalisée en fonction du temps d'irradiation UV pour une monocouche de PB et quatre monocouches de CA/PB  $\phi_{CA}=0,2$ ,  $\phi_{CA}=0,5$ ,  $\phi_{CA}=0,7$  et  $\phi_{CA}=0,9$  (B) Evolution du taux de contraction  $\tau$  en fonction de la fraction volumique en CA.

Dans un second temps, la morphologie des monocouches mixtes avant et après irradiation UV a été observée par microscopie à l'angle de Brewster. Comme cela a été présenté au chapitre 3, avant l'irradiation UV, la surface des différents films mixtes apparaît homogène en BAM. De plus, la rigidité des monocouches non irradiées, observable par la rapidité avec laquelle défile le film sous le microscope, augmente avec la fraction volumique en CA. Nous avons ensuite observé la morphologie des films lors de l'irradiation UV à une pression de surface de 10 mN/m pendant 30 minutes. Ces expériences étant réalisées dans une cuve ne disposant que d'une seule barrière de compression, nous avons constaté une déviation de la lame de Wilhelmy par rapport à sa position verticale dès le début de l'irradiation en raison de l'augmentation de rigidité des films. Pour cette raison, au lieu de maintenir constante la pression de surface, nous avons comprimé les films à vitesse réduite pendant les 30 min d'irradiation UV jusqu'à atteindre l'aire géométrique correspondant au taux de contraction mesuré précédemment. Les images BAM obtenues à la fin de l'irradiation sont présentées sur la Figure 4.1 (figures de gauche) pour les différents films mixtes. Tous les films restent homogènes, aucune séparation de phase n'est enregistrée. De plus, comme pour une monocouche pure de PB après l'irradiation, les films mixtes sont figés à la surface de l'eau indépendamment de la fraction volumique en PB. Cela traduit une forte rigidité de l'ensemble des films.

Ces films ont ensuite été expansés totalement puis recomprimés jusqu'au collapse. Ainsi, à la fin des 30 min d'irradiation, chaque film est expansé jusqu'à pression de surface nulle. Après 10 min d'attente, une nouvelle isotherme, appelée isotherme de recompression, est enregistrée et présentée en rouge sur les graphiques de droite de la Figure 4.1 (Figures 4.1A, 4.1B, 4.1C et 4.1D). A titre de comparaison, nous avons également représenté les isothermes de compression de référence des monocouches mixtes (courbes noires). Les courbes de recompression possèdent une pente plus raide en phase condensée indiquant un film moins compressible après irradiation UV dans le cas des trois fractions les plus riches en PB ( $\phi_{CA}=0,2, 0,5$  et  $0,7$ ). Les décalages d'aire entre les courbes de compression et de recompression sont sensiblement identiques aux variations d'aires enregistrées au cours de l'irradiation UV si nous considérons les incertitudes de mesure induites par la rigidité des monocouches. En BAM, lors de la recompression, les différents films mixtes restent homogènes jusqu'au collapse se présentant sous la forme de plis ou d'agrégats très brillants alignés parallèlement à la barrière, comme l'attestent les images de la Figure 4.1. Des structures similaires ont été observées lors du collapse des monocouches non irradiées. Elles sont néanmoins plus lumineuses et par conséquent plus épaisses. Ce phénomène qui pourrait correspondre au flambage d'une

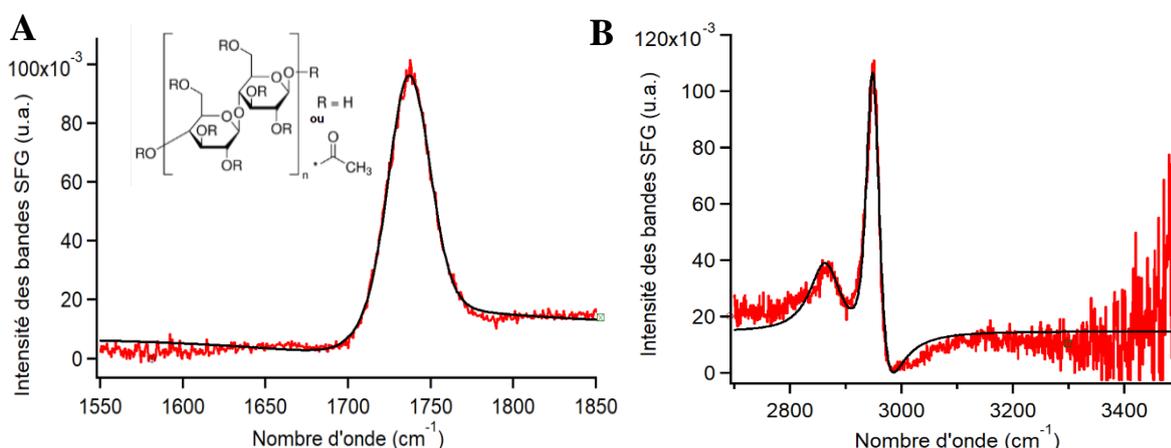
monocouche rigide est d'autant plus marqué que la monocouche est riche en PB ce qui est en accord avec la réticulation de ce dernier induite par l'irradiation.

## II. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE SFG

Dans cette section, nous étudions par spectroscopie SFG la réticulation sous UV *in situ* à l'interface eau-air du PB dans un film mixte CA/PB maintenu à une pression de surface de 10 mN/m. L'irradiation UV de ce film est réalisée en présence d'AIBN comme photo-amorceur radicalaire. Ces expériences ont été uniquement menées sur un film mixte CA/PB de fraction volumique  $\phi_{CA}=0,5$  (équivalente à une fraction molaire en CA  $x_{CA}=0,3$ ). De manière à prouver que la décroissance de l'aire moyenne par monomère observée précédemment résulte bien de la réticulation du PB au sein du film mixte, le suivi *in situ* par spectroscopie SFG a été réalisé lors de l'irradiation UV du film à 10 mN/m. Rappelons que la formation d'un réseau 2D de PB se traduit par la conversion des fonctions vinyle du PB en liaisons C-C ou C-O-C (cf. chapitre 2). Ainsi, les régions du spectre infrarouge correspondant aux bandes associées aux vinyloxy, à savoir les liaisons C=C et =CH<sub>2</sub>, ont été étudiées. De la même manière que pour la monocouche pure de PB, les spectres SFG présentés ici pour le film mixte ont été obtenus en polarisation SSP (SFG S ; vis S ; IR P). Chaque spectre a été superposé avec un ajustement des bandes à l'aide d'un modèle Lorentzien (courbes noires).

Afin d'identifier les bandes de vibration dues au CA sur le spectre SFG du film mixte, une monocouche pure de CA a dans un premier temps été caractérisée à 10 mN/m. La Figure 4.3 présente les spectres obtenus dans deux gammes de fréquence. L'ensemble des bandes de vibration observées a déjà été rapporté dans la littérature pour des monocouches d'acéto-butyrates de cellulose [55, 88]. Dans la gamme infrarouge 1550-1850 cm<sup>-1</sup> (Figure 4.3A), nous pouvons observer une bande de vibration très intense attribuée aux carbonyles (C=O) des groupements acétate. Bien qu'une seule bande ne soit visible, l'ajustement de celle-ci a mis en évidence deux bandes de vibration attestant de deux orientations préférentielles des groupements, comme observé par Dreier et al. sur des glycérolipides [91]. En effet, d'après le signe du signal enregistré nous pouvons en déduire que la bande de vibration à 1730 cm<sup>-1</sup> provient de carbonyles dirigés préférentiellement vers l'air tandis que celle à 1752 cm<sup>-1</sup> est attribuée à des carbonyles orientés vers la sous-phase et formant des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau de cette dernière.

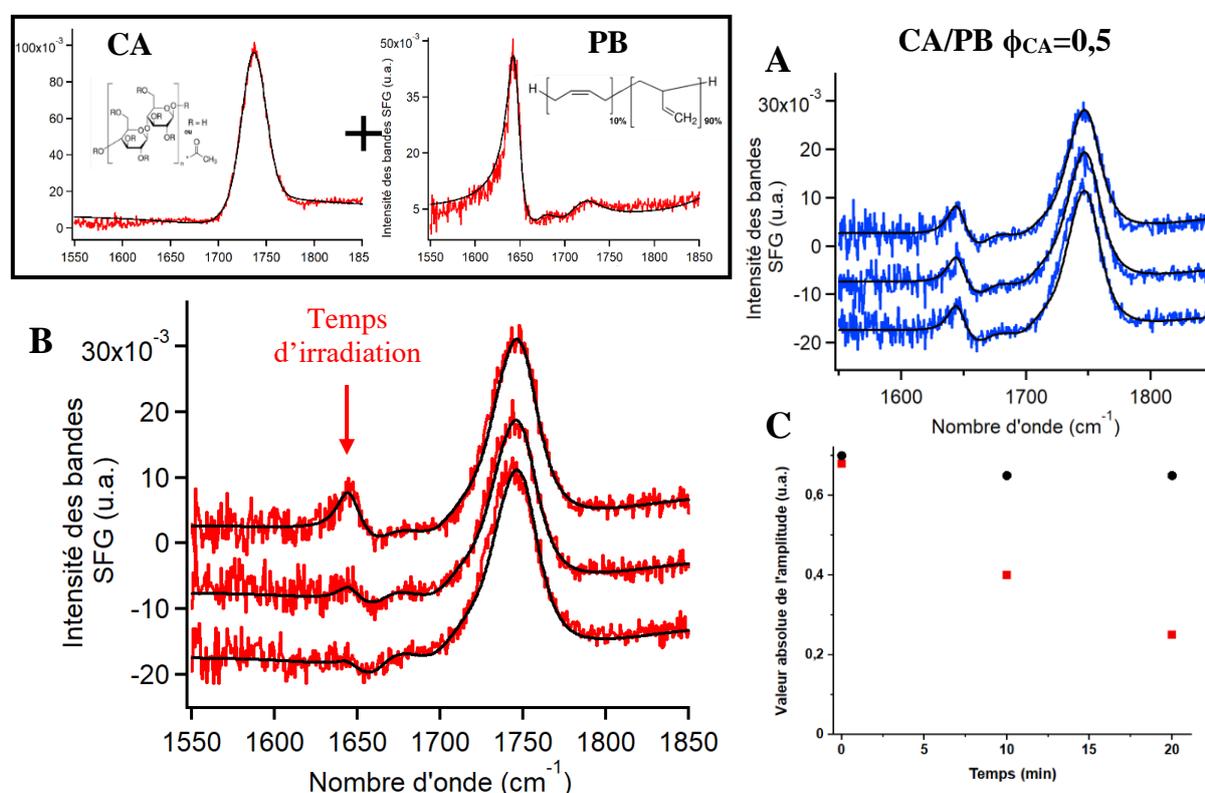
Par ailleurs, dans la gamme infrarouge 2700-3500  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 4.3B), les deux bandes de vibration principales observées à 2862 et 2945  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement aux modes de vibration d'élongation symétrique des  $\text{CH}_3$  et à la résonance de Fermi des  $\text{CH}_3$  des groupements acétate [88, 92] et/ou aux vibrations d'élongation des  $\text{CH}$  du motif cellulosique [93]. Enfin, une troisième bande responsable de l'asymétrie de la bande la plus intense à 2945  $\text{cm}^{-1}$ , est détectée par l'ajustement Lorentzien à 2961  $\text{cm}^{-1}$ . Cette bande de vibration est attribuée aux élongations asymétriques des  $\text{CH}_3$ . Les bandes de vibration du CA et leurs attributions sont résumées dans le Tableau 4.1.



**Figure 4.3 :** Spectres SFG mesurés en polarisation SSP pour une monocouche de CA (structure chimique montrée à côté du spectre de gauche) à une pression de surface de 10 mN/m, dans les gammes infrarouge (A) 2700-3500  $\text{cm}^{-1}$  et (B) 1550-1850  $\text{cm}^{-1}$ . Les courbes noires sont des ajustements réalisés à partir d'un modèle Lorentzien.

Intéressons-nous maintenant au film mixte CA/PB ( $\phi_{\text{CA}}=0,5$ ). Dans un premier temps, une expérience de référence sans irradiation UV a été réalisée dans la gamme infrarouge de 1550 à 1850  $\text{cm}^{-1}$ . La Figure 4.4A présente les spectres SFG obtenus à une pression de surface de 10 mN/m en fonction du temps, à  $t=0$ , 10 et 20 min (hors temps d'acquisition des spectres de 10 min chacun). L'ajustement des spectres permet de mettre en évidence plusieurs bandes dont deux principales. La première peu intense à 1645  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration de la liaison  $\text{C}=\text{C}$  des fonctions vinyle du PB ; la fréquence de vibration de cette liaison n'a donc pas subi de variation entre la monocouche pure et le film mixte. La seconde bande, large et de forte intensité, est comme pour le film pur de CA ajustée par deux bandes à 1730 et 1752  $\text{cm}^{-1}$ , et est attribuée aux groupements  $\text{C}=\text{O}$  des fonctions acétate du CA orientés préférentiellement respectivement vers l'air et vers la sous-phase (Figure 4.4A). Les bandes de très faible intensité résultant de la légère oxydation du PB mise en évidence dans

le chapitre 2 sont également présentes. Les bandes à  $1665\text{ cm}^{-1}$  et  $1705\text{ cm}^{-1}$  attribuées respectivement à des fonctions insaturées telles que des cétones, des aldéhydes et des acides carboxyliques ne sont révélées que par l'ajustement des courbes. La bande attribuée aux cétones insaturées a subi un léger décalage de  $10\text{ cm}^{-1}$  par rapport à la monocouche de PB seule ( $1675\text{ cm}^{-1}$ ). La présence de la bande à  $1727\text{ cm}^{-1}$  attribuée à des espèces saturées telles que des aldéhydes, des cétones et des acides carboxyliques est également perceptible au travers de la légère asymétrie de la bande intense attribuée aux fonctions acétate du CA. Enfin, si l'on regarde les spectres mesurés au cours du temps en l'absence d'irradiation UV, ils ne montrent aucune variation significative, par conséquent le film mixte est chimiquement stable à  $10\text{ mN/m}$  à l'interface eau-air (Figure 4.4A).



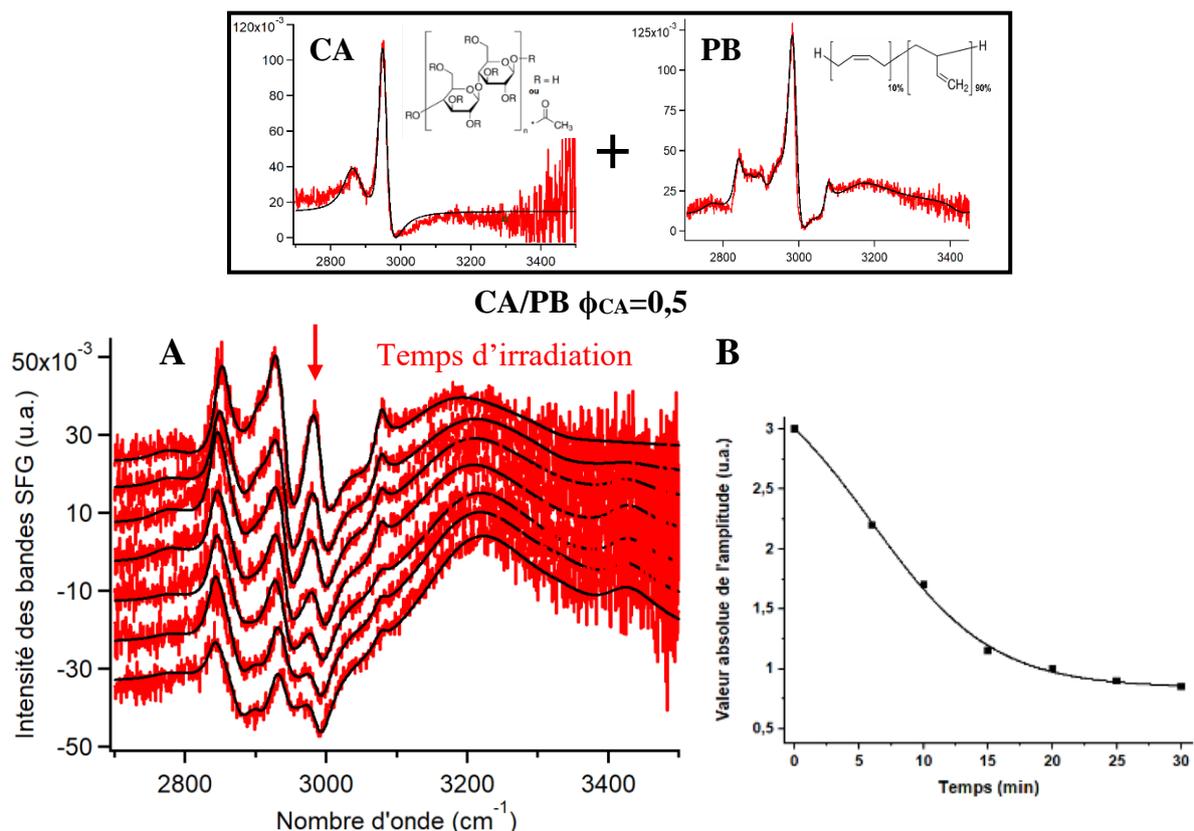
**Figure 4.4 :** Spectres SFG mesurés en polarisation SSP pour une monocouche de CA/PB  $\phi_{CA} = 0,5$  ( $x_{CA} = 0,3$ ) à une pression de surface de  $10\text{ mN/m}$ , dans la gamme  $1550\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$ , après différents temps : 0, 10 et 20 min (A) sans irradiation UV (encart : pour référence, spectres SFG en polarisation SSP des monocouches pures de PB et de CA) et (B) sous irradiation UV en présence d'AIBN. Les courbes noires sont des ajustements réalisés à partir d'un modèle Lorentzien. Les spectres ont été décalés verticalement pour plus de clarté. (C) Evolution de l'amplitude de la bande à  $1645\text{ cm}^{-1}$  (C=C) en fonction du temps pour une monocouche irradiée pendant 20 min (points rouges) et pour une monocouche non irradiée (points noirs).

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'impact de l'irradiation UV sur cette monocouche mixte de CA/PB ( $\phi_{CA}=0,5$ ). Pour cette expérience, réalisée en introduisant

20 % en masse d'AIBN (par rapport à la masse de PB), la monocouche a été irradiée pendant 20 min pour permettre le suivi de la bande de vibration C=C à  $1645\text{ cm}^{-1}$  associée aux groupements vinyle du PB impliqués dans le processus de réticulation. La Figure 4.4B montre que son amplitude décroît progressivement mais rapidement au cours de l'irradiation UV du film. Après seulement 20 min, cette bande initialement de faible intensité a presque totalement disparu, rendant son suivi cinétique précis difficile. Ainsi l'irradiation n'a pas été poursuivie au-delà de 20 min. L'évolution de son amplitude au cours du temps est reportée sur la Figure 4.4C dans le cas d'une monocouche irradiée en rouge et non irradiée en noir. Tout comme pour la monocouche pure de PB irradiée, la forte diminution de l'amplitude, observée seulement lors de l'irradiation UV du film mixte, peut être expliquée par la conversion des fonctions vinyle en liaisons C-C et/ou C-O-C caractéristiques du processus de réticulation.

La seconde région d'intérêt étudiée est celle des groupements CH/OH, s'étendant de  $2700$  à  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Les spectres enregistrés, cette fois-ci pendant 30 min d'irradiation UV du film mixte CA/PB à  $10\text{ mN/m}$ , sont présentés Figure 4.5A. Dans cette région, aucune expérience SFG sans irradiation n'a été réalisée à titre comparatif puisque la stabilité chimique de la monocouche non irradiée a déjà été mise en évidence dans la région infrarouge C=C/C=O.

Le spectre obtenu avant le début de l'irradiation (Figure 4.5A) comporte les bandes dues aux fonctions vinyle du PB centrées à  $3077\text{ cm}^{-1}$  et  $2981\text{ cm}^{-1}$ , pour les méthylènes ( $=\text{CH}_2$ ) et à  $3050\text{ cm}^{-1}$  pour les liaisons  $=\text{C-H}$  [94] (cf. chapitre 2). Les bandes à  $2840$  et  $2925\text{ cm}^{-1}$  sont associées respectivement aux élongations symétrique et asymétrique des méthylènes de la chaîne principale de PB (spectre SFG de la monocouche pure de PB présenté dans l'encart de la Figure 4.5). Les bandes à  $2862$ ,  $2939$  et  $2961\text{ cm}^{-1}$  proviennent majoritairement des groupements méthyle des fonctions acétate de la cellulose. Elles peuvent aussi résulter de l'apparition de méthyles lors de scissions de chaînes due à l'oxydation du PB cependant ce phénomène est mineur (cf. chapitre 2). La bande à  $2900\text{ cm}^{-1}$  correspond aux C-H placés en position allyle de la double liaison du PB [74]. L'ensemble des bandes de vibration observées sur les spectres SFG des deux régions infrarouge et leurs attributions respectives sont présentées dans le Tableau 4.1.



**Figure 4.5 :** (A) Spectres SFG mesurés en polarisation SSP pour une monocouche de CA/PB  $\phi_{CA} = 0,5$  ( $x_{CA} = 0,3$ ) à une pression de surface de 10 mN/m, dans la gamme 2700-3500  $\text{cm}^{-1}$ , après différents temps : 0, 6, 10, 15, 25 et 30 min sous irradiation UV (encart : spectres SFG en polarisation SSP de monocouches pures de CA et de PB). Les courbes noires sont des ajustements réalisés à partir d'un modèle Lorentzien. Les spectres ont été décalés verticalement pour plus de clarté. (B) Evolution de l'amplitude de la bande à 2981  $\text{cm}^{-1}$  ( $=\text{CH}_2$ ) en fonction du temps pour une monocouche irradiée pendant 30 min.

Dans cette région CH/OH, la bande de vibration caractéristique des groupements vinyle  $=\text{CH}_2$  à 2981  $\text{cm}^{-1}$  permet le suivi de la réaction de réticulation du PB dans le film mixte CA/PB. Ainsi, la figure 4.5A montre une diminution progressive de cette bande au cours de l'irradiation UV. Ce résultat est similaire à celui observé dans le cas de la monocouche pure de PB irradiée comme décrit précédemment chapitre 2 et dans l'article qui en découle [94]. L'évolution de la valeur absolue de l'amplitude de cette bande en fonction du temps illustre clairement cette diminution (Figure 4.5B).

Sous irradiation UV du film mixte, la conversion des bandes caractéristiques des fonctions vinyle suit la même cinétique de diminution que celle enregistrée pour une monocouche de PB [94]. Cette décroissance de l'amplitude de la bande  $=\text{CH}_2$  suivie de sa stabilisation au-delà de 30 min suit de plus la même allure et la même cinétique que l'évolution de l'aire moyenne par

monomère au cours des 30 min d'irradiation UV. Ces résultats confirment la réticulation *in situ* à l'interface eau-air du PB dans le film mixte CA/PB  $\phi_{CA}=0,5$  sous irradiation UV.

Région C=C/C=O		Région CH/OH	
Nombre d'onde / Largeur de bande (cm <sup>-1</sup> )	Attribution	Nombre d'onde / Largeur de bande (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
1645 / 18	C=C (PB)	2770 / 70	C-H aldehyde (PB)
1665 / 30	C=O (PB)	2850 / 30	CH <sub>2</sub> s (PB)
1705 / 40	C=O (PB)	2862 / 40	CH <sub>3</sub> s (CA)
1727 / 50	C=O (PB)	2900 / 30	CH (PB)
1730 / 40	C=O (vers l'air) (CA)	2925 / 30	CH <sub>2</sub> as (PB)
1752 / 35	C=O (vers l'eau) (CA)	2945 / 30	CH <sub>3</sub> RF (CA)
		2961 / 55	CH <sub>3</sub> as (CA)
		2980 / 38	=CH <sub>2</sub> as (PB)
		2995 / 38	=CH <sub>2</sub> as (PB autre environnement)
		3055 / 40	=C-H s (PB)
		3077 / 20	=CH <sub>2</sub> as (PB)
		3165 / 220	OH (PB et CA)
		3420 / 80	POOH

**Tableau 4.1.** Tableau des fréquences de vibration (*s* = élongation symétrique, *as* = élongation asymétrique, *RF* = résonance de Fermi [88], *POOH* = hydroperoxydes) détectées sur les spectres SFG réalisés pour des monocouches de Langmuir de CA et d'un mélange CA/PB  $\phi_{CA}=0,5$  ( $x_{CA}=0,3$ ) dans les gammes infrarouge de 1550 à 1850 cm<sup>-1</sup> et de 2700 à 3500 cm<sup>-1</sup>.

Les autres compositions des films mixtes, étudiées par mesures thermodynamiques et BAM, n'ont pas été caractérisées par SFG. Il est en effet probable qu'avec des fractions supérieures à  $\phi_{CA}=0,5$  dans les mélanges, le suivi des bandes caractéristiques du PB aurait été difficile sachant qu'elles sont déjà de faible intensité pour le mélange  $\phi_{CA}=0,5$ . Néanmoins, les similarités de comportement mises en évidence précédemment par les mesures thermodynamiques sous

irradiation UV indiquent très certainement également la formation d'un réseau de PB au sein de ces films.

### III. CARACTERISATION PAR REFLECTIVITE DES NEUTRONS DE LA STRUCTURE VERTICALE DU RESEAU 2D DE PBd ET DES FILMS MIXTES CA/PBd RETICULE

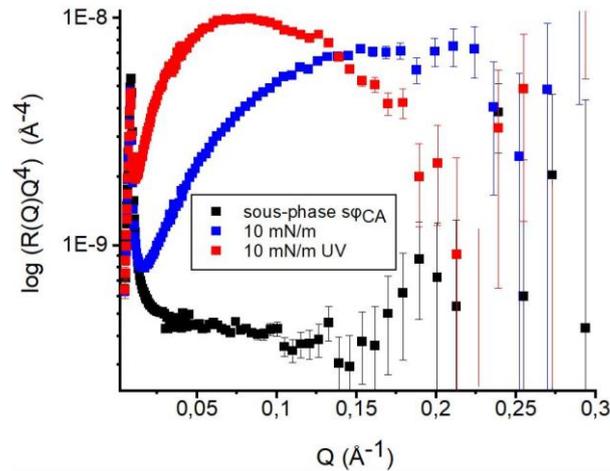
La réflectivité des neutrons a permis de déterminer la structure des films après irradiation UV à 10 mN/m et nous l'avons comparée à celle obtenue juste avant irradiation (cf. chapitre 3).

La cuve de Langmuir utilisée pour les expériences de réflectivité des neutrons ne comportant qu'une seule barrière de compression, en raison de la rigidité des films liée à la présence de CA et/ou engendrée par la réticulation du PBd, la même méthode que celle utilisée pour les caractérisations en BAM a été employée. Ainsi, chaque film étudié a été comprimé jusqu'à 10 mN/m, l'aire occupée par le film a été relevée puis une compression à vitesse réduite tout au long des 30 min d'irradiation UV a été réalisée jusqu'à l'aire correspondant au taux de contraction déterminé précédemment.

#### III.1. Structure verticale du réseau 2D de PBd

Compte tenu de la géométrie de la cuve utilisée lors des expériences de réflectivité des neutrons, il n'a pas été possible d'atteindre le taux de contraction de 4,2 mesuré lors des suivis d'aire moyenne par monomère en fonction du temps sous irradiation UV. Ainsi, le taux de compression appliqué lors de l'irradiation du film de PBd est de 2,6.

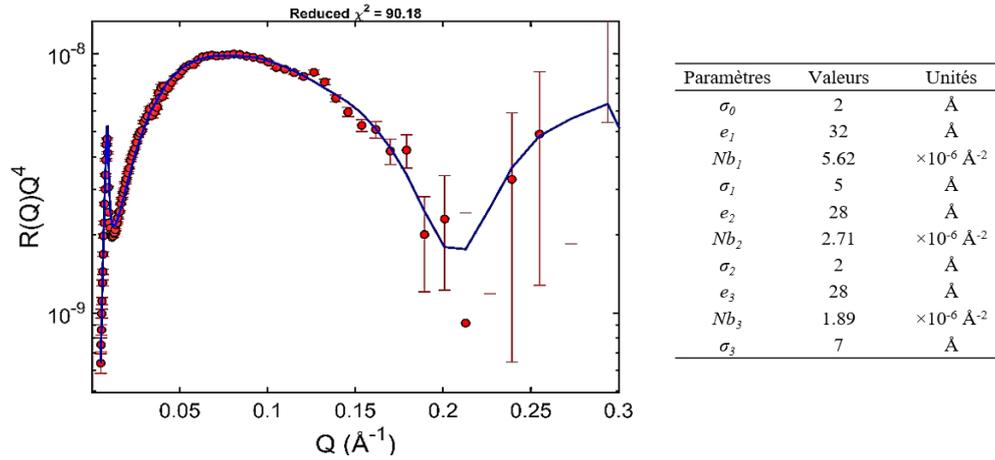
La Figure 4.6 présente la courbe de réflectivité obtenue pour une monocouche de PBd sur la sous-phase  $s\phi_{CA}$  après 30 min d'irradiation UV à 10 mN/m. A titre de référence, la courbe réalisée à 10 mN/m avant l'irradiation est également présentée. Grâce au fort contraste de densité de longueur de diffusion existant entre la couche de PBd ( $N_b = 5,74 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) et la sous-phase  $s\phi_{CA}$  ( $N_b = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ), l'augmentation de l'épaisseur après irradiation est facilement identifiable par le décalage vers les petits Q du maximum de réflectivité de la première frange.



**Figure 4.6 :** Réflectivité en représentation  $RQ^4$  en fonction de  $Q$  pour une monocouche de PBd à l'interface eau-air à 10 mN/m avant (bleu) et après 30 min d'irradiation UV (rouge) sur une sous-phase  $s\phi_{CA}$  ( $Nb = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2$ ). La courbe de réflectivité de la sous-phase est également présentée (noir).

Pour rappel, nous avons montré précédemment, que la structure verticale de la monocouche à 10 mN/m, présentait un gradient de concentration en PBd avec une couche supérieure dense en PBd d'épaisseur 13 Å et une partie inférieure très hydratée d'épaisseur 17 Å. Cette structure traduit une tendance du polymère à s'étendre vers la sous-phase lors de sa compression. La courbe de réflectivité de cette monocouche avait donc été ajustée par un modèle à deux couches.

La courbe obtenue après irradiation UV présentée sur la Figure 4.7 a cette fois-ci nécessité un ajustement à l'aide d'un modèle à trois couches. La partie supérieure de la couche, avec une DLD de  $5,62 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2$ , indique une couche de PBd non hydratée donc très dense, d'une épaisseur de 32 Å, soit près de trois fois supérieure à la couche dense présente avant irradiation. Le gradient de concentration se traduit ici par deux couches supplémentaires dont les DLD respectivement de  $2,71 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2$  et  $1,89 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2$ , tendent progressivement vers celle de la sous-phase. Ces deux couches très hydratées d'épaisseurs équivalentes (28 Å chacune) à la couche de PBd dense contiennent finalement peu de PBd. La rugosité aux interfaces de ces deux couches, de 5 et 7 Å, suggère qu'elles sont mal définies et confirme la présence d'un gradient de concentration.



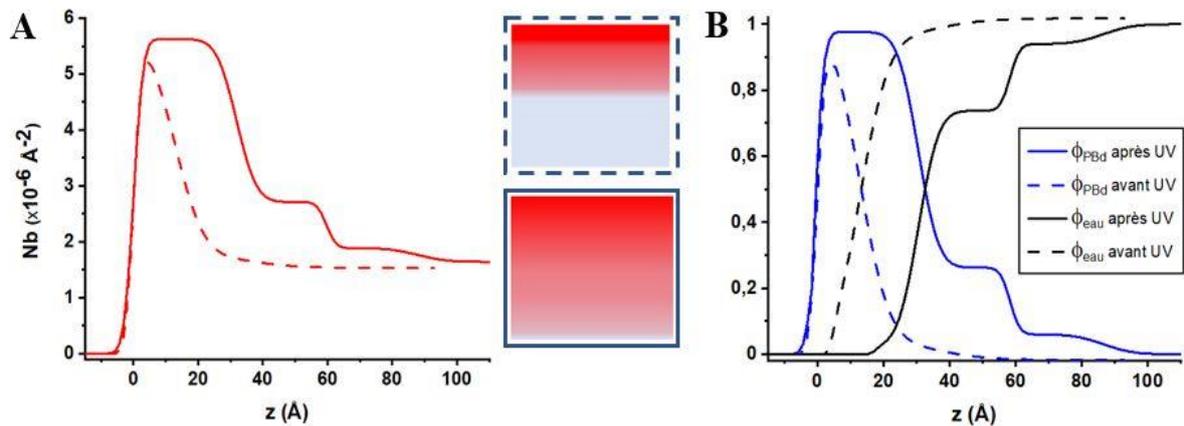
**Figure 4.7 :** Réflectivité en représentation  $RQ^4$  en fonction de  $Q$  pour une monocouche de PBd après 30 min d'irradiation UV à une pression de surface de 10 mN/m, sur sous-phase  $s\phi_{CA}$  ( $Nb = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$ ) avec la courbe théorique obtenue par ajustement avec les paramètres du tableau pour un modèle à trois couches.

L'ajustement de la courbe de réflectivité a permis d'obtenir le profil de DLD en fonction de la profondeur  $z$  présenté sur la Figure 4.8A. Nous pouvons identifier sur cette courbe (en trait plein) un maximum correspondant à la présence d'une couche dense en PBd, non hydratée, en contact avec l'air. Au-delà de 20 Å, caractérisant l'apparition d'eau dans la couche, et défini comme le  $z_{lim}$ , la DLD chute pour former un pseudo plateau correspondant à une zone de PBd fortement dilué. Le phénomène d'hydratation s'accroît à partir de 60 Å et la DLD atteint une valeur quasiment similaire à celle de la sous-phase indiquant une couche ne comportant que très peu de PBd. Il est à noter qu'afin de décrire plus précisément ce gradient de concentration, des ajustements avec davantage de couches ont été testés mais ont conduit systématiquement à ces trois couches.

Le profil de DLD de la Figure 4.8A permet de déterminer les fractions volumiques en PBd et en eau en fonction de  $z$ , en trait plein sur la Figure 4.8B, pour les comparer à celles obtenues juste avant irradiation représentées en pointillés. Pour rappel, ces fractions volumiques sont définies comme :

$$\phi_{PBd} = \frac{Nb_m}{Nb_{PBd}} \quad \text{et} \quad \phi_{eau} = 0 \quad \text{pour } z < z_{lim}$$

$$\phi_{PBd} = \frac{Nb_m - Nb_{s\phi CA}}{Nb_{PBd} - Nb_{s\phi CA}} \quad \text{et} \quad \phi_{eau} = 1 - \phi_{PBd} \quad \text{pour } z > z_{lim}$$



**Figure 4.8 :** (A) Profils de DLD en fonction de la profondeur  $z$ , obtenus pour une monocouche de PBd avant (en pointillés) et après 30 min d'irradiation UV à 10 mN/m (en traits pleins), à l'interface eau-air, sur une sous-phase  $s\phi_{CA}$  ( $Nb = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ). Représentation schématique de la structure verticale de la monocouche avant (en haut) et après irradiation (en bas) (B) Profils des fractions volumiques en PBd (bleu) et en eau (noir) en fonction de  $z$  avant (en pointillés) et après 30 min d'irradiation UV à 10 mN/m (en traits pleins).

Après irradiation UV, le profil de la fraction volumique en polymère confirme que la couche supérieure de PBd est très dense et beaucoup plus épaisse (32 Å) qu'avant la réticulation du PBd. De plus, la présence d'une seconde couche très hydratée de 17 Å avant irradiation a laissé place à un gradient de polymère beaucoup plus épais comportant une couche intermédiaire de 28 Å hydratée à 75% et une couche inférieure de 28 Å également hydratée à 93%.

Nous remarquons que l'épaisseur du film de Langmuir de PB réticulé devient significative et même si la partie inférieure est largement hydratée, ce film n'est plus bidimensionnel et la mesure de la pression de surface peut devenir erronée. Ainsi, l'augmentation à la fois de la rigidité et de l'épaisseur des monocouches induit des problèmes de fiabilité de mesure de la pression de surface et donc du taux de contraction déterminé au paragraphe I lors de l'asservissement en pression de surface à 10 mN/m sous irradiation UV. Néanmoins, par soucis de comparaison des résultats, les expériences de BAM et de réflectivité des neutrons ont été réalisées dans les mêmes conditions en utilisant le même taux de contraction.

Enfin, de manière à vérifier la cohérence des structures verticales obtenues, nous avons extrait les épaisseurs effectives en PBd,  $e_{PBd}$ , par intégration des profils des fractions volumiques en PB avant et après UV à 10 mN/m (Tableau 4.2). Le rapport de ces épaisseurs effectives est de 3,0, donc cohérent avec le taux de compression appliqué égal à 2,6.

	Avant UV	Après UV
$e_e \text{ PBd } (\text{Å})$	13,0	39,4

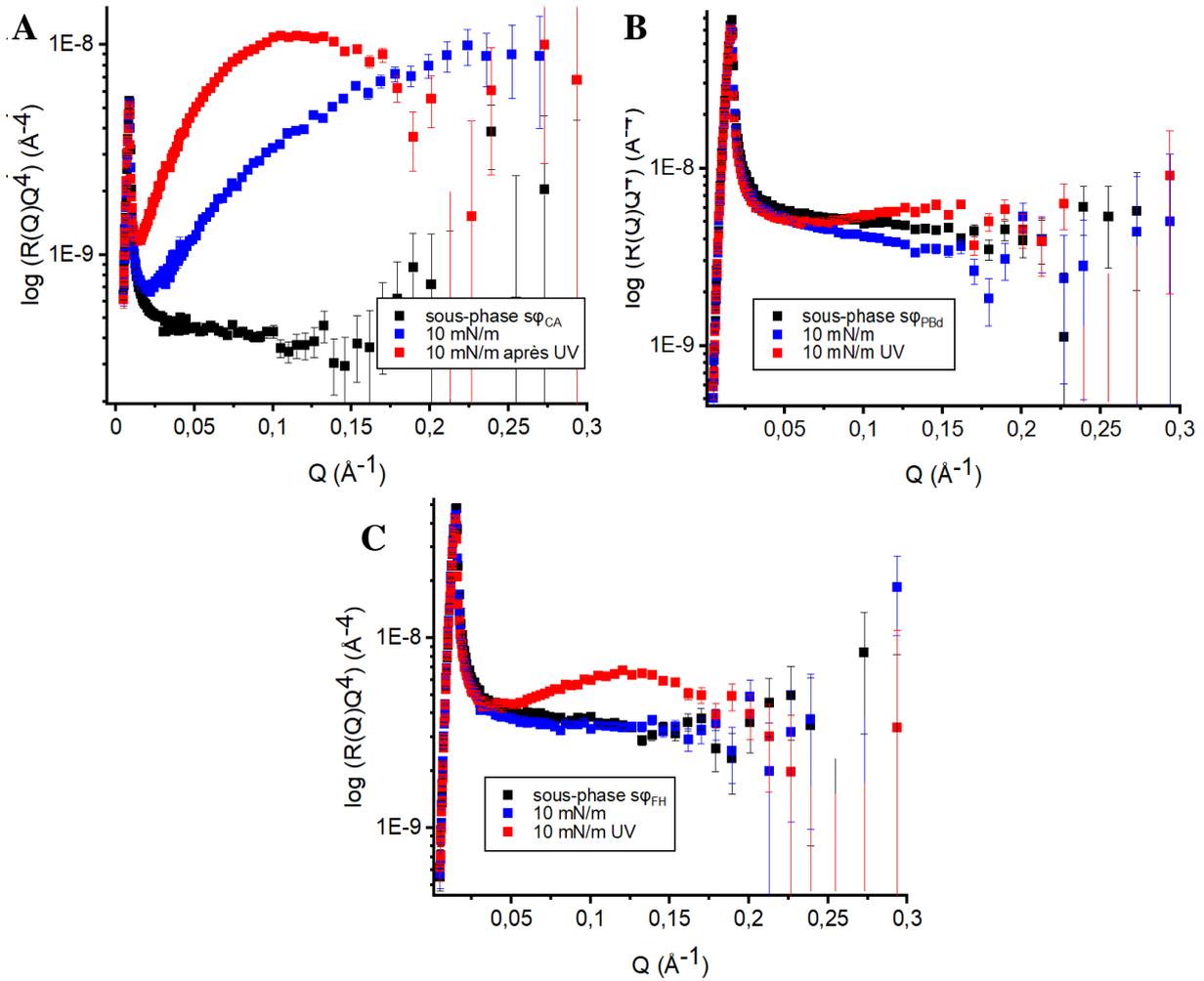
**Tableau 4.2** : Epaisseur effective de PBd déterminée pour une monocouche de PBd à 10 mN/m, avant et après 30 min d'irradiation UV.

### III.2. Films de Langmuir mixtes CA/PBd

#### III.2.i. Structure verticale du film mixte CA/PBd $\phi_{CA}=0,2$ ( $x_{CA}=0,1$ )

Sur la base des mesures du taux de contraction du film mixte CA/PBd  $\phi_{CA}=0,2$  ( $x_{CA}=0,1$ ) réalisées précédemment, un taux de compression de 3,0 a été appliqué lors de l'irradiation UV.

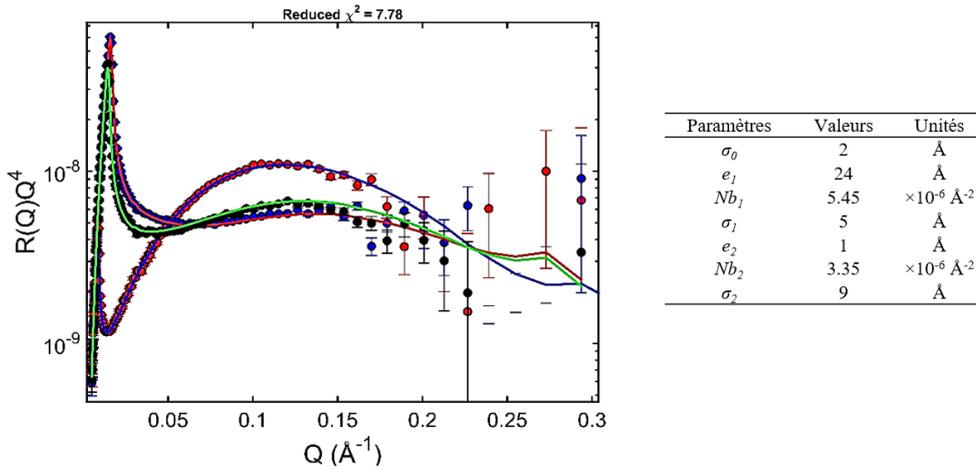
La Figure 4.9 présente les courbes de réflectivité de ce film mixte mesurées sur les trois sous-phases  $s\phi_{CA}$ ,  $s\phi_{PBd}$  et  $s\phi_{FH}$  ( $Nb=4,93 \cdot 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$ ) avant et après irradiation UV. Dans les trois cas, les courbes obtenues après irradiation montrent des variations significatives. La courbe obtenue sur la sous-phase  $s\phi_{CA}$  a la même allure générale que celle mesurée pour la monocouche pure de PBd avec l'apparition de la 1<sup>ère</sup> frange d'interférence, indiquant un épaissement significatif de la couche lors de la réticulation du PBd. Sur la sous-phase  $s\phi_{PBd}$ , malgré le faible pourcentage de CA, une variation nette de la réflectivité est mise en évidence. Enfin sur la sous-phase dont la DLD correspond à celle d'une monocouche homogène verticalement et horizontalement pour des distances supérieures au micromètre, la différence significative entre la courbe de réflectivité du film après irradiation et celle de la sous-phase atteste d'un grand changement de structure verticale en comparaison du film non irradié considéré comme homogène.



**Figure 4.9 :** Réflectivité en représentation  $RQ^4$  en fonction de  $Q$  pour une monocouche de CA/PBd  $\phi_{CA} = 0,2$  à l'interface eau-air à 10 mN/m avant (bleu) et après 30 min d'irradiation UV (rouge) sur une sous-phase (A)  $s\phi_{CA}$  ( $Nb = 1,67.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ), (B)  $s\phi_{PBd}$  ( $Nb = 5,74.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) et (C)  $s\phi_{FH}$  ( $Nb = 4,93.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ). La courbe de réflectivité de chaque sous-phase est également présentée (noir).

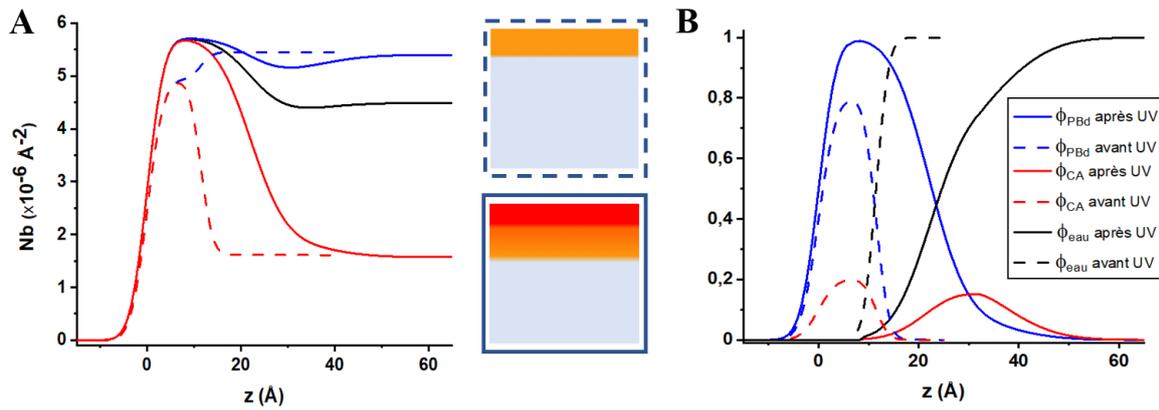
Ainsi, alors que la courbe de réflectivité à 10 mN/m avant irradiation a été convenablement ajustée par un modèle à une couche dont la DLD correspond à celle d'une couche homogène, nous venons de voir que cet ajustement n'est plus possible. Comme précédemment dans le cas de films mixtes non homogènes, les courbes de réflectivité obtenues après irradiation UV ont été ajustées simultanément sur les trois sous-phases comme présenté sur la Figure 4.10. Les courbes sont correctement ajustées à l'aide d'un modèle à deux couches telles que la première, d'une épaisseur de 24 Å, possède une DLD très proche de celle du PBd tandis que la seconde est quasiment indétectable (épaisseur obtenue de 1 Å) néanmoins les courbes ne peuvent être ajustées sans. Ces difficultés de caractérisation sont liées à la faible quantité de CA dans ce film. La seconde couche, trop fine pour être correctement caractérisée, n'est de plus pas très bien définie puisque la rugosité à ses interfaces respectivement de 5 et 9 Å suggère une

interdiffusion des deux couches. Sa DLD, de  $3,35 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ , suggère qu'elle se compose d'un mélange CA/PB fortement appauvri en PBd en comparaison des proportions introduites, suite à l'expulsion d'une partie du PBd vers l'interface avec l'air.



**Figure 4.10** : Réflectivité en représentation  $RQ^4$  en fonction de  $Q$  pour une monocouche de CA/PBd  $\phi_{CA} = 0,2$ , à  $10 \text{ mN/m}$  après  $30 \text{ min}$  d'irradiation UV, à l'interface eau-air sur sous-phases  $s\varphi_{FH}$  ( $Nb = 4,93 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ),  $s\varphi_{CA}$  ( $Nb = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) et  $s\varphi_{PBd}$  ( $Nb = 5,74 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) avec les courbes théoriques obtenues par ajustement avec les paramètres du tableau pour un modèle à deux couches.

Nous avons extrait de ce modèle les profils de DLD en fonction de  $z$  présentés sur la Figure 4.11A. Tout d'abord, un épaissement conséquent de la couche réticulée est notable. De plus, la valeur de DLD dans la partie supérieure du film indique la présence exclusive de PBd et la légère décroissance de DLD obtenue après le maximum sur les sous-phases  $s\varphi_{PBd}$  et  $s\varphi_{FH}$  indique la présence du CA dans cette partie inférieure de la couche (entre  $z = 15 \text{ \AA}$  et  $40 \text{ \AA}$  environ). Les fractions volumiques de chacun des polymères ( $\phi_{PBd}$  et  $\phi_{CA}$ ) ainsi que la fraction en eau ( $\phi_{eau}$ ) sont déduites des profils de DLD précédents grâce aux équations présentées dans le chapitre 3. La Figure 4.11B illustre bien l'épaissement global de la couche par l'élargissement des profils des deux polymères. On note aussi une couche de PBd dense vers l'interface avec l'air et l'hydratation de la partie inférieure de la couche contenant le CA et une faible proportion de PBd.



**Figure 4.11 :** (A) Profils de DLD en fonction de la profondeur  $z$ , obtenus pour une monocouche de CA/PBd  $\phi_{CA} = 0,2$ , à 10 mN/m avant (en pointillés) et après 30 min d'irradiation UV (en traits pleins), sur trois sous-phases  $s\phi_{CA}$  ( $Nb = 1,67.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) (rouge),  $s\phi_{FH}$  ( $Nb = 4,93.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) (noire) et  $s\phi_{PBd}$  ( $Nb = 5,74.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) (bleue) Représentation schématique de la structure verticale de la monocouche avant (en haut) et après irradiation (en bas) (B) Profils des fractions volumiques en PBd, en CA et en eau en fonction de  $z$ .

Par intégration des profils des fractions volumiques des deux polymères, nous pouvons déduire leurs épaisseurs effectives reportées dans le Tableau 4.3.

	Avant UV		Après UV	
	CA	PBd	CA	PBd
$e_{e \text{ CA}} \text{ et } e_{e \text{ PBd}} (\text{\AA})$	2,3	9,2	3,2	23,3

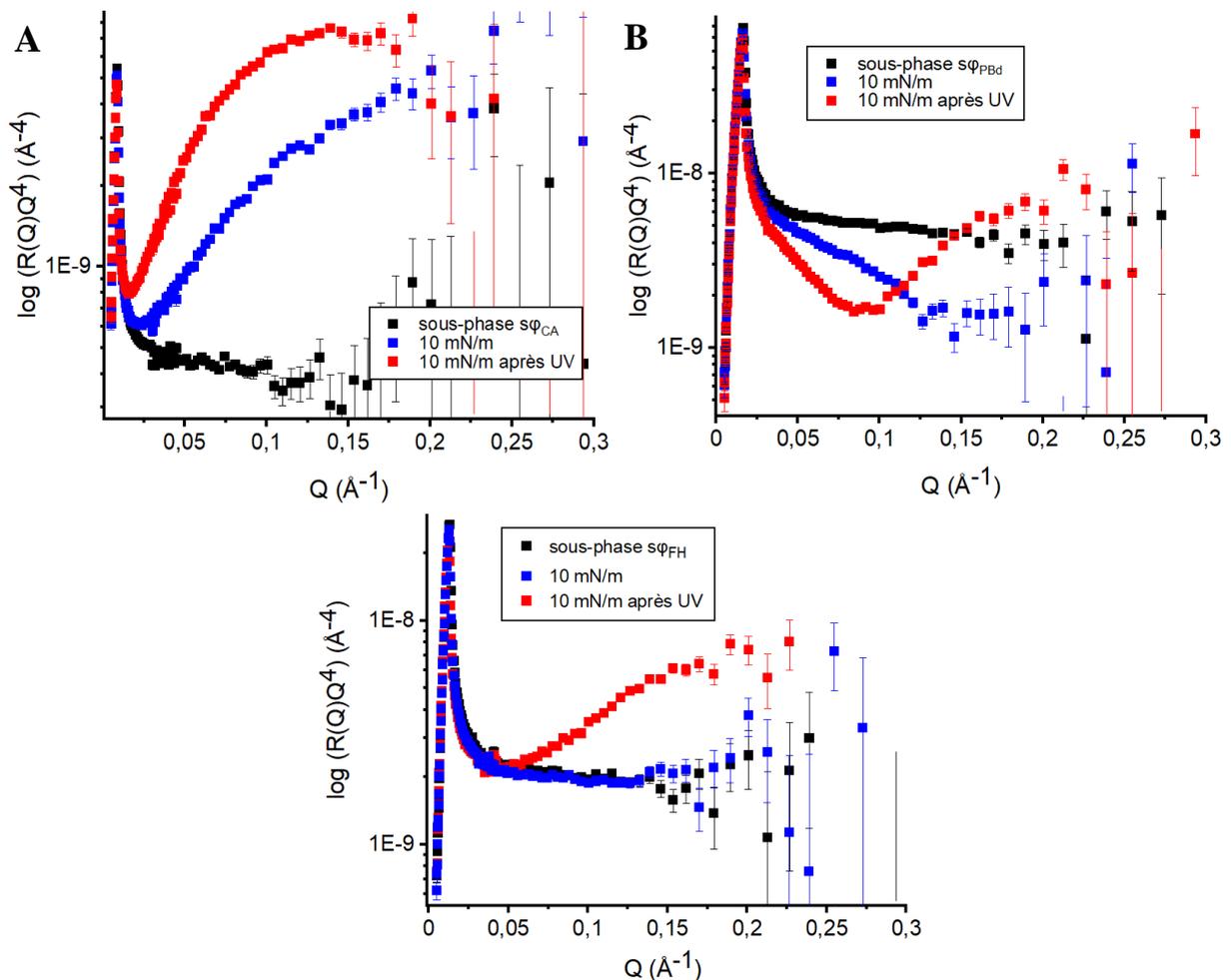
**Tableau 4.3 :** Épaisseur effective en CA et en PBd d'une monocouche mixte de CA/PBd  $\phi_{CA} = 0,2$ , avant et après 30 min d'irradiation à 10 mN/m.

Le rapport des épaisseurs effectives totales entre avant et après UV est de 2,3 tandis que le taux de compression appliqué est de 3,0 (Tableau 4.3). La différence entre ces deux rapports provient de la difficulté à caractériser convenablement la partie inférieure de la couche en raison de la faible quantité de CA en contact avec la sous-phase. Ainsi une fraction volumique en CA de 12% a pu être déduite de ces résultats ce qui est inférieur aux 20% de CA introduits.

### III.2.ii. Structure verticale du film mixte CA/PBd $\phi_{CA}=0,5$ ( $x_{CA}=0,3$ )

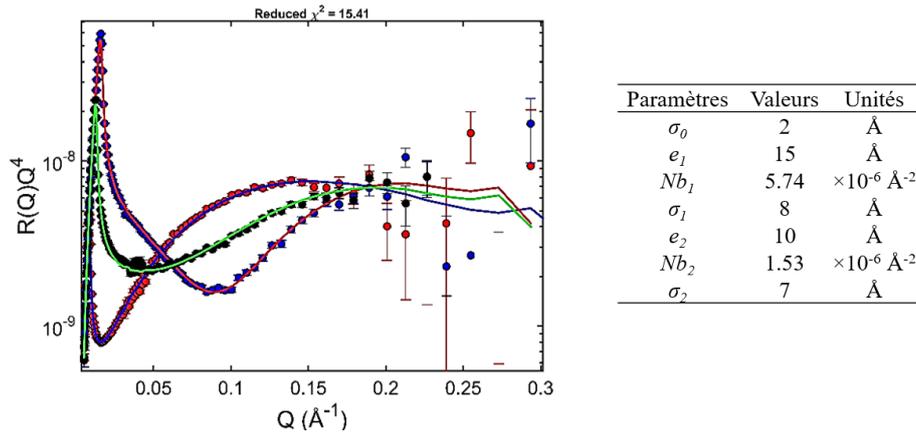
Compte-tenu du taux de contraction mesuré précédemment lors de la réticulation du PB au sein du mélange  $\phi_{CA}=0,5$  ( $x_{CA}=0,3$ ) à 10 mN/m, le taux de compression appliqué est de 2,1.

La Figure 4.12 présente les courbes de réflectivité de ce film mixte mesurée sur les trois sous-phases  $s\phi_{CA}$ ,  $s\phi_{PBd}$  et  $s\phi_{FH}$  ( $Nb=3,70.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) avant et après irradiation UV. Comme précédemment la réticulation du PB dans ce film mixte modifie significativement les courbes de réflectivité. La courbe obtenue sur la sous-phase  $s\phi_{CA}$  a la même allure générale que celles mesurées pour les films de Langmuir de PBd ou PBd/CA  $\phi_{CA}=0,2$ . Sur la sous-phase  $s\phi_{PBd}$ , l'apparition de la première frange d'interférence indique une forte variation d'épaisseur du film après réticulation du PBd. Enfin la mesure de réflectivité sur la sous-phase  $s\phi_{FH}$  montre nettement que le film n'est pas homogène verticalement contrairement à la courbe obtenue juste avant irradiation très proche de celle de la sous-phase. L'inhomogénéité du film avant irradiation avait néanmoins été mise en évidence grâce aux ajustements des courbes expérimentales sur les deux autres sous-phases.



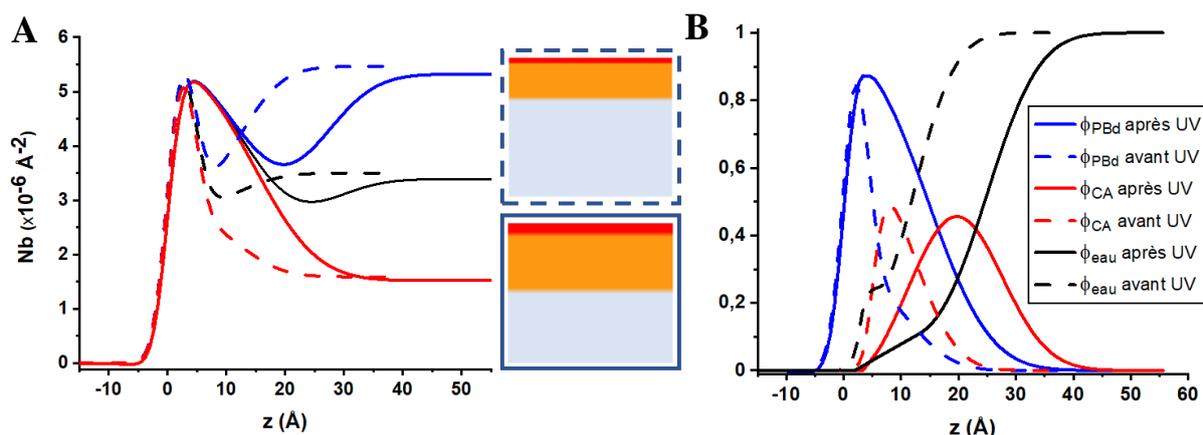
**Figure 4.12** : Réflectivité en représentation  $RQ^4$  en fonction de  $Q$  pour une monocouche de CA/PBd  $\phi_{CA} = 0,5$  à l'interface eau-air à 10 mN/m avant (bleu) et après 30 min d'irradiation UV (rouge) sur une sous-phase (A)  $s\phi_{CA}$  ( $Nb = 1,67.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ), (B)  $s\phi_{PBd}$  ( $Nb = 5,74.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) et (C)  $s\phi_{FH}$  ( $Nb = 3,70.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ). La courbe de réflectivité de chaque sous-phase est également présentée (noir).

La monocouche étant non homogène verticalement, l'ajustement simultané des trois courbes de réflectivité mesurées après 30 min d'irradiation UV à l'aide d'un modèle à deux couches est présenté Figure 4.13. Comme précédemment, la couche supérieure de 15 Å d'épaisseur est composée exclusivement de PBd puisque sa DLD est de  $5,74 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ . La couche inférieure, d'une épaisseur de 10 Å possède une DLD de  $1,53 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  voisine de celle du CA. La forte rugosité à l'interface des deux couches et à l'interface film-eau suggère que les deux couches sont interdiffusées.



**Figure 4.13** : Réflectivité en représentation  $RQ^4$  en fonction de  $Q$  pour une monocouche de CA/PBd  $\phi_{CA} = 0,5$ , à  $10 \text{ mN/m}$  après 30 min d'irradiation UV, sur sous-phase  $s\phi_{FH}$  ( $Nb = 3,7 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ),  $s\phi_{CA}$  ( $Nb = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) et  $s\phi_{PBd}$  ( $Nb = 5,74 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) avec les courbes théoriques obtenues par ajustement avec les paramètres du tableau pour un modèle à deux couches.

Si nous nous intéressons maintenant aux profils des fractions volumiques  $\phi_{PBd}$ ,  $\phi_{CA}$  et  $\phi_{eau}$  présentés en fonction de  $z$  sur la Figure 4.14B et obtenus à partir des profils de DLD de la Figure 4.14A, on observe que l'épaisseur totale du film augmente d'environ 40% après irradiation UV. L'épaisseur de la partie supérieure de la couche, dense en PBd, augmente significativement, de quelques Angströms avant irradiation à une quinzaine d'Angströms une fois le PBd réticulé. Comme avant irradiation, la partie inférieure de la couche contient le CA mélangé à une faible proportion de PBd. Les deux couches sont donc interdiffusées avec un enrichissement de PBd vers l'interface avec l'air.



**Figure 4.14 :** (A) Profils de DLD en fonction de la profondeur  $z$ , obtenus pour une monocouche de CA/PBd  $\phi_{CA} = 0,5$ , à  $10 \text{ mN/m}$  avant (en pointillés) et après 30 min d’irradiation UV (en traits pleins), sur les trois sous-phases  $s\phi_{CA}$  ( $Nb = 1,67.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) (rouge),  $s\phi_{FH}$  ( $Nb = 3,70.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) (noir) et  $s\phi_{PBd}$  ( $Nb = 5,74.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) (bleu). Représentation schématique de la structure verticale de la monocouche avant (en haut) et après irradiation (en bas) (B) Profils des fractions volumiques en PBd, en CA et en eau en fonction de  $z$ .

Le Tableau 4.4 présente les épaisseurs effectives de polymères tirées des profils de fractions volumiques  $\phi_{CA}$  et  $\phi_{PBd}$ . Le rapport des épaisseurs effectives totales entre avant et après réticulation du PBd est de 2,0, donc cohérent avec le taux de compression de 2,1 appliqué.

	Avant UV		Après UV	
	CA	PBd	CA	PBd
$e_{e \text{ CA}} \text{ et } e_{e \text{ PBd}} (\text{\AA})$	4,9	6,8	8,6	14,8

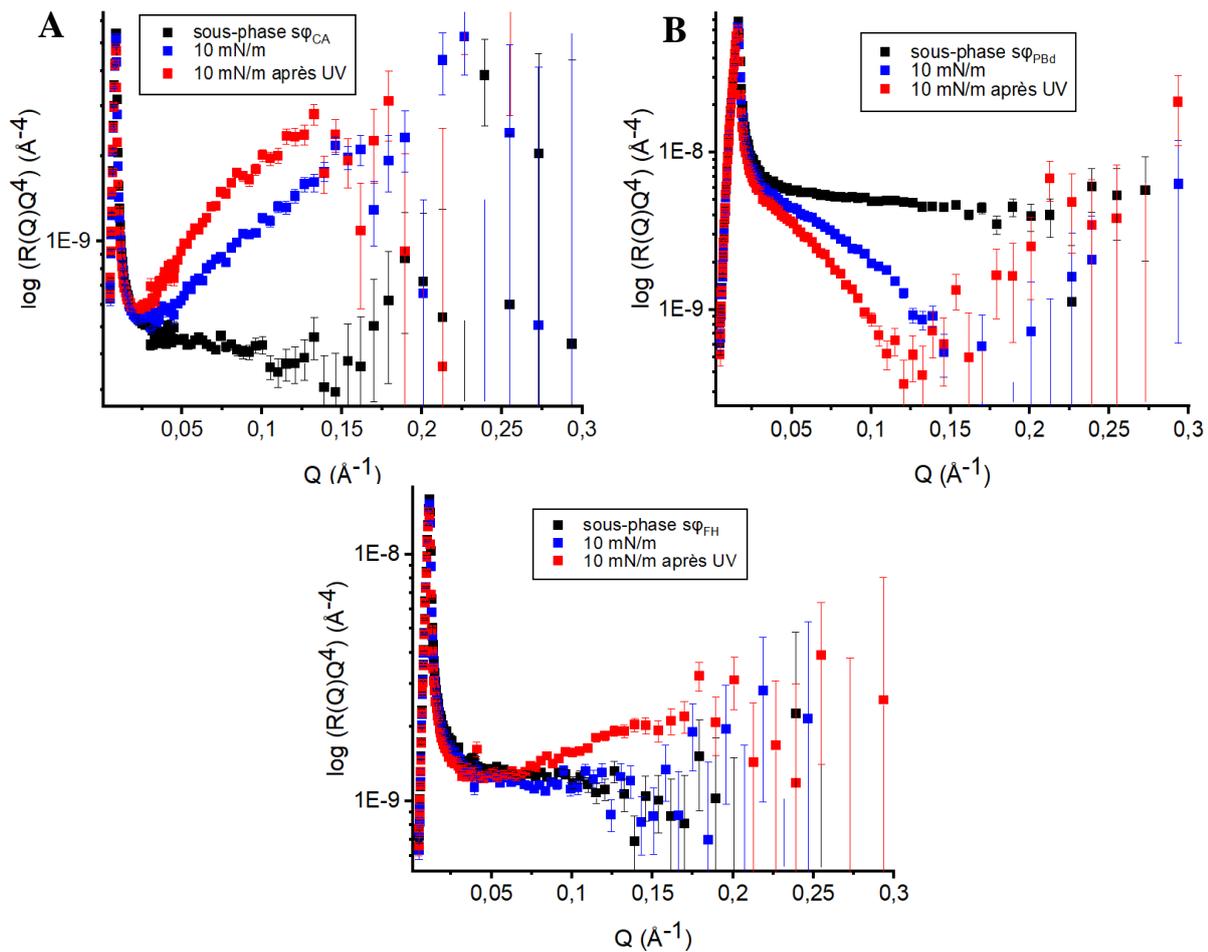
**Tableau 4.4 :** Epaisseur effective en CA et en PBd d’une monocouche mixte de CA/PBd  $\phi_{CA} = 0,5$ , avant et après 30 min d’irradiation à  $10 \text{ mN/m}$ .

La pertinence de ces résultats se vérifie également par le calcul de la fraction volumique en CA, égale au rapport entre l’épaisseur effective de CA et la somme des épaisseurs effectives de CA et PBd. Nous obtenons une fraction volumique en CA de 47% en bon accord avec celle introduite de 50%.

### III.2.iii. Structure verticale du film mixte CA/PBd $\phi_{CA}=0,7$ ( $x_{CA}=0,5$ )

Le taux de compression appliqué pour le film de Langmuir de fraction volumique  $\phi_{CA} = 0,7$  lors des 30 min d’irradiation UV à  $10 \text{ mN/m}$  est de 1,6, conformément au taux de contraction mesuré.

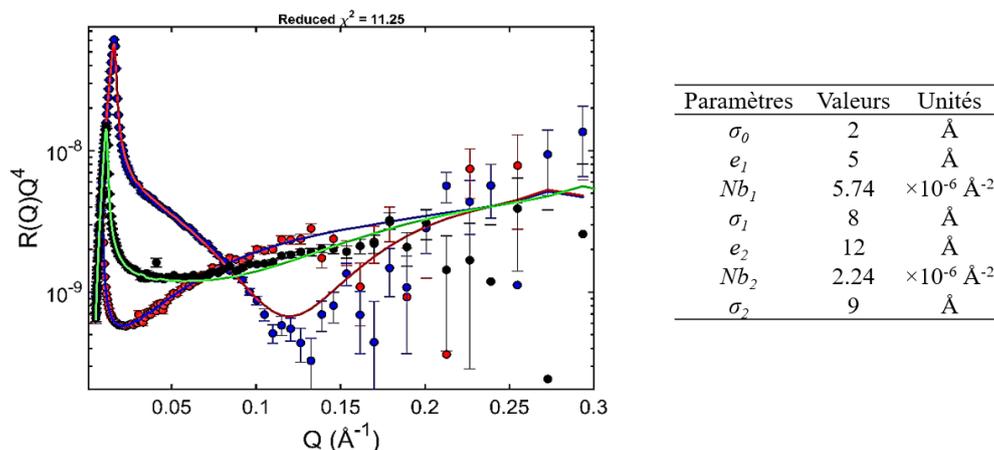
Les courbes de réflectivité mesurées sur la monocouche CA/PB  $\phi_{CA} = 0,7$  à 10 mN/m avant et après UV sont présentées pour les trois sous-phases  $s\phi_{CA}$ ,  $s\phi_{PBd}$  et  $s\phi_{FH}$  ( $Nb=2,9.10^{-6} \text{ \AA}^2$ ), sur la Figure 4.15. L'épaississement du film après irradiation UV est visible sur les sous-phases  $s\phi_{PBd}$  et  $s\phi_{CA}$ , avec l'observation de la 1<sup>ère</sup> frange d'interférence. De plus, la courbe obtenue sur la sous-phase  $s\phi_{FH}$  est très différente de celle de la sous-phase seule. Avant irradiation UV, la monocouche mixte n'était pas homogène verticalement et ce phénomène est nettement plus marqué après la réticulation du PB.



**Figure 4.15 :** Réflectivité en représentation  $RQ^4$  en fonction de  $Q$  pour une monocouche de CA/PBd  $\phi_{CA} = 0,7$  à l'interface eau-air à 10 mN/m avant (bleu) et après 30 min d'irradiation UV (rouge) sur une sous-phase (A)  $s\phi_{CA}$  ( $Nb = 1,67.10^{-6} \text{ \AA}^2$ ), (B)  $s\phi_{PBd}$  ( $Nb = 5,74.10^{-6} \text{ \AA}^2$ ) et (C)  $s\phi_{FH}$  ( $Nb = 2,90.10^{-6} \text{ \AA}^2$ ). La courbe de réflectivité de chaque sous-phase est également présentée (noir).

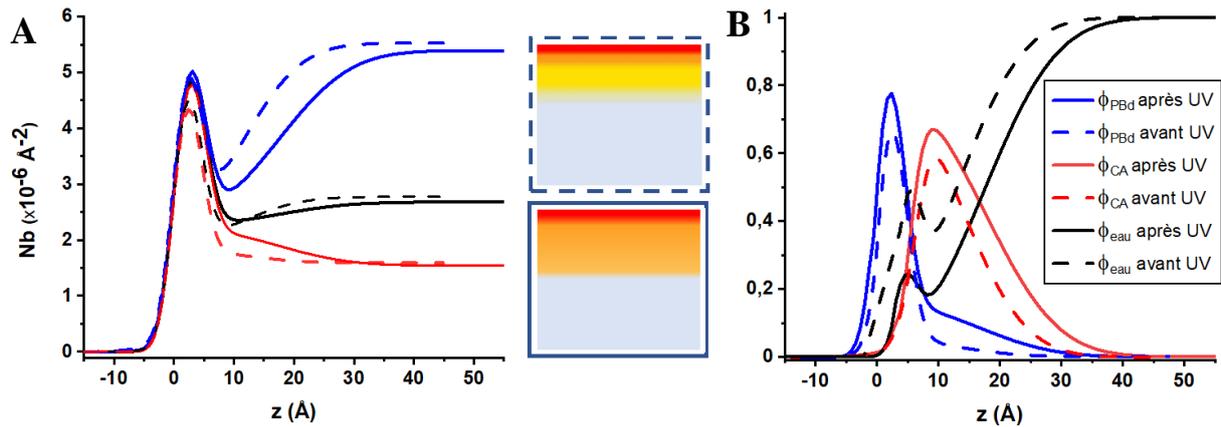
Les trois courbes de réflectivité obtenues pour ce film de Langmuir non homogène verticalement ont été ajustées simultanément à l'aide d'un modèle à deux couches, comme montré sur la Figure 4.16. La première couche, dont l'épaisseur est seulement de 5  $\text{\AA}$ , est composée exclusivement de PBd puisqu'elle possède la même DLD. La seconde couche, de 12

Å a une DLD de  $2,24 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  correspondant à une couche mixte très majoritairement composée de CA. La forte rugosité de 9 Å à l'interface entre la couche inférieure et la sous-phase suggère une couche mal définie et diffuse.



**Figure 4.16** : Réflectivité en représentation  $RQ^4$  en fonction de  $Q$  pour une monocouche de CA/PBd  $\phi_{CA} = 0,7$ , à 10 mN/m après 30 min d'irradiation UV, à l'interface eau-air sur sous-phase  $s\phi_{FH}$  ( $Nb = 2,90 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ),  $s\phi_{CA}$  ( $Nb = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) et  $s\phi_{PBd}$  ( $Nb = 5,74 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) avec les courbes théoriques obtenues par ajustement avec les paramètres du tableau du dessous pour un modèle à deux couches.

Les profils de DLD déduits du modèle à deux couches utilisé pour ajuster les courbes de réflectivité de la monocouche irradiée, sont présentés sur la Figure 4.17A et comparés à ceux obtenus avant irradiation UV. De façon cohérente avec la plus faible proportion de PBd au sein de ces films mixtes, ces profils sont moins impactés par la réticulation du PBd que dans les cas étudiés précédemment. Nous notons comme avant irradiation UV un enrichissement de PBd au voisinage de l'interface avec l'air et une augmentation de l'épaisseur totale du film. Les profils obtenus sur les sous-phases  $s\phi_{PBd}$  et  $s\phi_{CA}$  montrent que la partie inférieure de la couche contient du CA et une très faible proportion de PBd. Cette interprétation des profils de DLD se confirme avec les profils des fractions volumiques présentés en fonction de  $z$  sur la Figure 4.17B. Un épaissement global de la monocouche est observé. En revanche, l'épaisseur de la partie supérieure du film, composée exclusivement de PBd, varie peu, restant de quelques Angströms. Comme avant irradiation UV, la partie inférieure du film est en grande majorité composée de CA, et est légèrement hydratée.



**Figure 4.17 :** (A) Profils de DLD en fonction de la profondeur  $z$ , obtenus pour une monocouche de CA/PBd  $\phi_{CA} = 0,7$ , à  $10 \text{ mN/m}$  avant (en pointillés) et après 30 min d'irradiation UV (en traits pleins), sur trois sous-phases  $s\phi_{CA}$  ( $Nb = 1,67.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) (rouge),  $s\phi_{FH}$  ( $Nb = 2,90.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) (noir) et  $s\phi_{PBd}$  ( $Nb = 5,74.10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) (bleu). Représentation schématique de la structure verticale de la monocouche avant (en haut) et après irradiation (en bas) (B) Profils des fractions volumiques en PBd, en CA et en eau en fonction de  $z$ .

Les épaisseurs effectives des deux polymères, obtenues par intégration des profils de leurs fractions volumiques respectives sont présentées dans le Tableau 4.5.

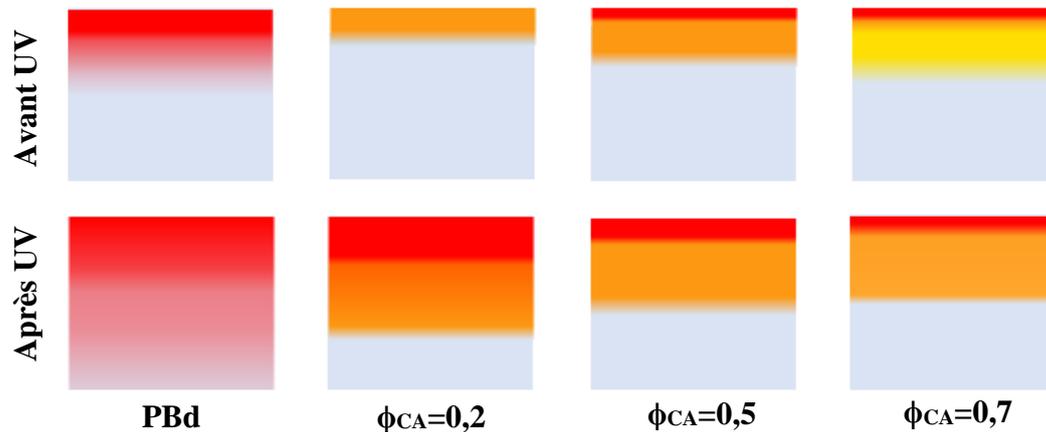
	Avant UV		Après UV	
	CA	PBd	CA	PBd
$e_e \text{ CA et } e_e \text{ PBd (}\text{\AA}\text{)}$	7,5	4,6	10,7	6,4

**Tableau 4.5 :** Epaisseur effective en CA et en PBd d'une monocouche mixte de CA/PBd  $\phi_{CA} = 0,7$ , avant et après 30 min d'irradiation.

Nous constatons que le taux de compression appliqué, de 1,6, est proche du rapport des épaisseurs effectives totales, de 1,4. La cohérence des résultats obtenus se vérifie également par le calcul de la fraction volumique en CA égale à 67% en accord avec celle introduite,  $\phi_{CA}=0,7$ .

### III.3. Evolution de la structure verticale des films sous irradiation : Bilan

Ce paragraphe a pour but de récapituler l'influence de la réticulation du PBd sur la structure verticale des différents films de Langmuir étudiés. Ainsi, sur les schémas présentés sur la Figure 4.18, le PBd est représenté en rouge, le CA en jaune, et les zones correspondant à des mélanges de CA et PBd sont représentées en orange.



**Figure 4.18** : Schéma des structures verticales des films de Langmuir de PBd et de CA/PBd à 10 mN/m pour différentes fractions volumiques en CA, avant et après irradiation UV.

Ainsi nous remarquons après irradiation UV, un épaissement significatif de l'ensemble des couches en adéquation avec leurs taux de contraction respectifs. On observe ensuite la présence systématique de PBd à l'interface avec l'air, quelle que soit la fraction en CA ; cet enrichissement en PBd, probablement lié à son caractère hydrophobe, était déjà observé pour les deux fractions les plus riches en CA avant UV, et s'est généralisé à l'ensemble des films après l'irradiation. Plus le film mixte est riche en PB, plus cette couche supérieure pure en PB est épaisse. Le CA, de nature plus hydrophile que le PB, est en contact avec la sous-phase et mélangé à une fraction de PBd. Dans le cas du mélange riche en CA, cette partie inférieure de la couche est très majoritairement composée de CA. L'épaisseur de cette zone de mélange évolue peu avec la fraction volumique en CA. Enfin quelle que soit la composition du film, il est important de noter qu'il s'agit de couches interdiffusées et non d'une séparation de phases verticale.

#### IV. FILMS DE LANGMUIR MIXTES CA/PB TRANSFERES SUR SUBSTRAT SOLIDE

##### IV.1. Etude de la topographie par AFM

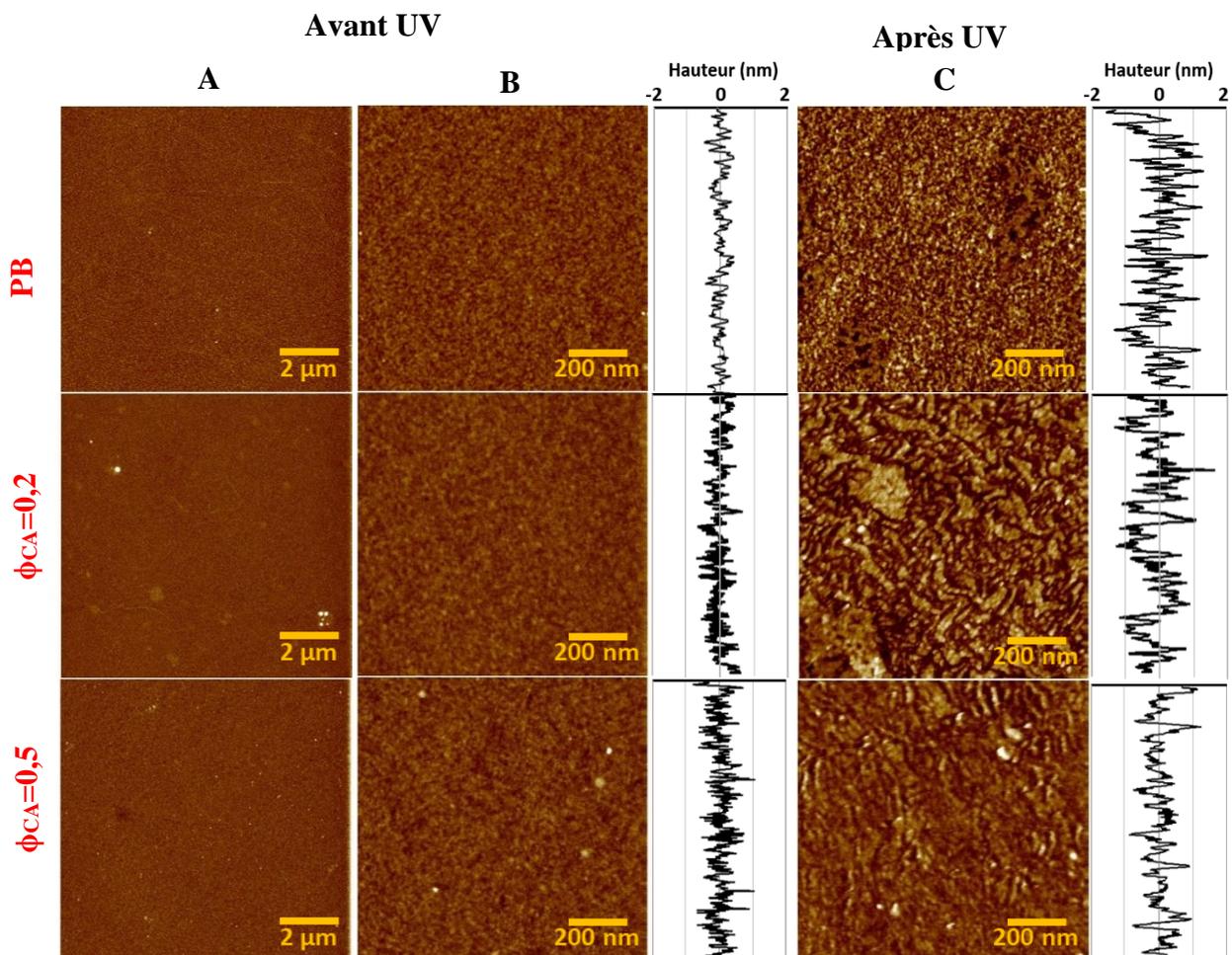
Nous allons maintenant nous intéresser à l'impact de la réticulation du PB sur la morphologie des différentes monocouches étudiées précédemment. Pour cela, les monocouches ont été transférées sur des wafers de silicium oxydés (Si/SiO<sub>2</sub>) par la méthode de Langmuir-Schaefer inverse (LSi) (cf. Chapitre 2) avant d'être caractérisées par Microscopie à Force

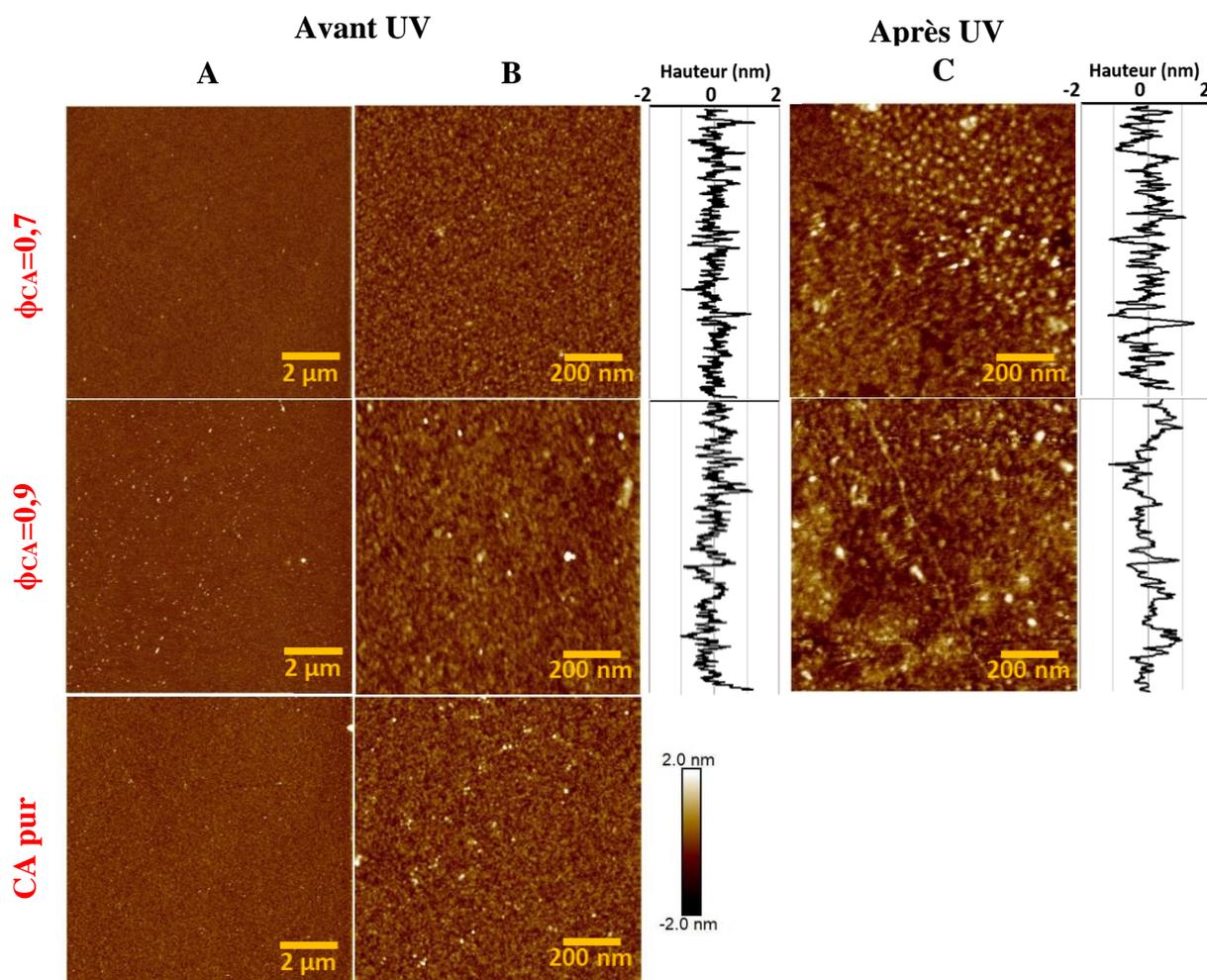
Atomique (AFM). Le transfert est effectué à 10 mN/m en l'absence et après 30 min d'irradiation UV *in situ* puis les échantillons sont conservés à l'abri de l'air et de la lumière.

Les images AFM obtenues pour des monocouches de PB, de CA et de mélanges CA/PB dans quatre proportions différentes sont présentées Figure 4.19. Leurs morphologies ont été observées à deux échelles différentes ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  et  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ).

Les images A, de  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ , réalisées sur des monocouches non irradiées présentent une surface homogène et très lisse, quelle que soit la fraction en CA. Les images acquises à la même échelle après irradiation, présentant peu de différences avec les images A, n'ont pas été présentées ici.

En revanche les images de  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  montrent des changements significatifs de morphologie entre avant (Figure 4.19B) et après (Figure 4.19C) réticulation du PB. Avant l'irradiation, les différentes monocouches sont légèrement granuleuses et très uniforme. En revanche, après irradiation, plus le mélange est riche en PB, plus la surface apparait hétérogène et rugueuse. Les profils de rugosité accompagnant chacune de ces images AFM mettent bien en évidence cette augmentation de la rugosité après réticulation du PB.





**Figure 4.19** : Images AFM de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  (A) et de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  (B et C) de monocouches de PB, de CA et de CA/PB pour différentes fractions volumiques en CA ( $\phi_{\text{CA}}$ ), transférées à  $10 \text{ mN/m}$  par la méthode de Langmuir-Schaefer inverse en l'absence (A et B) ou après 30 min d'irradiation UV *in situ* (C). Les images de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  sont accompagnées des profils topographiques obtenus sur une section.

Les rugosités quadratiques moyennes, calculées sur au moins quatre images représentatives des différentes monocouches sont présentées dans le Tableau 4.6. Les rugosités des films purs ou mixtes non irradiés *in situ* sont toutes d'environ 0,3 nm. En revanche les valeurs augmentent pour les monocouches ayant subi 30 min d'irradiation UV *in situ*. Elles doublent pour la monocouche de PB et celle du mélange le plus riche en PB ( $\phi_{\text{CA}}=0,2$ ). Les changements sont plus modérés pour les films mixtes incorporant davantage de CA. Il faut noter que même si la rugosité des films au sein desquels le PB est réticulé augmente, les surfaces restent toutes extrêmement lisses.

Fraction volumique	Rq avant UV (nm)	Rq après UV (nm)
PB	0,3 ± 0,1	0,6 ± 0,1
$\phi_{CA}=0,2$	0,3 ± 0,1	0,6 ± 0,1
$\phi_{CA}=0,5$	0,3 ± 0,1	0,5 ± 0,1
$\phi_{CA}=0,7$	0,3 ± 0,1	0,4 ± 0,1
$\phi_{CA}=0,9$	0,3 ± 0,1	0,4 ± 0,1

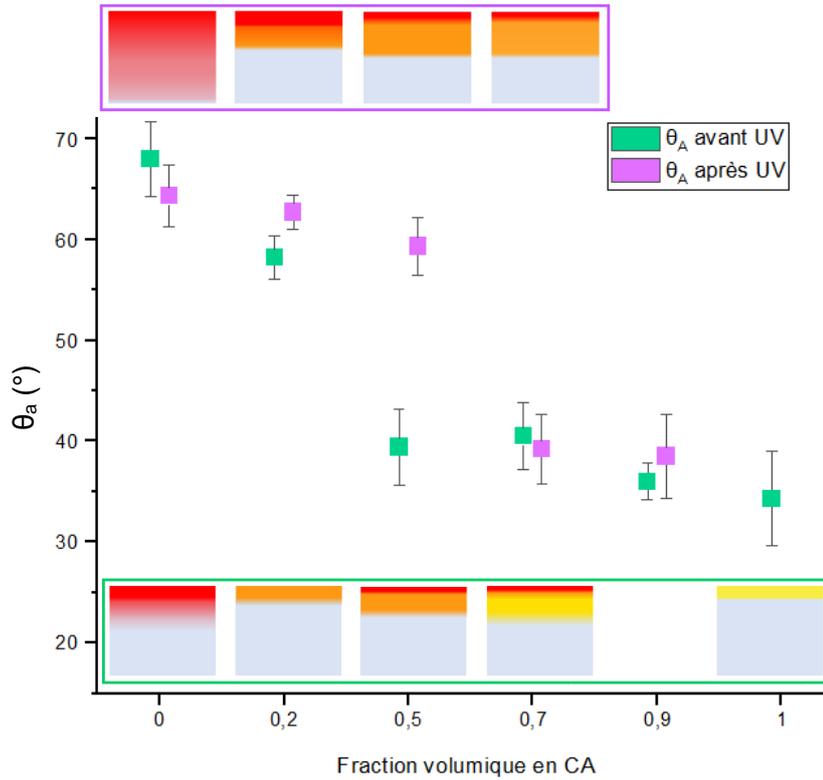
**Tableau 4.6** : Rugosités quadratiques moyennes des images AFM  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  de la Figure 4.19 avant et après 30 min d'irradiation UV pour des monocouches de PB et de CA/PB.

Les images de force d'adhésion collectées pour chacune des images de topographie présentées ci-dessus n'ont pas permis d'identifier de séparation de phase latérale.

## IV.2. Propriétés de mouillage

La caractérisation de la structure et de la morphologie des films mixtes avant et après réticulation du PB *in situ* a ensuite été complétée par l'étude des propriétés de mouillage de l'eau sur ces surfaces.

Les angles de contact de l'eau à l'avancée ( $\theta_a$ ) et à la reculée ( $\theta_r$ ) ont été mesurés sur chacune des monocouches préalablement imagées par AFM (cf. Partie Expérimentale VII.2). La Figure 4.20 présente les angles d'avancée ( $\theta_a$ ) en fonction de la fraction volumique en CA, obtenus sur des monocouches non irradiées (en vert) et irradiées *in situ* (en violet). Les angles de reculée ne montrant aucune variation entre avant et après irradiation, seuls les angles d'avancée seront montrés dans cette étude. Ceci est cohérent avec la faible rugosité des surfaces aussi bien avant qu'après réticulation du PB.



**Figure 4.20** : Angles d'avancée de l'eau sur des monocouches de PB, de CA et de mélanges CA/PB transférées à 10 mN/m par la méthode de Langmuir-Schaefer inversé en l'absence (en vert) et après 30 min d'irradiation UV in situ (en violet). Les schémas représentatifs des différentes monocouches sont également présentés (cadre vert : avant UV ; cadre violet : après UV).

Les angles d'avancée de l'eau sur une monocouche de PB préalablement irradiée ou non, déjà présentés Chapitre 2, ont des valeurs voisines (respectivement de  $64 \pm 3^\circ$  et  $68 \pm 4^\circ$ ) et sont près de deux fois supérieures à l'angle d'avancée de l'eau sur la surface de CA atteignant  $34 \pm 5^\circ$ . Ce caractère hydrophile des films de CA n'est pas surprenant car l'acétate de cellulose employée dans cette étude possède en moyenne 1,8 groupements hydroxyle très hydrophiles sur 3 substituants par unité cellulosique. Ces résultats sont cohérents avec les angles d'avancée de l'eau de  $35 \pm 3^\circ$  obtenus par Kosaka et al. sur des membranes de CA, d'environ 1,5 nm d'épaisseur, déposées sur des wafers de silicium par immersion dans une solution de CA puis séchage [95]. Cohen-Atiya et al. ont montré que la mouillabilité de films LB de CA (60% de groupements hydroxyle) déposés à 22 mN/m dépendait du nombre de monocouches transférées. Les auteurs ont mis en évidence une diminution de l'angle de contact statique avec l'augmentation du nombre de couches. Ainsi, sur un substrat d'or, l'angle d'avancée atteint  $58 \pm 2^\circ$  sur une monocouche et  $33 \pm 2^\circ$  sur une tricouche [84]. Cette différence pourrait être liée à des organisations différentes des chaînes polymère lorsque l'épaisseur varie. La valeur obtenue

dans notre étude pour un film transféré à 10 mN/m par la technique LSi qui permet comme la méthode LB de sonder l'interface polymère-air du film de Langmuir est donc plus proche de celle obtenue pour la tricouche LB.

Les angles d'avancée obtenus sur les monocouches mixtes ont des valeurs comprises entre celles des deux corps purs, que ce soit avant ou après irradiation UV.

Pour le film mixte de fraction volumique  $\phi_{CA}=0,2$ , en l'absence d'irradiation UV, le mélange est homogène verticalement d'après les mesures de réflectivité des neutrons. L'angle d'avancée de  $58^\circ \pm 2^\circ$  obtenu peut être comparé à celui déduit de la loi de Cassie-Baxter (1944) qui prend en compte les hétérogénéités chimiques d'une surface. Ainsi l'angle d'avancée du liquide sur la surface suit la relation suivante [96, 97]:

$$\cos\theta_a = x_{CA}^S \cos\theta_{a\ CA} + x_{PB}^S \cos\theta_{a\ PB}$$

où  $x_{CA}^S$  et  $x_{PB}^S$  sont les fractions surfaciques respectivement en CA et en PB et  $\theta_{a\ CA}$  et  $\theta_{a\ PB}$  les angles d'avancée enregistrés sur des monocouches pures de CA et de PB. Nous ne connaissons pas les fractions surfaciques en polymère au sein des films mixtes, cependant si le film de Langmuir est organisé en monocouche, elles devraient être équivalentes aux fractions volumiques  $\phi_{CA}$  et  $\phi_{PB}$ . Nous avons donc appliqué la loi de Cassie-Baxter en utilisant les fractions volumiques introduites. Nous obtenons pour ce film mixte  $\phi_{CA}=0,2$  avant irradiation UV :

$$\cos\theta_a = 0,2 \cos(34) + 0,8 \cos(68)$$

Soit une valeur d'angle d'avancée de  $61 \pm 4^\circ$  en bon accord avec la valeur mesurée de  $58^\circ \pm 2^\circ$ . Ainsi l'eau sur la monocouche non irradiée voit un mélange des deux polymères dans des proportions équivalentes aux fractions volumiques introduites. Après irradiation UV, l'angle d'avancée augmente très légèrement pour atteindre la valeur de  $60 \pm 2^\circ$ , similaire à celle d'une monocouche de PB réticulée. Ces résultats sont en accord avec la formation d'une couche dense de PB réticulé d'épaisseur 24 Å sur la partie supérieure du film mixte démontrée par réflectivité des neutrons. Néanmoins, cette valeur est aussi en accord avec la loi de Cassie-Baxter qui donne  $59 \pm 3^\circ$  (en considérant un angle d'avancée sur le PB de  $64 \pm 3^\circ$  après UV et les fractions volumiques introduites), il est donc difficile de savoir à ce stade quel est l'impact de la structuration verticale du film présentant une prédominance de PB au niveau de l'interface avec l'air.

Avant l'irradiation UV du film mixte de fraction volumique  $\phi_{CA}=0,5$ , l'angle d'avancée de l'eau est de  $40 \pm 5^\circ$  tandis que la loi de Cassie-Baxter appliquée avec les fractions volumiques introduites ( $\cos\theta_a = 0,5 \cos(34) + 0,5 \cos(68)$ ) conduit à une valeur de  $53 \pm 4^\circ$  relativement

éloignée. La réflectivité des neutrons a montré que le film est inhomogène verticalement avec une prédominance du PB au voisinage de l'interface avec l'air sous forme d'une couche très mince (environ 2 Å) interdiffusée avec la couche inférieure constituée par un mélange de CA et PB. La valeur de l'angle de contact, en accord avec ces résultats montrant seulement un très faible enrichissement en PB à l'interface avec l'air, révèle l'influence prédominante de la couche inférieure contenant le CA et appauvrie en PB. Après l'irradiation UV cependant, on observe une augmentation significative de l'angle d'avancée dont la valeur de  $59 \pm 3^\circ$  est très proche de celle obtenue sur le film de PB irradié ( $64 \pm 3^\circ$ ). Ainsi l'épaississement important de la couche supérieure de PB d'environ 2 à 15 Å mise en évidence par réflectivité des neutrons après irradiation UV, se manifeste par l'absence d'influence du CA présent dans la partie inférieure du film. Si l'on revient au cas des films mixtes de fraction volumique  $\phi_{CA}=0,2$ , ces résultats nous permettent de conclure que la valeur d'angle d'avancée obtenue après irradiation UV résulte bien de la formation d'une couche dense en PB d'épaisseur 24 Å.

Pour le mélange de fraction volumique en CA  $\phi_{CA}=0,7$ , les variations d'angles d'avancée entre monocouches irradiées ( $40 \pm 3^\circ$ ) et non irradiées ( $39 \pm 3^\circ$ ) sont inférieures aux incertitudes relatives à ces mesures. De plus, ces valeurs sont assez proches de celles obtenues par la loi de Cassie-Baxter ( $46 \pm 3^\circ$  et  $45 \pm 3^\circ$  respectivement). En effet les profils des fractions volumiques  $\phi_{CA}$  et  $\phi_{PB}$  déduits des ajustements des courbes de réflectivité des neutrons pour le mélange  $\phi_{CA}=0,7$  ont montré la présence d'un faible enrichissement en PB à l'interface avec l'air, aussi bien avant qu'après l'irradiation UV. Les valeurs des angles de contact montrent que l'eau « voit » un mélange de CA et PB dans des proportions voisines de celles introduites. Ces résultats sont cohérents avec la structure des couches obtenue par réflectivité des neutrons.

Enfin pour le mélange le plus riche en CA ( $\phi_{CA}=0,9$ ), les valeurs de  $35 \pm 3^\circ$  et  $40 \pm 5^\circ$  respectivement avant et après irradiation respectent la loi de Cassie-Baxter conduisant à  $38 \pm 3^\circ$  avant ou après irradiation.

En règle générale, nous avons montré que la loi de Cassie-Baxter est relativement satisfaite en l'absence de réticulation du PB, ce qui est cohérent avec la structure des différents films mixtes identifiée par réflectivité des neutrons.

Après irradiation UV, les valeurs des angles de contact mesurés sur les films mixtes de fraction volumique en CA  $\phi_{CA}=0,2$  et  $\phi_{CA}=0,5$  sont voisines de celle obtenue sur la surface de PB irradié, ce qui confirme bien la formation d'une couche externe dense en PB dont l'épaisseur atteint 15 à 20 Å. Pour des fractions en CA plus riches, l'impact de la réticulation du PB n'est

plus visible sur les angles de contact ce qui est cohérent avec les structures obtenues en réflectivité des neutrons.

## V. CONCLUSION

En conclusion, nous avons démontré dans ce chapitre la formation d'un réseau de PB au sein de monocouches mixtes CA/PB, et ceci pour une large gamme de fractions volumiques en CA. La contraction de la monocouche lors de 30 min d'irradiation UV, relativement proportionnellement à sa fraction volumique en PB, constitue une première preuve de la réticulation du PB au sein d'une monocouche mixte, même lorsque la fraction volumique en CA est élevée. La réaction de réticulation du PB a été mise en lumière par SFG via la disparition des bandes caractéristiques des vinyles du PB au cours de l'irradiation UV. Il a ensuite été question de déterminer si ces changements structurels et chimiques induisent des modifications de morphologie de la couche mixte. Les observations BAM des différentes monocouches mixtes n'ont montré aucune séparation de phase latérale après l'irradiation UV. Nous avons ensuite affiné notre connaissance de la structure de ces films par des mesures de réflectivité de neutrons. Tout d'abord avant d'étudier l'effet de la réticulation du PB dans les mélanges, cette méthode de caractérisation très efficace nous a permis de détecter une modification significative de la structure verticale du film de Langmuir de PB. Nous avons mis en évidence une augmentation considérable de son épaisseur mais également de son hydratation avec la formation d'un gradient de polymère en direction de la sous-phase. En ce qui concerne les mélanges, nous avons précédemment montré qu'à 10 mN/m avant réticulation du PB, les films mixtes ne sont plus homogènes verticalement au-delà d'une fraction volumique en CA supérieure ou égale à 0,5 mais montrent un enrichissement en PB au voisinage de l'interface avec l'air. L'ajustement des courbes de réflectivité expérimentales des différents films mixtes CA/PB a conduit à identifier une amplification du phénomène d'expulsion du PB vers l'interface avec l'air, par rapport à la structure initiale. En particulier, le film CA/PB de fraction  $\phi_{CA} = 0.2$ , qui était homogène, acquiert lors de la réticulation du PB une structure similaire à celle des autres films qui comportent une partie supérieure dense en PB interdiffusée avec une partie inférieure composée d'un mélange des deux polymères. Ce phénomène d'expulsion d'une partie du PB de l'interface eau-air lors de l'irradiation UV s'accroît avec l'augmentation de la fraction en PB.

En surface, l'irradiation UV des différents films mixtes conduit à une augmentation de la rugosité restant toutefois très faible au vu des épaisseurs mises en jeu. Les mesures de mouillabilité des films mixtes sont de plus cohérentes avec les structures déterminées en réflectivité de neutrons.

Ainsi un réseau de PB a pu être formé au sein de films mixtes CA/PB de composition variable. Ces matériaux ultrafins s'apparentent à des réseaux semi-interpénétrés de polymères bidimensionnels. Ils sont homogènes latéralement sur des échelles supérieures au micron mais présentent cependant une inhomogénéité verticale attribuée au caractère hydrophobe du PB.

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Au cours de ce projet de recherche, nous avons étudié la structure de monocouches de Langmuir à base de polybutadiène (PB), d'acétate de cellulose (CA), et de mélanges CA/PB dans différentes proportions. Des réseaux bidimensionnels de polymère ont ensuite été synthétisés *in situ* en réticulant le PB par voie radicalaire au sein des films de Langmuir de PB et de CA/PB.

Bien que quelques études de monocouches de Langmuir de PB ou de copolymères comportant des unités butadiène aient été décrites dans la littérature, l'identification des conditions expérimentales permettant la formation d'une monocouche stable et homogène de PB à l'interface eau-air s'est révélée complexe. En effet, dans les conditions environnementales du laboratoire, un phénomène d'oxydation naturelle du polymère induit par la présence simultanée d'oxygène et de la lumière naturelle a été mis en évidence. Ainsi, en l'absence de ces deux paramètres, les isothermes de compression ne sont pas reproductibles et des agrégats de PB sont observés par microscopie à l'angle de Brewster. Des caractérisations par spectroscopie par génération de fréquence somme (SFG), effectuées directement à l'interface eau-air, ont révélé l'apparition de liaisons C=O pouvant être associées à la formation de divers produits d'oxydation tels que des aldéhydes, des cétones et des acides carboxyliques. Ces derniers, de nature hydrophile, confèrent au polymère, plutôt hydrophobe, un caractère amphiphile qui s'est révélé nécessaire à l'obtention d'une monocouche de Langmuir homogène. Nous avons montré que la monocouche n'évolue plus dans le temps car un état stationnaire d'oxydation était atteint, engendrant une consommation maximum de 40% des fonctions vinyle. Ce pourcentage signifie qu'une grande quantité de fonctions vinyle est encore disponible pour la réaction de réticulation envisagée. Préalablement identifié dans les conditions environnementales du laboratoire à l'échelle de l'heure, ce processus photo-radicalaire a pu être maîtrisé et optimisé par une brève irradiation UV à pression de surface nulle juste avant la compression du film de PB. Ce phénomène d'oxydation est largement décrit dans la littérature pour des films épais de PB (de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres) soumis à un vieillissement accéléré sous irradiation UV en présence d'oxygène. L'oxygène pénétrant par la surface du film, un gradient d'oxydation est mis en évidence dans l'épaisseur. Bien que ce phénomène de dégradation n'ait pas été décrit dans le cas des films de Langmuir comportant du butadiène, sa survenue très rapide en présence de lumière naturelle révèle que le confinement bidimensionnel du polymère le rend très sensible aux conditions extérieures. Il faut noter que

la technique de SFG permet aussi de sonder des films d'épaisseur nanométrique et de déceler les premiers stades de l'oxydation ce que ne permettent pas les techniques de FTIR généralement utilisées pour la caractérisation des phénomènes de dégradation des films épais. Il n'est donc pas exclu que la surface de ces films épais ne s'oxyde pas également très rapidement en l'absence de vieillissement accéléré.

Dans un deuxième temps, la synthèse d'un réseau de PB à l'interface eau-air a été étudiée. L'irradiation UV prolongée (30 min, établi pour la surface de la cuve de Langmuir à disposition) de la monocouche de PB en phase condensée entraîne sa contraction d'un facteur quatre et la diminution de sa compressibilité d'un facteur deux. Ces signes comparables au comportement des polymères réticulés en volume sont en faveur de la réticulation du PB à la surface de l'eau. Des expériences de SFG ont mis en évidence la consommation des fonctions vinyle suite à la formation de liaisons C-C, et minoritairement C-O-C, assurant les liens covalents entre chaînes. De plus, la formation du réseau entraîne une forte rigidité du film de Langmuir observée en BAM, empêchant son transfert sur substrat solide par la technique de Langmuir-Blodgett (LB). Seul le transfert de Langmuir-Schaefer inversé (LSi) a été possible et l'observation de la monocouche transférée par microscopie à force atomique (AFM) a montré une augmentation de la rugosité d'un facteur deux (sur une surface de  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ ) en comparaison avec les films de LSi de PB non réticulé.

Ainsi, grâce à un travail d'optimisation des conditions d'irradiation UV, un film de Langmuir de PB réticulé homogène et dont les propriétés sont reproductibles a été obtenu, à notre connaissance, pour la première fois.

En parallèle, des expériences de réflectivité des neutrons menées sur les grands instruments (ILL de Grenoble et LLB de Saclay) ont permis de mieux comprendre l'effet de la réticulation du PB sur la structure verticale du film de Langmuir. Pour cela, dans un premier temps, la structure des films de Langmuir de PB non réticulé a été déterminée en fonction de la pression de surface. Nous avons mis en évidence une augmentation significative de l'épaisseur totale du film de 5 à 15 mN/m, d'un facteur 4 environ (de  $\sim 10$  à  $\sim 40$  Å). Ainsi, le film est constitué d'une partie supérieure dense en PB dont l'épaisseur évolue peu avec la pression de surface ( $\sim 10$ - $14$  Å) tandis qu'une couche inférieure fortement hydratée croît progressivement à partir de 10 mN/m, atteignant une épaisseur voisine de 30 Å à 15 mN/m et un taux d'hydratation voisin de 80%. Après réticulation du PB sous irradiation UV à 10 mN/m, l'épaisseur totale du film atteint près de 90 Å (30 Å avant irradiation UV). L'épaisseur de la couche dense supérieure ( $\sim 30$  Å) est multipliée environ par 3 par rapport au film non réticulé. La couche inférieure,

fortement hydratée (~ 90% dans la moitié inférieure de la couche), s'étend quant à elle davantage vers la sous-phase, atteignant une épaisseur totale de 60 Å. Elle est composée d'un gradient de densité en PB. Ces changements structuraux significatifs sont cohérents avec le phénomène de contraction important subi par la monocouche pendant l'irradiation UV.

Avant de s'intéresser aux films de Langmuir mixtes CA/PB, les monocouches de CA ont été caractérisées. Comme cela a déjà été décrit dans la littérature pour le CA et d'autres dérivés cellulosiques, les films obtenus sont extrêmement rigides rendant les mesures de pression de surface peu fiables en phase condensée. Cette propriété pourrait être attribuée à l'organisation des cycles cellulosiques imposée par l'interface eau-air ; en effet, le redressement progressif des cycles lors de la compression du film pourrait favoriser les interactions par liaisons hydrogène entre cycles contigus. Nous avons ensuite étudié la structure verticale du film par réflectivité des neutrons. Ainsi, la monocouche est très fine et la pression de surface a peu d'impact sur son épaisseur qui est d'environ 10 Å avec un taux d'hydratation n'excédant pas 20%.

Les propriétés de mélanges des deux polymères au sein des films mixtes CA/PB ont ensuite été caractérisées en fonction de la composition du mélange et de la pression de surface. Trois fractions volumiques en CA,  $\phi_{CA}=0,2$ ,  $\phi_{CA}=0,5$  et  $\phi_{CA}=0,7$ , ont été principalement considérées permettant de couvrir une large gamme de composition.

Des observations préliminaires par BAM ont montré l'absence de séparation de phases latérale aux échelles considérées ( $> 1 \mu\text{m}$ ) et ce, quelles que soient la pression de surface et la composition du mélange. La réflectivité des neutrons a ensuite permis, après un long travail d'ajustement des courbes expérimentales, d'affiner la structure des films. A faible pression de surface (5 mN/m), l'ensemble des films mixtes étudiés est décrit par une couche mince très légèrement hydratée. En revanche, des inhomogénéités verticales surviennent au fur et à mesure de leur compression. Nous avons pu déduire qu'à la pression de surface étudiée la plus élevée (15 mN/m) et quelle que soit la composition du mélange, les courbes de réflectivité doivent être ajustées par deux couches inter-diffusées. En effet, le PB, de nature plus hydrophobe que le CA, a tendance à migrer vers l'interface avec l'air tandis que le CA reste en contact avec l'eau au sein d'une couche CA/PB appauvrie en PB. A pression de surface intermédiaire (10 mN/m), la structure dépend de la composition du film. Le film mixte le plus riche en PB ( $\phi_{CA} = 0.2$ ) conserve la même structure verticale homogène qu'à 5 mN/m tandis que les deux autres films mixtes présentent déjà un enrichissement en PB au voisinage de l'air, comme à 15 mN/m.

Ces résultats indiquent que la structure des films est principalement gouvernée par la pression de surface plus que par la composition du mélange, et résulte très certainement du

caractère prédominant hydrophobe du PB qui tend à être expulsé de l'interface eau-air au cours de la compression des films.

L'effet de la réticulation du PB au sein des films mixtes a ensuite été caractérisé. Tout d'abord, la réaction de réticulation du PB au sein du mélange CA/PB de fraction volumique  $\phi_{CA}=0,5$  a été mise en évidence par SFG de la même manière que dans le cas des monocouches de PB. L'irradiation UV s'accompagne également de la contraction des films mixtes, dont le taux de contraction varie avec la composition. L'ensemble de ces résultats nous a permis de conclure à la réticulation du PB dans les mélanges même pour de faibles fractions en PB ( $\phi_{CA}=0,7$ ). De plus, les observations en BAM indiquent que la réaction ne génère pas de séparation de phases latérale aux échelles étudiées. De ce fait, nous avons émis l'hypothèse de la formation de réseaux 2D semi-interpénétrés (semi-RIP), c'est-à-dire un réseau de PB au sein d'une matrice de CA. L'analyse par réflectivité des neutrons de la structure verticale des différents films mixtes irradiés nous a permis de mieux comprendre l'influence de la réticulation du PB. De façon générale, la structure verticale des films mixtes les plus riches en CA ( $\phi_{CA}=0,5$  et  $0,7$ ) est assez similaire à celle obtenue avant irradiation UV, avec un enrichissement en PB dans la partie supérieure de la couche. Le film le plus riche en PB ( $\phi_{CA}=0,2$ ) qui était homogène verticalement avant réticulation du PB acquiert lui aussi cette structure avec deux couches interdiffusées. L'ensemble des films s'épaissit significativement après irradiation UV et l'épaisseur de la couche supérieure de PB est plus importante lorsque la fraction volumique en PB est élevée.

Ces résultats montrent que réticulation du PB modifie significativement la structure des films en accord avec les contractions importantes des films mesurées lors de l'irradiation UV cependant l'effet est assez similaire à une augmentation de la pression de surface qui génère progressivement un enrichissement de plus en plus important en PB à l'interface film-air.

Enfin, les propriétés de mouillage de l'eau étudiées sur l'ensemble des films mixtes transférés sur substrat solide par la technique de LSi avant et après réticulation du PB ont conforté les structures verticales déduites des analyses de réflectivité des neutrons.

L'ensemble de ces résultats ouvre de nouvelles perspectives.

A court terme, afin de poursuivre la caractérisation du réseau simple 2D de PB et des films mixtes CA/PB réticulé, des expériences de diffusion spéculaire et hors spéculaire des rayons X sont prévues *in situ* sur la ligne SIRIUS du synchrotron Soleil (février 2021). Des mesures du spectre des fluctuations de hauteur de l'interface devraient permettre de caractériser de manière quantitative l'augmentation de rigidité des films lorsque le PB est réticulé et les phénomènes de flambage observés en BAM.

Concernant la réticulation du CA en film de Langmuir, comme mentionné dans l'introduction du manuscrit, les travaux menés au cours de la thèse n'ont pas permis de mettre en évidence la réaction. Afin d'utiliser une autre voie que la polymérisation radicalaire utilisée pour l'élaboration du réseau de PB, nous avons choisi une réaction d'acétalisation en milieu acide en présence d'un réticulant dissout dans la sous-phase, le glutaraldéhyde (GA). Cette réaction permet de relier les groupements hydroxyle du CA aux fonctions aldéhyde de l'agent réticulant en formant des liaisons éther. Elle est décrite dans la littérature pour la synthèse de matériaux tridimensionnels et a été mise en évidence récemment en film de Langmuir au LPPI dans le cas d'un copolymère tri-bloc, le poly(éthylène glycol)-poly(propylène glycol)-poly(éthylène glycol) (PEG-PPG-PEG) réticulé avec une molécule trifonctionnelle, le benzène-1,3,5-tricarboxaldéhyde [61]. Plusieurs perspectives pourraient donc être envisagées pour réticuler le CA par cette voie-là. Tout d'abord, dans l'hypothèse envisagée où la rigidité de la monocouche de CA serait un frein au processus de réticulation, une solution envisagée est de la réaliser au sein d'un film mixte CA/PB moins rigide. Il serait également intéressant de tester un réticulant trifonctionnel à la place du GA difonctionnel. Par la suite, si la réaction peut être démontrée, l'injection du réticulant dans la sous-phase acidifiée, directement sous la monocouche, pourrait offrir un meilleur contrôle de la cinétique de réticulation que sa dissolution préalable dans la sous-phase.

Pour finir sur la réticulation des films de CA, selon les substituants de la cellulose, l'orientation des cycles pyranose par rapport à la surface de l'eau varie ainsi que les interactions entre monomères au sein du film de Langmuir. L'utilisation d'autres dérivés cellulosiques, tels que l'éthyle cellulose, la méthyle cellulose ou encore des éthers de cellulose à longues chaînes hydrocarbonées avec différents degrés de substitution, pourrait être envisagée.

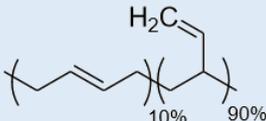
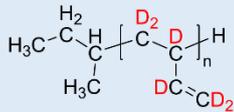
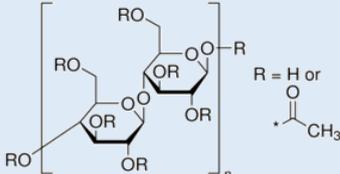
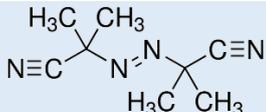
Enfin, pour compléter l'étude de l'effet du confinement de mélanges de polymères à 2D, il serait intéressant de synthétiser des semi-RIP CA/PB réticulé sous forme de films épais (de quelques centaines de micromètres d'épaisseur), avec des compositions similaires à celles des films de Langmuir étudiés. Leur structure pourrait ainsi être étudiée en couplant des mesures d'angle de contact de l'eau et des caractérisations spectroscopiques de la surface par SFG afin de voir si l'on observe également un enrichissement de PB au voisinage de l'interface film-air.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Dans cette partie du manuscrit, nous présentons les produits chimiques utilisés et les différentes techniques expérimentales exposées dans les chapitres précédents.

### I. PRODUITS

Les solvants et produits chimiques utilisés sont présentés dans les tableaux ci-dessous avec leurs abréviations, leurs structures, leurs fournisseurs ainsi que les masses molaires (des chaînes et des unités monomère dans le cas des polymères).

Réactifs / Abréviations	Fournisseur	Masse Molaire (g/mol)	Structure
Polybutadiène (PB)	Sigma Aldrich	5 500 (par SEC) 54,1 /monomère	
Polybutadiène deutéré (PBd)	Polymer Source	77 700 60,1 /monomère	
Acétate de cellulose (CA)	Sigma Aldrich	30 000 212,5 /monomère	 39,8 % (en masse) de groupements acétate
2,2'-Azobis(2-methylpropionitrile) (AIBN)	Sigma Aldrich	164,2	

**Tableau PE.1** : Liste des polymères et amorceur utilisés.

Solvants	Fournisseur	Pureté	Densité (20°C)
Chloroforme (CHCl <sub>3</sub> )	Honeywell	HPLC ≥ 99.8%	1,489
Ethanol (EtOH)	VWR	99,6%	0,789

**Tableau PE.2** : Liste des solvants utilisés.

## II. ELABORATION DES FILMS DE LANGMUIR

La cuve de Langmuir-Blodgett (LB) utilisée pour réaliser l'ensemble des monocouches présentées dans ce travail de thèse est une cuve *Nima Technology* en Téflon non poreux (Figure PE.1). Elle possède deux barrières motorisées délimitant une aire maximale de 486,3 cm<sup>2</sup>. Le taux de compression, c'est à dire le rapport de l'aire maximale à l'aire minimale est de 7,5. Le puits situé au centre de la cuve est utilisé pour le transfert des monocouches sur substrat solide par la méthode LB (décrite ci-dessous). Cependant, sa dimension de 2 cm × 5 cm × 3 cm (L × l × h), ne permet pas de transférer les monocouches sur de grandes surfaces, des demi-wafers de silicium (50 mm de diamètre et 0,3 mm d'épaisseur) ont dû être utilisés. Une photographie de la cuve est présentée Figure PE.1.



**Figure PE.1** : Photo de la cuve *Nima Technology*.

Pour la mesure de la pression de surface, un capteur de force muni d'une plaque de Wilhelmy est placé au centre de la cuve (Figure PE.1).

Les solutions de polybutadiène à 0,15 mg/mL ( $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol/L) sont préparées en solubilisant 3,8 mg de PB (état : liquide visqueux transparent à 20 °C) dans 25 ml de chloroforme. Les solutions de CA à 0,3 mg/mL ( $1,4 \cdot 10^{-3}$  mol/L) sont réalisées en solubilisant 7,3 mg de CA (état : poudre blanche) dans 25 ml d'un mélange CHCl<sub>3</sub>/EtOH (9 :1 en volume). L'épandage des solutions de polymères à la surface d'eau ultrapure préalablement versée dans la cuve LB est réalisé à l'aide d'une micro-seringue en verre de marque Hamilton. Les isothermes de compression sont réalisées après 10 min d'attente (nécessaire à l'évaporation du

solvant) à une vitesse de compression de 15 cm<sup>2</sup>/min. Dans le cas du PB, les films ont été comprimés après oxydation préalable du PB *in situ*. Celle-ci s'effectue soit naturellement après 1h30 d'attente dans les conditions environnementales du laboratoire (lumière, oxygène), soit de manière accélérée avec 2 min de photo-irradiation UV à l'aide d'une lampe Hg(Ne) de la marque Newport placée derrière une lame de verre ( $\lambda > 280$  nm) et positionnée 10 cm au-dessus de la monocouche. La même méthode d'oxydation du PB sous irradiation UV a été employée pour les films mixtes CA/PB.

Pour la réticulation des monocouches de PB, des solutions d'AIBN ont été préparées. L'AIBN brut, conservé à -20°C, est purifié par recristallisation dans du méthanol à reflux (80°C) avant d'être filtré puis séché. L'AIBN se présente alors sous la forme d'aiguilles et est conservé à +6°C. Des solutions d'AIBN à 0,3 mg/ml ont été préparées en solubilisant 7,2 mg d'AIBN dans 25 ml de CHCl<sub>3</sub>. L'épandage de la solution d'AIBN est réalisé 10 min après celui de la solution de PB, de manière à déposer 20% en masse d'AIBN par rapport au PB [54]. Pour les films mixtes dont la concentration en PB est plus faible, des solutions plus faiblement concentrées de 0,1 mg/ml, 0,03 mg/ml et 0,01 mg/ml ont été préparées pour pouvoir déposer un volume conséquent sur la totalité de la surface de la cuve.

La réticulation du PB au sein des monocouches pures ou des films mixtes a été réalisée sous 30 min d'irradiation UV (soit environ 15 cm<sup>2</sup>/min), dans les mêmes conditions que lors de l'oxydation.

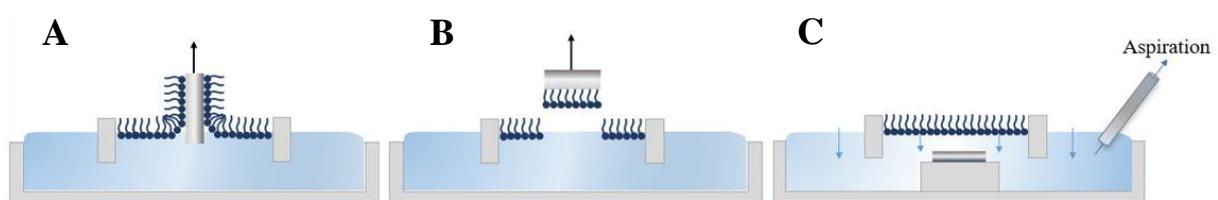
L'eau utilisée pour le rinçage, mais aussi comme sous-phase, est purifiée grâce à un dispositif MilliQ de chez Millipore. Elle est donc débarrassée des ions et des substances organiques et présente une résistivité de 18 M $\Omega$ .cm<sup>-1</sup> à 25°C. L'eau ultrapure est également utilisée pour réaliser les études de mouillage ainsi que pour le nettoyage des wafers de silicium.

### III. TRANSFERT DE MONOCOUCHE SUR SUBSTRATS SOLIDES

Les transferts de monocouches sont réalisés sur des wafers de silicium de 50 mm de diamètre et de 0,3 mm d'épaisseur, polis sur une face. Le nettoyage des wafers se fait par immersion dans une solution Piranha (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en proportion 1:3 en volume) à 80°C pendant 20 min. Les wafers sont ensuite rincés abondamment à l'eau ultrapure puis séchés à l'air pendant 48h à l'abri de la poussière pour permettre la régénération d'une couche de silice (SiO<sub>2</sub>). Enfin, un traitement hydrophile est employé juste avant utilisation pour assurer une

surface parfaitement hydrophile. Il consiste à immerger pendant 15 min les wafers Si/SiO<sub>2</sub> dans une solution à base d'ammoniac (NH<sub>4</sub>OH<sup>+</sup>/NH<sub>3</sub>), d'eau oxygénée (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 35% en masse) et d'eau en proportions volumiques 1/1/5.

Trois méthodes de transfert des films de Langmuir sur substrat solide ont été utilisées. La méthode traditionnelle de Langmuir-Blodgett (LB) (transfert vertical, Figure PE.2A), présentée au chapitre 1, a montré certaines limitations notamment lorsque le PB est réticulé à l'interface eau-air. Elle n'a donc été utilisée que ponctuellement. Dans ce cas, le substrat, hydrophile, est initialement placé verticalement dans l'eau avant épandage du film de Langmuir. Après compression du film à la pression de surface désirée, le substrat est émergé avec une vitesse de déplacement de 2 cm/min afin de transférer une monocouche. La seconde méthode utilisée est celle de Langmuir-Schaefer (LS) (transfert horizontal, Figure PE.2B). Une fois le film de Langmuir épandu et comprimé à la pression de surface choisie, cette technique consiste à approcher un substrat (généralement hydrophobe) parallèlement à la monocouche puis à l'en éloigner une fois la surface du substrat et la monocouche mis en contact. Elle a été employée pour transférer des films de PB en multicouches sur une lame de fluorine pour réaliser les analyses par FTIR. Enfin, la dernière méthode, utilisée pour le transfert des monocouches de CA, PB et CA/PB sur des wafers de silicium est celle de Langmuir-Schaefer inversé (LSi). Elle consiste à immerger le wafer de silicium dans la sous-phase en le positionnant horizontalement juste sous la surface de l'eau. Ensuite, le polymère est épandu à la surface de l'eau puis la monocouche est comprimée jusqu'à la pression de surface de transfert. Par aspiration de la sous-phase de part et d'autre des barrières, le niveau d'eau s'abaisse, et le film est transféré sur le wafer (transfert horizontal, Figure PE.2C). Contrairement aux autres méthodes de transfert, la méthode de LS inversé ne permet pas le transfert de multicouches.



**Figure PE.2** : Schémas des méthodes de transfert sur un substrat solide (A) Langmuir-Blodgett, (B) Langmuir-Schaefer et (C) Langmuir-Schaefer inversé.

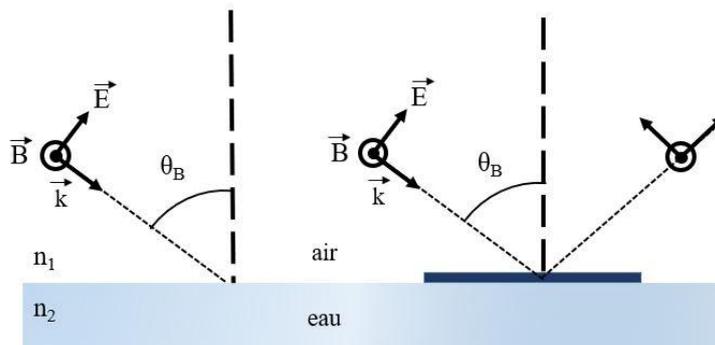
#### IV. MICROSCOPIE A L'ANGLE DE BREWSTER (BAM) :

L'étude des monocouches de Langmuir a requis le développement de nouvelles techniques d'analyse comme la microscopie à l'angle de Brewster (BAM). Cette technique repose sur le fait que la réflectivité d'une interface parfaitement plane et infiniment mince entre deux milieux d'indices de réfraction différents  $n_1$  et  $n_2$  dépend de l'angle d'incidence et de la polarisation du faisceau incident. Ainsi, un faisceau en polarisation p (c'est-à-dire  $\vec{E}$  dans le plan d'incidence) et incident sur cette interface verra l'intensité de son faisceau réfléchi s'annuler pour une valeur particulière d'angle d'incidence, appelé angle de Brewster  $\theta_B$ , et défini par :

$$\tan \theta_B = \frac{n_2}{n_1}$$

Pour l'interface eau-air ( $n_1=1$  et  $n_2=1,33$ ),  $\theta_B = 53^\circ$ .

La présence d'une monocouche à l'interface modifie donc le coefficient de réflexion dont la valeur devient non nulle, comme illustré sur la Figure PE.3. De cette manière, il est possible d'observer la monocouche présente à l'interface et d'identifier des domaines dans le cas de variations locales de densité ou d'épaisseur. De plus en ajoutant un analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie, une éventuelle anisotropie optique liée à l'orientation des molécules à l'interface peut être décelée. Les fluctuations thermiques des molécules d'eau, engendrant une rugosité intrinsèque à l'interface eau-air d'environ 3 Å, sont en général négligeables [1].



**Figure PE.3** : Schéma illustrant le principe de la microscopie à l'angle de Brewster.

Il faut noter que les images BAM présentées dans cette étude comportent une tache noire dans le quart supérieur droit due à des pixels endommagés sur la caméra.

## V. SPECTROSCOPIES

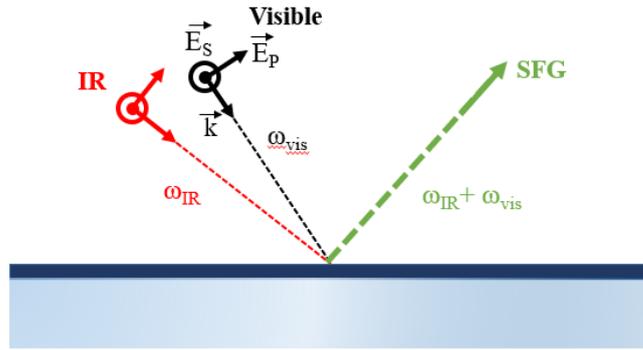
### V.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Cette méthode d'analyse permet de confirmer la présence ou l'absence de groupements fonctionnels de manière à identifier une molécule donnée ou suivre une réaction chimique. Elle s'intéresse aux vibrations des liaisons entre atomes, au sein d'une molécule. Ainsi, l'énergie d'un rayon lumineux incident ne peut être absorbée que lorsque la fréquence de la lumière incidente est identique à la fréquence de vibration propre de la liaison intermoléculaire.

Les spectres infrarouge ont été réalisés en mode transmission sur un spectromètre EQUINOX 55 de Bruker, c'est-à-dire en mesurant l'intensité du faisceau transmis par rapport à l'intensité d'un faisceau incident traversant l'échantillon. Chaque spectre FTIR est réalisé avec 512 acquisitions successives avec une résolution de  $2 \text{ cm}^{-1}$  dans la gamme infrarouge de  $800$  à  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . Des lames de fluorine ( $\text{CaF}_2$ ) qui n'absorbent pas la lumière dans la région IR étudiée ont été utilisées pour le dépôt des polymères. Dans le cas des films de Langmuir, une centaine de monocouches de Langmuir ont été transférées afin d'obtenir un signal suffisant. Des dépôts des polymères bruts étalés en couche mince ont également été réalisés. Pour chaque spectre FTIR présenté dans ce manuscrit, un « blanc », obtenu à partir d'une lame de fluorine vierge, a été soustrait du spectre réalisé avec l'échantillon.

### V.2. Spectroscopie par génération de Fréquence Somme (SFG)

La spectroscopie par génération de fréquence somme (SFG) est une technique de spectroscopie non linéaire basée, tout comme la spectroscopie FTIR, sur les modes de vibration des molécules. La réponse non linéaire d'un matériau centrosymétrique étant nulle, cette technique présente l'avantage d'être adaptée à la caractérisation des interfaces entre deux milieux, et permet donc de sonder des monocouches amphiphiles à l'interface eau-air. Deux faisceaux lasers incidents, l'un de fréquence fixe dans le visible ( $\omega_{\text{vis}}$ ), et l'autre de fréquence modulable dans l'infrarouge ( $\omega_{\text{IR}}$ ), interfèrent en un point de l'interface comme représenté sur la Figure PE.4.



**Figure PE.4 :** Schéma du principe de la spectroscopie SFG.

Les angles d'incidence des faisceaux IR et visibles sont respectivement de  $36^\circ$  et  $34^\circ$  par rapport à la normale à la surface. Les spectres ont été mesurés en utilisant deux couplages de polarisations différentes, SSP et SPS. La première lettre désigne le faisceau généré à la fréquence somme ( $\omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}}$ ), la seconde le faisceau visible et la troisième le faisceau infrarouge. Compte tenu de l'angle d'incidence du faisceau IR ( $36^\circ$ ), la polarisation SPS permet de détecter les vibrations des liaisons chimiques qui présentent une composante de moment dipolaire parallèle à la surface de l'eau. A l'inverse, les liaisons dont la composante de moment dipolaire est perpendiculaire à l'interface eau-air seront amplifiées pour des faisceaux en polarisation SSP. Étant donné qu'aucun signal n'a été détecté en polarisation SPS au cours de nos expériences, l'ensemble des spectres présentés dans ce travail de thèse a été enregistré en polarisation SSP.

L'intensité du signal SFG, généré à la fréquence somme, est proportionnelle à la susceptibilité du second ordre  $\chi^{(2)}$  :

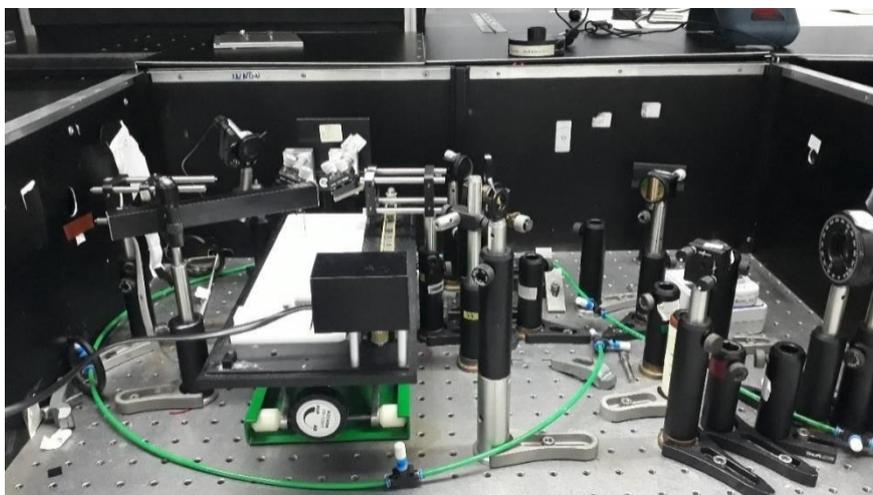
$$I_{SFG} \propto |\chi^{(2)}|^2 \propto \left| A_{NR} e^{-i\varphi_{NR}} + \sum_n \frac{A_n}{\omega_n + \omega_{IR} + i\Gamma_n} \right|^2$$

Avec  $\chi^{(2)} = \chi_{NR}^{(2)} + \chi_R^{(2)}$  où  $\chi_{NR}^{(2)}$  est la contribution non résonante liée à l'eau définie par son amplitude  $A_{NR}$  et sa phase  $\varphi_{NR}$  par rapport à la contribution résonante  $\chi_R^{(2)}$  correspondant au second terme de la somme de l'équation ci-dessus. Ce terme  $\chi_R^{(2)}$  dépend des trois paramètres suivants :  $A_n$  l'amplitude,  $\omega_n$  la fréquence de résonance et  $\Gamma_n$  la demi-largeur à mi-hauteur (ou constante d'atténuation comprise, entre 15 et 60  $\text{cm}^{-1}$  pour les bandes de vibrations CO ou CH) respectivement du  $n^{\text{ième}}$  mode de vibration. Ces paramètres ont été obtenus pour chacune des bandes de vibration par ajustement des spectres SFG à l'aide d'un model Lorentzien. Les différentes fonctions Lorentziennes matérialisant les bandes de vibrations sont sommées et

ajoutées à la contribution non résonante. La phase de la contribution non résonante est de 0,6 et de 0,4 respectivement pour les régions CH ( $2750\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$ ) et C=O ( $1600\text{-}1950\text{ cm}^{-1}$ ). La méthode de l'entropie maximum a été utilisée pour déterminer les phases relatives à partir des spectres d'intensité [98].

Les expériences de SFG ont été menées au Max Planck Institute for Polymer Research de Mayence (Allemagne) sous la supervision du Professeur Ellen Backus. Elles ont été réalisées sur une cuve Kibron MicroTrough XS, en Téflon de surface  $230\times 59\text{ mm}^2$  (Figure PE.5). La pression de surface a été mesurée avec un tensiomètre Kibron (Finlande). Les expériences de SFG utilisent un laser Ti:Sapphire amplifié (Spitfire Ace, Spectra-Physics) délivrant des impulsions de 5 mJ d'une durée d'environ 40 fs à 800 nm, à une fréquence de 1 kHz. Environ 1,7 W du faisceau laser est utilisé pour créer, grâce à un amplificateur optique paramétrique non colinéaire (TOPAS, Light Conversion), une pulsation infrarouge (IR) accordable. Afin d'obtenir une bonne résolution spectrale, le faisceau visible doit quant à lui posséder une faible largeur de bande à mi-hauteur. Ainsi, une deuxième partie du faisceau laser traverse un interféromètre de Fabry-Perot afin d'obtenir un faisceau visible avec une largeur de bande à mi-hauteur de  $15\text{ cm}^{-1}$ . Les deux impulsions laser sont focalisées sur la monocouche à l'interface eau-air, avec un angle de  $36^\circ$  pour le faisceau IR et  $34^\circ$  pour le faisceau visible. Le faisceau SFG réfléchi est dispersé en fréquence par un spectrographe (Acton Instruments) et détecté grâce à un dispositif à transfert de charges à multiplication d'électrons (EMCCD, Andor Technologies) (Figure PE.5).

Pour tenir compte de la dépendance en fréquence de la puissance du faisceau IR, tous les spectres SFG sont normalisés par un spectre de référence, correspondant au signal non résonant obtenu sur un cristal de quartz.

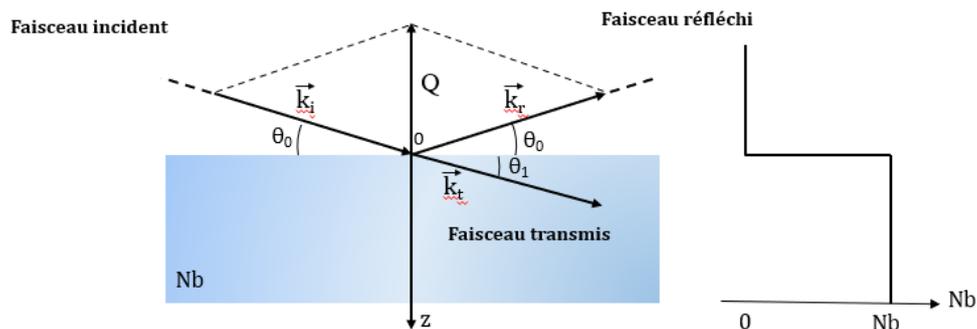


*Figure PE.5 : Photo du montage de spectroscopie SFG pour l'observation de films de Langmuir.*

## VI. REFLECTIVITE DES NEUTRONS

La spectroscopie neutronique est une méthode de contrôle non destructif de la matière découverte à la fin des années 30. Les faisceaux de neutrons générés par la fission de l'uranium  $^{235}\text{U}$  au cœur du réacteur sont ralentis (passant d'une énergie en MeV à quelques meV) avant d'être acheminés par un guide d'onde jusqu'à l'échantillon. Les neutrons possèdent un grand pouvoir de pénétration, d'une centaine de nanomètres, et une sensibilité au champ magnétique, permettant d'identifier la position des atomes et leurs propriétés magnétiques. Les neutrons sont des particules élémentaires non chargées qui interagissent avec le noyau de chaque atome. En considérant le neutron comme une particule, on peut lui associer une longueur d'onde  $\lambda$  telle que :  $\lambda = \frac{h}{m_n v}$  où  $h$  est la constante de Planck et  $m_n v$  la quantité de mouvement de la particule ( $m_n = 1.6275 \cdot 10^{-27}$  kg). L'avantage des neutrons réside dans leur masse qui permet d'obtenir des longueurs d'onde comparables aux distances interatomiques.

On peut schématiser l'expérience de réflectivité des neutrons sur un échantillon placé horizontalement à l'interface entre l'air et une sous-phase comme représenté sur la Figure PE.6 avec les vecteurs d'onde  $\vec{k}_i$ ,  $\vec{k}_r$  et  $\vec{k}_t$  respectivement des faisceaux incident, réfléchi et transmis. Le faisceau  $\vec{k}_i$  ayant une incidence rasante sur la surface, on notera  $\theta_0$  et  $\theta_1$  les angles formés par les faisceaux et l'interface, contrairement à la convention en optique d'utiliser la normale à l'interface.



**Figure PE.6 :** Représentation de la réflexion d'un faisceau de neutrons sur une interface entre l'air et une sous-phase (à gauche). La DLD (densité de longueur de diffusion, définie ci-après) de la sous-phase est notée Nb. Le profil de DLD en fonction de  $z$  pour une interface plane idéale (rugosité nulle) est également représenté (à droite).

On définit le vecteur de diffusion comme  $Q = \vec{k}_i - \vec{k}_r$  et son module s'exprime :  $Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta_0$ . La réflectivité est simplement le rapport entre l'intensité incidente et l'intensité réfléchie. Le but de l'expérience est donc de mesurer le faisceau réfléchi par l'échantillon en fonction du vecteur de diffusion  $Q$ . Cette réflectivité,  $R(Q)$ , est appelée réflectivité de Fresnel dans le cas d'une interface parfaitement plane et infiniment mince entre deux milieux. La méthode du temps de vol a été utilisée pour mesurer les courbes de réflectivité. Elle consiste à maintenir fixe l'angle d'incidence  $\theta_0$  et à faire varier la longueur d'onde des neutrons. Pour cela, une impulsion de neutrons polychromatique est envoyée sur l'échantillon, et l'on mesure l'intensité réfléchie sur le détecteur en fonction du temps. Un temps donné correspond à une longueur d'onde des neutrons puisque leur vitesse dépend de la longueur d'onde. En effet, les neutrons arrivent plus rapidement si leur longueur d'onde est courte.

L'amplitude de l'onde réfléchie est proportionnelle au pouvoir de diffusion des atomes du milieu appelé densité de longueur de diffusion cohérente (DLD) et noté  $Nb$ . La DLD de l'échantillon est définie comme  $Nb = \sum b_i/V_m$  avec  $V_m$  le volume moléculaire et  $b_i$  la longueur de diffusion cohérente du  $i^{\text{ème}}$  atome du milieu. La longueur de diffusion cohérente  $b_i$  dépend de chaque atome (Tableau PE.3). De manière générale, les molécules deutérées ont une densité de longueur de diffusion plus élevée que les molécules hydrogénées. Ainsi la DLD varie de  $-0,56 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  pour  $H_2O$  à  $6,38 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  pour  $D_2O$ . Le mélange de  $D_2O$  et d' $H_2O$  permet de faire varier la densité de longueur de diffusion et ainsi d'ajuster le contraste pour permettre de caractériser une partie donnée du système.

Longueur de diffusion cohérente $b$ ( $10^{-12}$ cm)			
$^1H$	D ( $^2H$ )	C	O
-0,374	0,667	0,665	0,580

**Tableau PE.3 :** Longueur de diffusion cohérente des atomes des polymères utilisés.

Dans le cas du PBD utilisé dans les expériences de réflectivité des neutrons, le calcul de la DLD théorique est présenté ci-dessous :

$$b = 0,667 * 6 + 0,665 * 4 = 66,6 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$$

$$\text{Avec } V_m = 116 \text{ \AA}^3/\text{unité}, \text{ on obtient } Nb = \frac{66,6 \cdot 10^{-5}}{116} = 5,74 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$$

Or, puisqu'il a été démontré que le PB en film de Langmuir subit une oxydation estimée au maximum à 40% (cf. chapitre 2), il nous a semblé pertinent d'évaluer la variation de DLD obtenue en substituant un hydrogène par un oxygène pour 40 % des unités de répétition (soit

$b = 0,667 * 5 + 0,665 * 4 + 0,580 = 65,8 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$ ). La valeur obtenue est  $5,71 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  soit une variation négligeable par rapport au polymère non modifié.

L'autre polymère étudié est l'acétate de cellulose dont la DLD est de  $1,64 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  ( $V_m = 272 \text{ \AA}^3/\text{unité}$ ).

Connaissant la valeur de  $Nb$  du milieu, on peut calculer son indice de réfraction par la relation :

$$n^2 = 1 - \left( \lambda^2 \times \frac{Nb}{\pi} \right)$$

Lorsque  $Nb$  est positif, l'indice du milieu est inférieur à 1. Ainsi pour une expérience de réflectivité sur des films de Langmuir, si l'indice de l'air ( $n = 1$ ) est supérieur à celui de la sous-phase de DLD  $Nb$ , il existe un angle d'incidence  $\theta_0$  critique, noté  $\theta_c$ , en dessous duquel il y a réflexion totale. L'angle critique est obtenu à partir des lois de Snell-Descartes et s'exprime :

$$\sin \theta_c = \sqrt{\frac{Nb}{\pi}} \lambda$$

Le vecteur de diffusion critique  $Q_c$  s'écrit ainsi :  $Q_c = 4 \sqrt{\pi Nb}$

Les mesures de réflectivité des neutrons sur les films de Langmuir ont été effectuées sur deux réflectomètres à temps de vol. Le premier, le réflectomètre FIGARO (Fluid Interfaces Grazing Angles Reflectometer) de l'ILL (Institut Laue-Langevin) à Grenoble, possède deux grands miroirs pour réfléchir les neutrons entre  $0$  et  $4^\circ$ . Ainsi, en mesurant successivement la réflectivité à  $\theta = 0,6^\circ$  puis  $3,6^\circ$ , il est possible de balayer une plage de vecteur de diffusion  $Q$  de  $0,005$  à  $0,3 \text{ \AA}^{-1}$ . Le second, le réflectomètre HERMES au Laboratoire Léon Brillouin (LLB) au CEA de Saclay, offre une plage de valeurs de  $Q$  plus limitée, jusqu'à  $0,2 \text{ \AA}^{-1}$ . Les films de Langmuir ont été préparés sur une cuve de Langmuir de marque Riegler & Kirstein au LLB et Nima à l'ILL, munie de fenêtres en silicium pour laisser passer le faisceau de neutrons.

Les mesures de réflectivité des neutrons ont pu être réalisées grâce à l'obtention de quatre périodes de faisceau, deux fois sept jours sur HERMES et deux fois quatre jours sur FIGARO. Sur cette partie du projet, nous avons collaboré avec Michel Goldmann (Institut des NanoSciences de Paris, Sorbonne Université) et Philippe Fontaine (Synchrotron Soleil). Pour réaliser ces expériences se déroulant en continu, nous avons fonctionné par rotation d'équipes

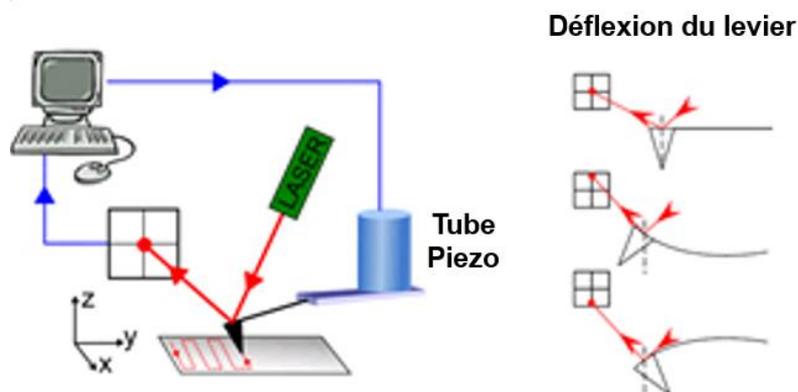
de deux personnes. Ces expériences ont été supervisées par les responsables des lignes FIGARO et HERMES, respectivement Philipp Gutfreund et Fabrice Cousin.

En ce qui concerne le traitement des mesures de réflectivité, la diffusion incohérente a été dans un premier temps éte soustraite des courbes. Ensuite, les données ont été traitées en utilisant le logiciel Aurore permettant d'ajuster, soit individuellement (cas d'une monocouche sur une seule sous-phase), soit simultanément (cas d'une monocouche sur plusieurs sous-phases différentes) des courbes de réflectivité avec les paramètres suivants : nombre de couches, rugosité des interfaces, densité de longueur de diffusion de chaque couche.

## VII. ANALYSE DE SURFACE DES FILMS TRANSFERES

### VII.1. Microscopie à Force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est un type de microscope à sonde locale permettant de caractériser la topographie d'un matériau à l'échelle nanométrique. Son principe repose sur des interactions à courte portée entre une pointe nanométrique et les molécules de la surface de l'échantillon. La pointe est positionnée à l'extrémité d'un micro-levier flexible qui subit des déflexions au cours du balayage de la zone à sonder. La déformation du levier est mesurée à l'aide de la réflexion sur celui-ci d'un faisceau laser (Figure PE.7). Le faisceau réfléchi est recueilli par un photodétecteur à quatre cadrans, puis converti en image. Les déplacements selon les axes  $x$ ,  $y$  et  $z$  se font grâce à un matériau piézo-électrique. Le contraste de l'image est dû uniquement au déplacement en  $z$  de la céramique piézo-électrique.

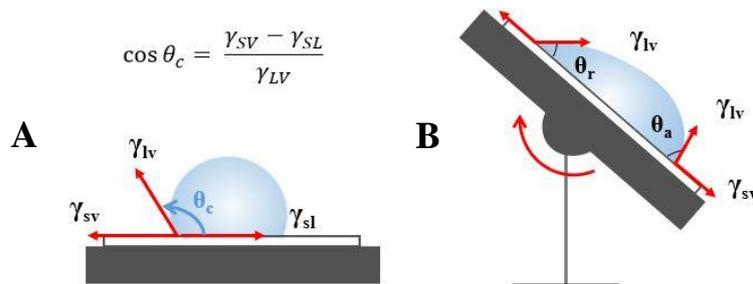


*Figure PE.7 : Principe de la microscopie à force atomique.*

L'AFM utilisé est un modèle Dimension Icon (Bruker) piloté par un Nanoscope V. L'ensemble de nos analyses a été réalisé en mode Peak Force Tapping permettant de contrôler précisément la force appliquée sur l'échantillon. Le micro-levier oscille à une fréquence de 2 kHz et la force d'appui, de l'ordre de quelques pN, est maintenue constante. Les micro-leviers utilisés sont des SCANASYST-AIR (Bruker) en nitrure, leur constante de raideur est  $k = 0,4$  N/m et la pointe associée est en silicium. Dans le cas des films mixtes CA/PB, l'AFM a été utilisé en mode PeakForce Quantitative Nanoscale Mechanical characterization (PF-QNM, Bruker), avec des micro-leviers cette fois-ci préalablement calibrés sur un substrat de saphir. Ce mode permet, entre autres, de réaliser des images de la force d'adhésion dans le but de détecter d'éventuelles séparations de phases latérales. Des images de dimensions  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  et  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  ont été réalisées avec une vitesse de balayage de 0,5 Hz.

## VII.2. Mesure d'angle de contact de l'eau sur les films transférés

La mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau sur une surface permet de déterminer le caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface. La forme de la goutte est liée aux tensions interfaciales solide-liquide  $\gamma_{SL}$ , solide-vapeur  $\gamma_{SV}$ , et liquide-vapeur  $\gamma_{LV}$ , selon l'équation de Young-Dupré qui décrit l'angle de contact  $\theta_c$  au niveau de la ligne triple (intersection entre le substrat, l'air et le liquide) comme illustré sur la Figure PE.8A :



**Figure PE.8 :** (A) Représentation des différentes tensions superficielles et de l'angle de contact, en mode statique, formé par une goutte de liquide sur un substrat solide (B) Mesure des angles d'avancée et de reculée en mode dynamique.

Les surfaces étudiées présentant une rugosité et/ou des hétérogénéités chimiques, l'angle de contact apparent,  $\theta^*$ , diffère de l'angle de Young obtenu sur la surface idéale correspondante. Cet angle varie entre deux valeurs extrêmes, un angle d'avancée  $\theta_a$  et un angle de reculée  $\theta_r$ , qui sont des paramètres de mouillage intrinsèques de la surface. Les angles  $\theta_a$  et  $\theta_r$  peuvent être obtenus selon la méthode d'inclinaison qui consiste à incliner à vitesse constante la surface sur laquelle est

déposée la goutte de liquide. L'angle d'avancée  $\theta_a$  est mesuré juste avant que la goutte commence à glisser à l'avant et l'angle de reculée  $\theta_r$  juste avant que la goutte ne se décroche et glisse dans son ensemble (Figure PE.8B).

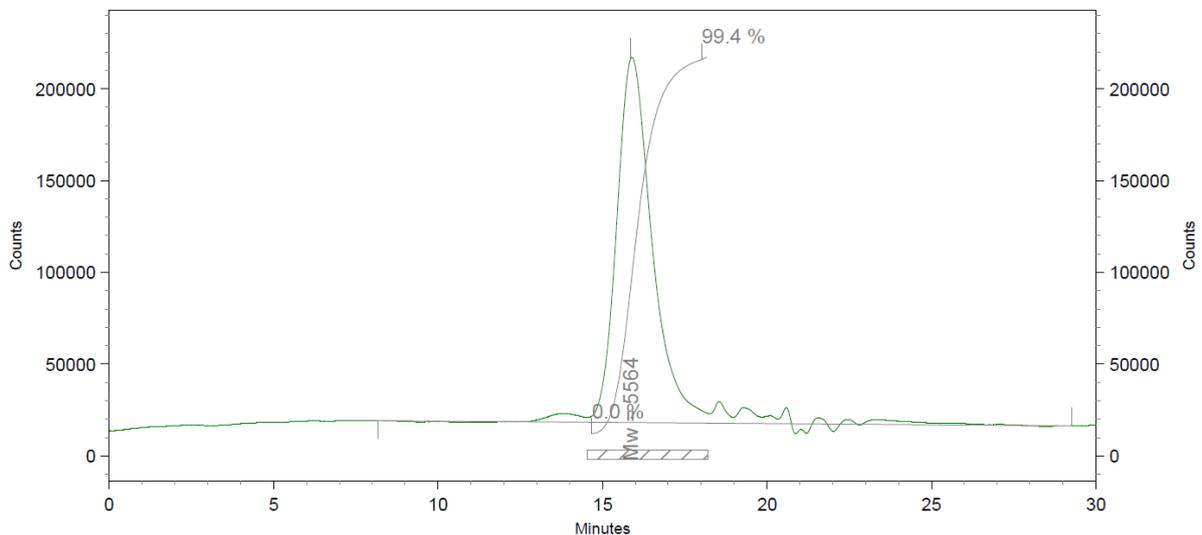
Les mesures de mouillabilité sont réalisées avec un appareil Drop Shape Analysis DSA 10 Mk2 de KRÜSS. Des gouttes de 25 $\mu$ L d'eau ultrapure ont été déposées sur l'ensemble des surfaces. La vitesse d'inclinaison des échantillons est de 0,5°/s.

# ANNEXES

## I. ANALYSES DU PB.

### I.1. Détermination de la masse molaire du PB par chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Le PB a été solubilisé dans du THF (2 mg/mL), puis filtré avant d'être injecté à un débit de 1 mL/min dans la colonne chromatographique. Des échantillons standards de PMMA ont été utilisés pour établir la droite d'étalonnage en utilisant les masses molaires suivantes : 948kDa, 135kDa, 14kDa et 1kDa. La figure A1 présente le chromatogramme obtenu.



**Figure A1** : Chromatogramme obtenu par SEC pour une solution de PB dans le THF.

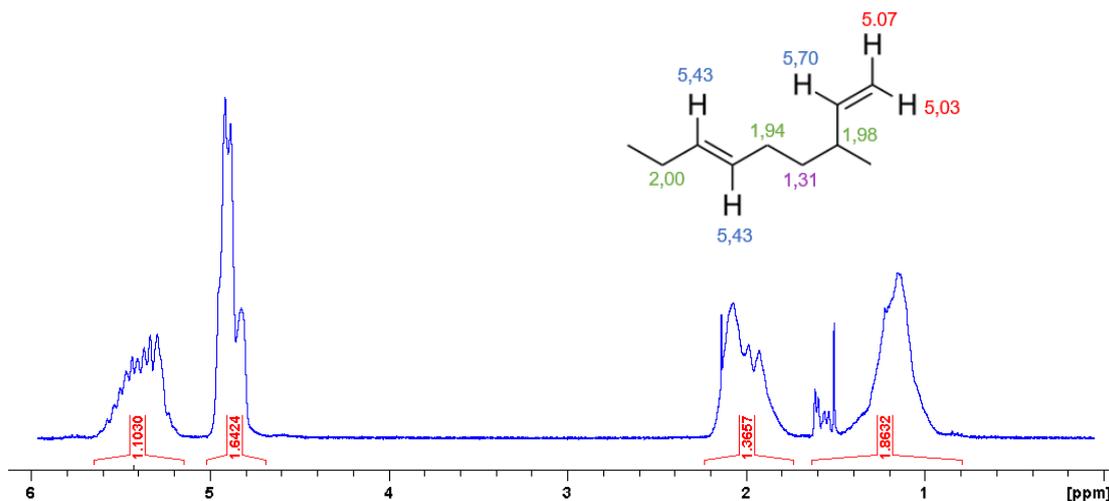
Les informations suivantes concernant le PB ont été déduites :

Masse molaire en masse = 5000 – 6000 g/mol

Masse molaire en nombre = 3000 - 4000 g/mol

Indice de polydispersité = 1,5

## I.2. Spectre RMN du PB (90% 1,2-addition et 10% 1,4-addition)



*Figure A2 : Spectre RMN 1H du PB brut (0,5 mg/ml dans CDCl<sub>3</sub>). La structure du PB avec un motif 1,2-addition et 1,4-addition est représentée avec les valeurs en ppm des différents protons*

La courbe d'intégration du spectre RMN ci-dessus renseigne sur les hydrogènes suivants :

Signaux entre 5,2 et 5,8 ppm :  $0,1 \times 2 + 0,9 \times 1 = 1,1$

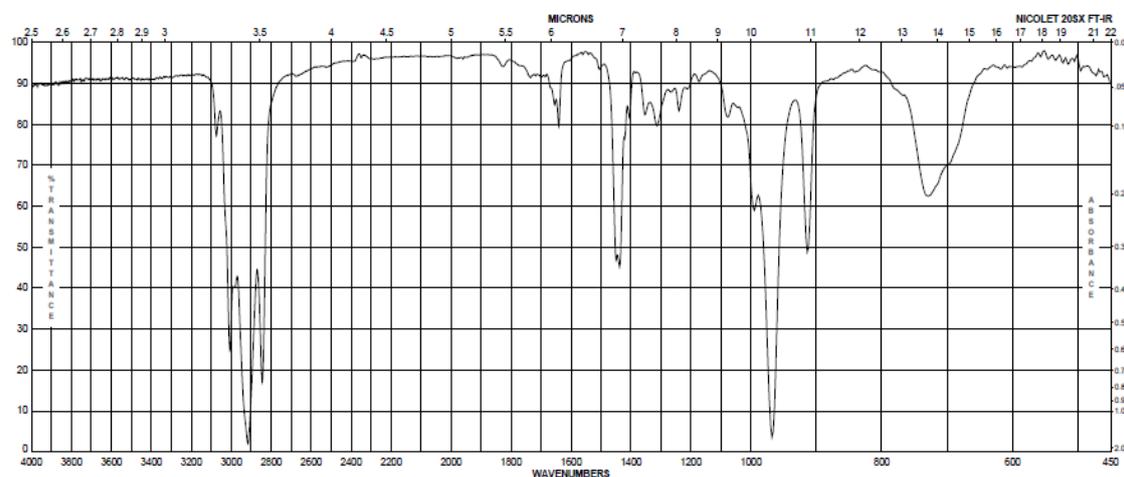
Signaux entre 4,85 et 5 ppm :  $0,9 \times 2 = 1,8$

Signaux entre 1,9 et 2,2 ppm :  $0,1 \times 4 + 0,9 \times 1 = 1,3$

Signaux entre 0,9 et 1,8 ppm :  $0,9 \times 2 = 1,8$

On retrouve bien les 90% de motifs 1,2-addition et les 10% de motifs 1,4-addition.

## I.3. Spectre FTIR en transmission du PB (90% 1,2-addition et 10% 1,4-addition)

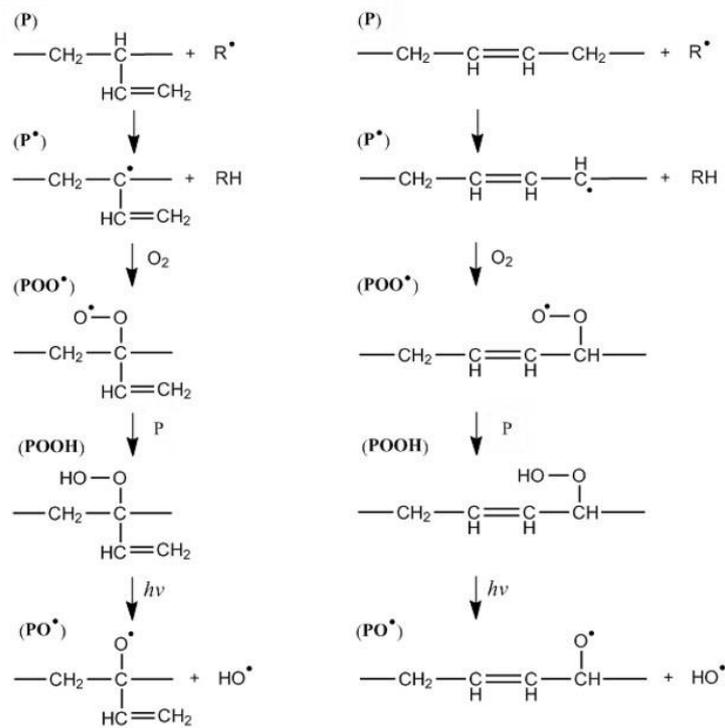


*Figure A3 : Spectre FTIR en transmission du PB brut (fourni par Sigma Aldrich).*

## II. OXYDATION DU PB

### II.1. Processus d'oxydation pour un PB 1,2-addition et 1,4-addition

Ce phénomène s'amorce par la formation de radicaux libres générés par une espèce chromophore lors de l'absorption de photons. Le PB suit le mécanisme général de photo-oxydation dont les différentes étapes de propagations sont détaillées Figure A4 dans le cas de PB 1,2 et 1,4-addition. Un radical libre arrache l'hydrogène le plus labile de la chaîne soit celui en position allyle de l'insaturation du polymère (P) pour former un radical alkyl du polymère (P<sup>•</sup>). Celui-ci réagit avec une molécule de dioxygène et engendre un radical peroxyde (POO<sup>•</sup>). Ce radical est capable à son tour de capter un hydrogène labile d'une chaîne voisine pour donner un hydroperoxyde (POOH) ainsi qu'un autre radical alkyl sur la chaîne voisine capable d'initier à son tour un processus d'oxydation. Enfin, l'hydroperoxyde, très instable, se décompose en un radical alkoxyde (PO<sup>•</sup>) et un radical hydroxyle (HO<sup>•</sup>). Le radical hydroxyle pourra également initier un nouveau processus d'oxydation sur un autre site. Le radical alkoxyde peut ensuite donner différents composés selon la nature du PB et la réaction subie pour mener à une espèce oxydée chimiquement stable [64, 65, 71].



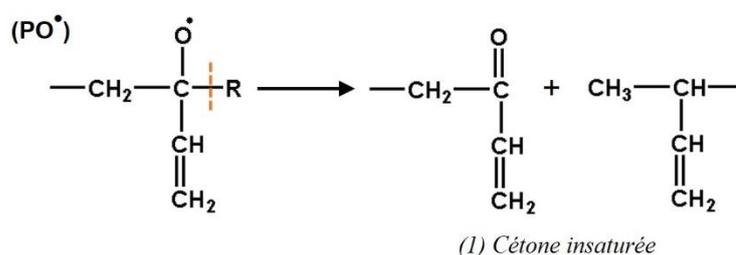
**Figure A4 :** Processus de photo-oxydation du PB 1,2-addition (à gauche) et 1,4-addition (à droite). Avec P=polymère, P<sup>•</sup> = radical alkyle, POO<sup>•</sup> = radical peroxyde, POOH = hydroperoxyde, PO<sup>•</sup> = radical alkoxyde, OH<sup>•</sup> = radical hydroxyle [64, 65, 71].

## II.2. Formation de différents produits de photo-oxydation

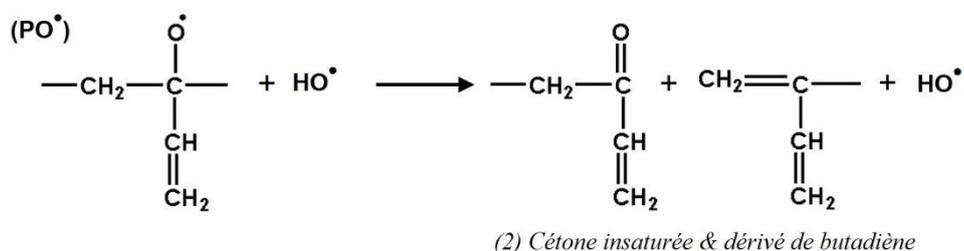
### II.2.i. Produits de photo-oxydation dus au 1,2 PB.

Le radical alkoxy ( $\text{PO}^\bullet$  de la Figure A4, à gauche) d'un 1,2-PB peut subir des ruptures de chaînes selon différentes manières illustrées ci-dessous [64, 65, 71].

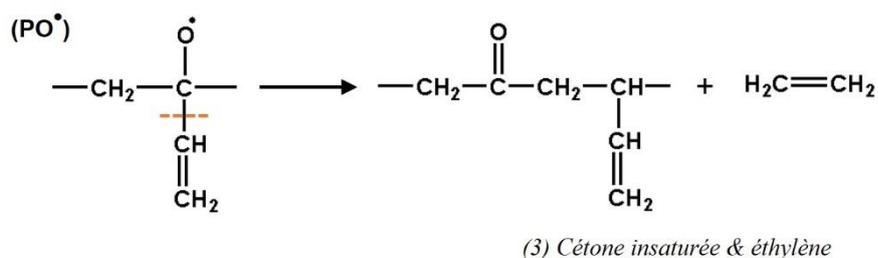
1) La scission de la liaison avec le motif adjacent (schématisée par un trait orange) engendre une cétone insaturée (produits (1)). La formation d'une cétone insaturée conduit à la formation un radical alkyle capable d'arracher un hydrogène labile pour donner un groupement méthyle en bout de chaîne.



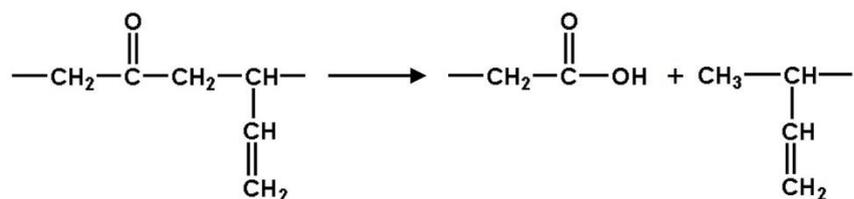
2) Cependant, si la formation de l'hydroperoxyde a fait naître un radical sur le carbone allyle du motif adjacent, la dernière étape du processus est légèrement modifiée et entraîne l'apparition simultanée d'une cétone insaturée et d'un dérivé de 1,2-PB ainsi qu'un radical hydroxyle (produits (2)).



3) La scission de la liaison simple du vinyle pendant (schématisée par un trait orange) donne une cétone saturée ainsi qu'une molécule d'éthylène (produits (3)).

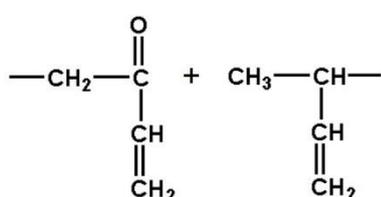


4) Enfin, une réaction de Norrish de type I sur une cétone saturée produit par scission homolytique un radical sur le carbone du carbonyle ainsi que sur le groupement méthylène. Ces deux radicaux, facilement oxydables, réagissent avec l'air et la lumière et conduisent à la formation d'un acide carboxylique saturé d'un côté et d'un groupement méthyle de l'autre (produits (4)).

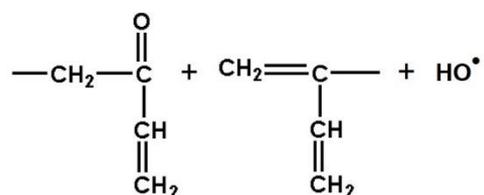


(4) Acide carboxylique saturé

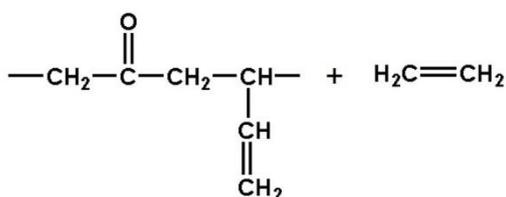
Enfin la Figure A5 récapitule les différents produits d'oxydation discutés précédemment.



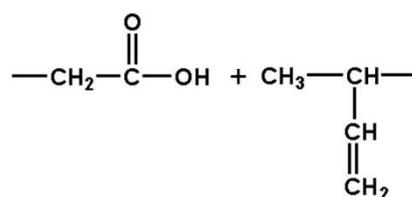
(1) Cétone insaturée



(2) Cétone insaturée & dérivé de butadiène



(3) Cétone saturée & éthylène



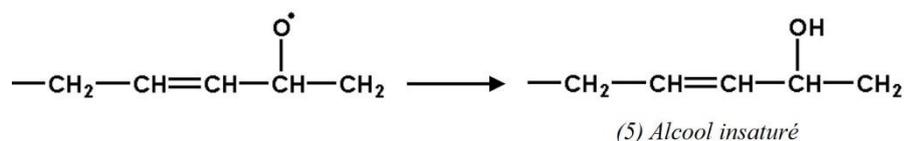
(4) Acide carboxylique saturé

**Figure A5.** Différents sous-produits d'oxydation formés à partir un radical alkoxyde ou d'un hydroperoxyde sur un motif 1,2-PB.

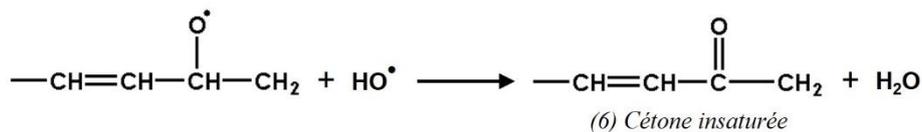
## II.2.ii. Produits de photo-oxydation dus au 1,4 PB.

Le radical alkoxyde formé sur un 1,4-PB ( $\text{PO}^\bullet$  de la Figure A4, à droite) a également différents sous-produits de décomposition (Figure A6) [64, 65, 71].

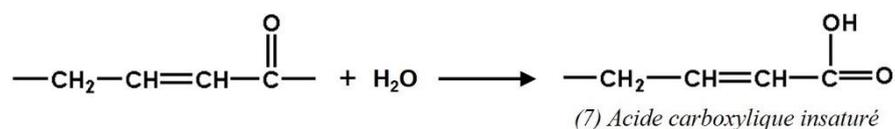
1) Il est susceptible d'arracher un hydrogène en position allyle d'une chaîne voisine pour former un alcool insaturé (produit 5).



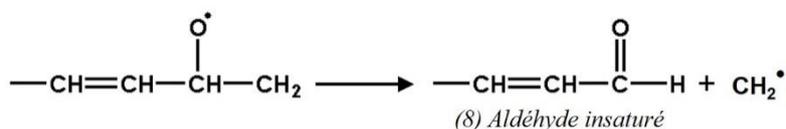
2) Le radical hydroxyle et le radical alkoxyte formés lors de la dernière étape du mécanisme général de photo-oxydation, peuvent réagir ensemble pour donner une cétone insaturée ainsi qu'une molécule d'eau (produit 6).



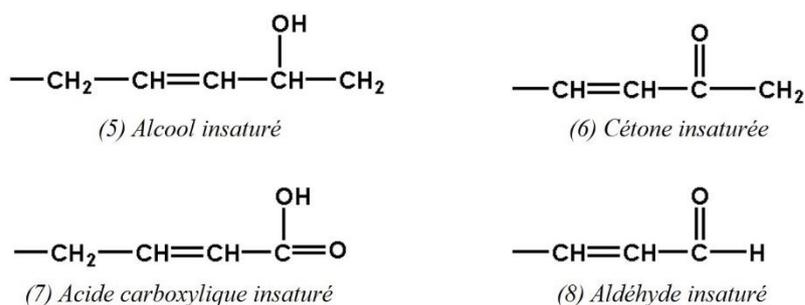
3) Une réaction de Norrish sur une cétone insaturée produit un acide carboxylique insaturé (produit 7).



4) Une rupture  $\beta$  peut avoir lieu entre deux carbones dont celui contenant l'oxygène radicalaire pour conduire à des aldéhydes insaturés (produit 8).



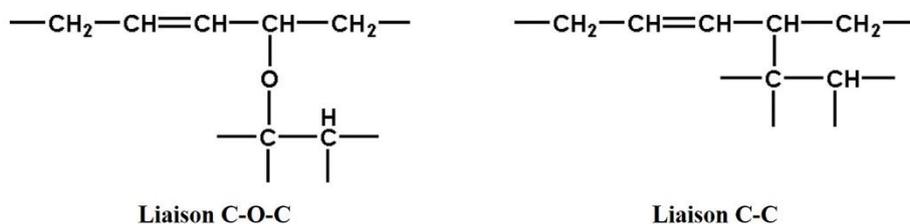
La Figure A6 récapitule tous les produits d'oxydation insaturés discutés pour le 1,4-PB.



**Figure A6.** Différents sous-produits d'oxydation insaturés formés à partir un radical alkoxyte 1,4-PB.

Un radical alkoxyte ou un radical alkyle peuvent également réagir avec une double liaison voisine (Figure A7). Ce sont des réactions de réticulation menant à la formation respective de ponts éther (8) ou de liaisons simples carbone-carbone (9). Les différentes espèces carbonylées

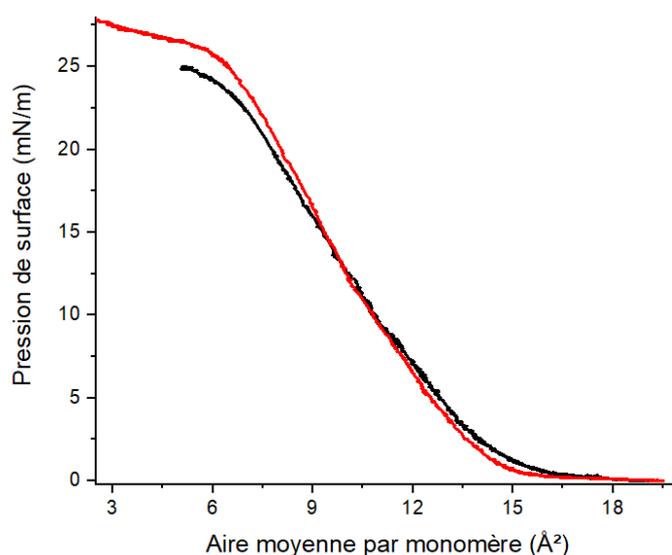
insaturées ou alcools insaturés formés peuvent réagir avec l'insaturation d'une chaîne de polymère voisine et former des ponts de réticulation via des liaisons C-C en subissant une réaction de saturation.



**Figure A7.** Différentes configurations de chaînes réticulées pour un 1,4-PB

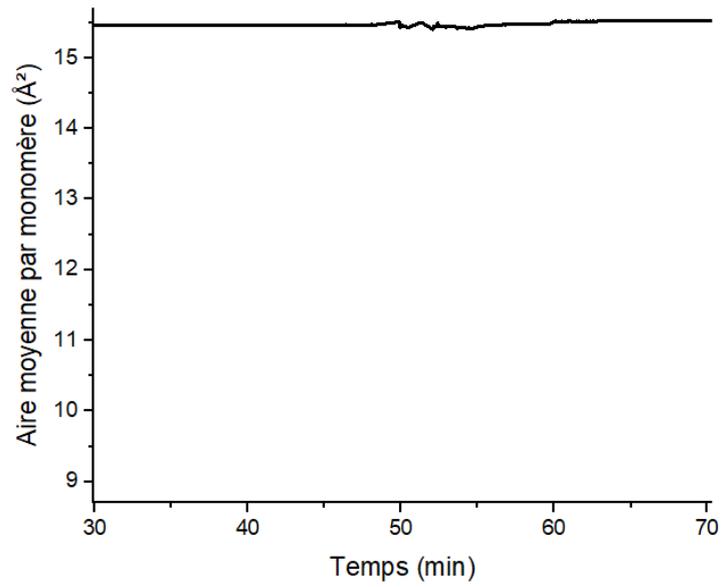
Ces réactions de réticulation donnent finalement lieu à des produits d'oxydation saturés stables (alcools, cétones, aldéhydes, acides carboxyliques).

### III. COMPARAISON DES ISOTHERMES DES PB HYDROGENE ET DEUTERE



**Figure A8 :** Pression de surface en fonction de l'aire moyenne par monomère pour une monocouche de PB hydrogéné (courbe noire) et deutéré (courbe rouge) à l'interface eau-air.

#### IV. STABILITE D'UN FILM MIXTE CA/PB EN FONCTION DU TEMPS



**Figure A9** : Evolution de l'aire moyenne par monomère en fonction du temps, pour un film de Langmuir de CA/PB ( $\phi_{CA}=0,5$ ) sous asservissement de pression à  $\Pi = 10$  mN/m.

## BIBLIOGRAPHIE

1. Hénon, S., Meunier, J., *Microscope at the Brewster angle: Direct observation of first-order phase transitions in monolayers*. Review of Scientific Instruments, 1991. **62**(4): p. 936-939.
2. Cantin, S., Fichet, O., Perrot, F., Teysse, D., *Spontaneous polymerization at the air-water interface: a Brewster angle microscopy study*. Langmuir, 2007. **23**(24): p. 12243-8.
3. Ma, G., Allen, H.C., *DPPC Langmuir monolayer at the air-water interface: probing the tail and head groups by vibrational sum frequency generation spectroscopy*. Langmuir, 2006. **22**(12): p. 5341-9.
4. Bibo, A.M., Knobler, C.M., Peterson, I.R., *A monolayer phase miscibility comparison of long-chain fatty acids and their ethyl esters*. The Journal of Physical Chemistry, 1991. **95**(14): p. 5591-5599.
5. De Gennes, P.-G., *Scaling concepts in polymer physics*. 1979: Cornell university press.
6. Monroy, F., Arriaga, L.R., Langevin, D., *Langmuir polymer films: recent results and new perspectives*. Phys Chem 2012. **14**(42): p. 14450-9.
7. Vilanove, R., Rondelez, F., *Scaling description of two-dimensional chain conformations in polymer monolayers*. Physical Review Letters, 1980. **45**(18): p. 1502.
8. Rippner Blomqvist, B., Wärnheim, T., Claesson, P.M., *Surface rheology of PEO-PPO-PEO triblock copolymers at the air-water interface: comparison of spread and adsorbed layers*. Langmuir, 2005. **21**(14): p. 6373-6384.
9. Fradin, C., Daillant, J., Braslau, A., Luzet, D., Alba, M., Goldmann, M., *Microscopic measurement of the linear compressibilities of two-dimensional fatty acid mesophases*. The European Physical Journal B, 1998. **1**(1): p. 57-69.
10. Carpick, R.W., Sasaki, D.Y., Burns, A.R., *First observation of mechanochromism at the nanometer scale*. Langmuir, 2000. **16**(3): p. 1270-1278.
11. Ariga, K., Nishikawa, M., Mori, T., Takeya, J., Shrestha, L.K., Hill, J.P., *Self-assembly as a key player for materials nanoarchitectonics*. Science technology of advanced materials, 2019. **20**(1): p. 51-95.
12. Russell, T.P., Chai, Y., *50th Anniversary Perspective: Putting the Squeeze on Polymers: A Perspective on Polymer Thin Films and Interfaces*. Macromolecules, 2017. **50**(12): p. 4597-4609.
13. Müller, M., *Chain conformations and correlations in thin polymer films: A Monte Carlo study*. The Journal of Chemical Physics, 2002. **116**(22): p. 9930-9938.
14. Jones, R.L., Kumar, S.K., Ho, D.L., Briber, R.M., Russell, T.P., *Chain Conformation in Ultrathin Polymer Films Using Small-Angle Neutron Scattering*. Macromolecules, 2001. **34**(3): p. 559-567.
15. Mukhopadhyay, M.K., Lurio, L.B., Jiang, Z., Jiao, X., Sprung, M., DeCaro, C., Sinha, S.K., *Measurement of the interior structure of thin polymer films using grazing incidence diffuse x-ray scattering*. Physical Review E, 2010. **82**(1 Pt 1): p. 011804.
16. Kraus, J.M.-B., P., Kuhlmann, T., Schubert, D.W., Stamm, M., *Confinement effects on the chain conformation in thin polymer films*. Europhysics Letters (EPL), 2000. **49**(2): p. 210-216.
17. Sugihara, K., Kumaki, J., *Visualization of two-dimensional single chain conformations solubilized in a miscible polymer blend monolayer by atomic force microscopy*. The Journal of Physical Chemistry B, 2012. **116**(22): p. 6561-8.

18. Hsu, W.-P., Chiou, M.-S., Li, H.-Y., *Miscibility of mixed stereoregular PMMA/PVCN monolayers at the air/water interface*. Journal of Applied Polymer Science, 2012. **124**(1): p. 333-341.
19. El Haitami, A., Goldmann, M., Cousin, F., Dosseh, G., Cantin, S., *From Homogeneous to Segregated Structure of Poly(dimethylsiloxane)/Cellulose Derivative Mixed Langmuir Films Depending on Composition: An in Situ Neutron Reflectivity Study*. Langmuir, 2015. **31**(23): p. 6395-403.
20. Scotti, A., Bochenek, S., Brugnoli, M., Fernandez-Rodriguez, M.-A., Schulte, M.F., Houston, J.E. Gelissen, A.P.H., Potemkin, I.I., Isa, L., Richtering, W., *Exploring the colloid-to-polymer transition for ultra-low crosslinked microgels from three to two dimensions*. Nature communications, 2019. **10**(1): p. 1-8.
21. De Gennes, P.-G., *Glass transitions in thin polymer films*. The European Physical Journal E, 2000. **2**(3): p. 201-205.
22. Li, X., McKenna, G.B., *Ultrathin Polymer Films: Rubbery Stiffening, Fragility, and Tg Reduction*. Macromolecules, 2015. **48**(17): p. 6329-6336.
23. Vignaud, G., Chebil, M.S., Bal, J.K., Delorme, N., Beuvier, T., Grohens, Y., Gibaud, A., *Densification and depression in glass transition temperature in polystyrene thin films*. Langmuir, 2014. **30**(39): p. 11599-11608.
24. Keddie, J.L., Jones, R.A.L., Cory, R.A., *Size-dependent depression of the glass transition temperature in polymer films*. Europhysics Letters, 1994. **27**(1): p. 59.
25. Sharp, J.S., Forrest, J.A., *Thickness dependence of the dynamics in thin films of isotactic poly (methylmethacrylate)*. The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics, 2003. **12**: p. S97-101.
26. Keddie, J.L., Jones, R.A.L., Cory, R.A. , *Interface and surface effects on the glass-transition temperature in thin polymer films*. J. Faraday Discussions, 1994. **98**: p. 219-230.
27. O'Neili, C.T., Krigbaum, R.S., *Why we need to look beyond the glass transition temperature to characterize the dynamics of thin supported polymer films*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2018. **115**(22): p. 5641-5646.
28. Delorme, N., Chebil, M.S., Vignaud, G., Le Houerou, V., Bardeau, J-F., Busselez, R., Gibaud, A., Grohens, Y., *Experimental evidence of ultrathin polymer film stratification by AFM force spectroscopy*. The European Physical Journal E, 2015. **38**(6): p. 56.
29. Pavinatto, F.J., Barletta, J.Y., Sanfelice, R.C., Cardoso, M.R., Balogh, D.T., Mendonça, C.R., Oliveira, O.N., *Synthesis of azopolymers with controlled structure and photoinduced birefringence in their LB films*. Polymer, 2009. **50**(2): p. 491-498.
30. Ceridório, L.F., Balogh, D.T., Caseli, L., Cardoso, M.R., Viitala, T., Mendonça, C.R., Oliveira O.Jr.N. , *Molecular-level interactions of an azopolymer and poly (dodecylmethacrylate) in mixed Langmuir and Langmuir–Blodgett films for optical storage*. Journal of colloid interface science, 2010. **346**(1): p. 87-95.
31. Sakakibara, K., Granström, M., Kilpeläinen, I., Helaja, J., Heinilehto, S., Inoue, R., Kanaya, T., Hill, J.P., Nakatsubo, F., Tsujii, Y., *Light-harvesting nanorods based on pheophorbide-appending cellulose*. Biomacromolecules, 2013. **14**(9): p. 3223-3230.
32. Ariza-Carmona, L., Rubia-Paya, C., Garcia-Espejo, G., Martin-Romero, M.T., Giner-Casares, J.J., Camacho, L., *Diacetylene mixed Langmuir monolayers for interfacial polymerization*. Langmuir, 2015. **31**(19): p. 5333-44.
33. Carpick, R.W., Sasaki, D.Y., Marcus, M.S., Eriksson, M.A., Burns, A.R., *Polydiacetylene films: a review of recent investigations into chromogenic transitions and nanomechanical properties*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2004. **16**(23): p. 679-697.

34. Upcher, A., Lifshitz, Y., Zeiri, L., Golan, Y., Berman, A., *Effect of metal cations on polydiacetylene Langmuir films*. Langmuir, 2012. **28**(9): p. 4248-58.
35. Yoon, B., Ham, D.Y., Yarimaga, O., An, H., Lee, C.W., Kim, J.M., *Inkjet printing of conjugated polymer precursors on paper substrates for colorimetric sensing and flexible electrothermochromic display*. Advanced Materials, 2011. **23**(46): p. 5492-7.
36. Lee, J., Seo, S., Kim, J., *Colorimetric Detection of Warfare Gases by Polydiacetylenes Toward Equipment-Free Detection*. Advanced Functional Materials, 2012. **22**(8): p. 1632-1638.
37. Liu, H., Li, H., Li, T., Li, Y., Wu, Y., Okada, S., Nakanishi, H. , *Synthesis, characterization, and solid-state polymerization properties of two diacetylene derivatives containing phenyl ferrocene*. Journal of Organometallic Chemistry, 2014. **767**: p. 144-149.
38. Sheth, S.R., Leckband, D.E. , *Direct force measurements of polymerization-dependent changes in the properties of diacetylene films*. Langmuir, 1997. **13**(21): p. 5652-5662.
39. Tillmann, R.W., Radmacher, M., Gaub, H.E., Kenney, P., Ribí, H.O, *Monomeric and polymeric molecular films from the diethylene glycol diamine pentacosadiynoic amide*. The Journal of Physical Chemistry, 1993. **97**(12): p. 2928-2932.
40. Kim, J.-M., Lee, J.-S., Choi, H., Sohn, D., Ahn, D.J., *Rational design and in-situ FTIR analyses of colorimetrically reversible polydiacetylene supramolecules*. Macromolecules, 2005. **38**(22): p. 9366-9376.
41. Younesi Araghi, H., Paige, M.F., *Deposition and photopolymerization of phase-separated perfluorotetradecanoic acid–10, 12-pentacosadiynoic acid Langmuir–Blodgett monolayer films*. Langmuir, 2011. **27**(17): p. 10657-10665.
42. García-Espejo, G., Pérez-Morales, M., Goldmann, M., Martín-Romero, M.T., Giner-Casares, J.J., Camacho, L., *Organization and structure of mixed Langmuir films composed of polydiacetylene and hemicyanine*. Journal of colloid interface science, 2017. **508**: p. 583-590.
43. Scheibe, P., Schoenhentz, J., Platen, T., Hoffmann-Röder, A., Zentel, R., *Langmuir–blodgett films of fluorinated glycolipids and polymerizable lipids and their phase separating behavior*. Langmuir, 2010. **26**(23): p. 18246-18255.
44. Derue, V., Alexandre, S., Valleton, J.M., *Polymerization of Aminoethyl Elaidamide in Langmuir and Langmuir– Blodgett Films Studied by SFM*. Langmuir, 1999. **15**(11): p. 3852-3858.
45. Kloepfner, L.J., Batten, J.H., Duran, R.S., *Surface Behavior and Polymerization of 2- and 3-(1-Octadecynyl)aniline at the Air–Aqueous Interface*. Macromolecules, 2000. **33**(21): p. 8006-8011.
46. Park, Y.H., Kim, S.J., Lee, J.Y. , *Preparation and characterization of electroconductive polypyrrole copolymer Langmuir–Blodgett films*. Thin Solid Films, 2003. **425**(1-2): p. 233-238.
47. Park, Y.H., Jang, J.I., Kim, K.H., Jo, W.H., *Preparation and characterization of electroconductive poly (thiophene-co-pyrrolylundecanoic acid) Langmuir–Blodgett films*. Thin solid films, 2005. **489**(1-2): p. 215-220.
48. Fichet, O., Teyssié, D., *A new type of spontaneous vinyl monomer polymerization in Langmuir films*. Macromolecules, 2002. **35**(14): p. 5352-5354.
49. Muller, V., Shao, F., Baljovic, M., Moradi, M., Zhang, Y., Jung, T., Thompson, W.B., King, B.T., Zenobi, R., Schluter, A.D., *Structural Characterization of a Covalent Monolayer Sheet Obtained by Two-Dimensional Polymerization at an Air/Water Interface*. Angew Chem Int Ed Engl, 2017. **56**(48): p. 15262-15266.
50. Servalli, M., Celebi, K., Payamyar, P., Zheng, L., Polozij, M., Lowe, B., Kuc, A., Schwarz, T., Thorwarth, K., Borgschulte, A., Heine, T., Zenobi, R., Schluter, A.D., ,

- Photochemical Creation of Covalent Organic 2D Monolayer Objects in Defined Shapes via a Lithographic 2D Polymerization*. American Chemical Society Nano, 2018. **12**(11): p. 11294-11306.
51. van Heijst, J., Corda, M., Lukin, O., *Compounds bearing multiple photoreactive chalcone units: Synthesis and study towards 2D polymerization in Langmuir monolayers*. Polymer, 2015. **70**: p. 1-7.
  52. Goedel, W.A., Heger, R., *Elastomeric Suspended Membranes Generated via Langmuir–Blodgett Transfer*. Langmuir, 1998. **14**(13): p. 3470-3474.
  53. Hitrik, M., Gutkin, V., Lev, O., Mandler, D., *Preparation and characterization of mono- and multilayer films of polymerizable 1,2-polybutadiene using the Langmuir-Blodgett technique*. Langmuir, 2011. **27**(19): p. 11889-98.
  54. Matmour, R., Joncheray, T.J., Gnanou, Y., Duran, R.S., *Two-dimensional polymeric nanomaterials through cross-linking of polybutadiene-b-poly(ethylene oxide) monolayers at the air/water interface*. Langmuir, 2007. **23**(2): p. 649-58.
  55. El Haitami, A., Backus, E.H., Cantin, S., *Synthesis at the air-water interface of a two-dimensional semi-interpenetrating network based on poly(dimethylsiloxane) and cellulose acetate butyrate*. Langmuir, 2014. **30**(40): p. 11919-27.
  56. Markowitz, M.A., Janout, V., Castner, D.G., Regen, S.L., *Perforated monolayers: design and synthesis of porous and cohesive monolayers from mercurated calix [n] arenes*. Journal of the American Chemical Society, 1989. **111**(21): p. 8192-8200.
  57. Kayal, H., Ahmida, M.M., Dufour, S., Taing, H., Eichhorn, S.H., *Cross-linking of discotic tetraazaporphyrin dyes in 2 and 3 dimensions by “click” chemistry*. Journal of Materials Chemistry C, 2013. **1**(42).
  58. Dai, W.S., F., Szczerbiński, J., McCaffrey, R., Zenobi, R., Jin, Y., Schlüter, A.D., Zhang, W., *Synthesis of a Two-Dimensional Covalent Organic Monolayer through Dynamic Imine Chemistry at the Air/Water Interface*. Angewandte Chemie, 2016. **128**(1): p. 221-225.
  59. Feng, X., Schlüter, A.D., *Towards Macroscopic Crystalline 2D Polymers*. Angewandte Chemie - International Edition in English, 2018. **57**(42): p. 13748-13763.
  60. Saretia, S., Machatschek, R., Schulz, B., Lendlein, A., *Reversible 2D networks of oligo(epsilon-caprolactone) at the air-water interface*. Biomedical Materials, 2019. **14**(3): p. 034103.
  61. Haroun, F., El Haitami, A., Ober, P., Backus, E.H.G., Cantin, S., *Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol) Copolymer 2D Single Network at the Air–Water Interface*. Langmuir, 2020. **36**(31): p. 9142-9152.
  62. Kloeppner, L.J., Duran, R.S., *Langmuir film polymerization of 1, 22-bis(2-aminophenyl) docosane: A two-dimensional cross-linked polyalkylaniline*. Journal of the American Chemical Society, 1999. **121**(35): p. 8108-8109.
  63. Carino, S.R., Duran, R.S., Baney, R.H., Gower, L.A., He, L., Sheth, P.K., *Chemical cross-linking, surface compressional modulus, and viscosity of n-octadecyltrimethoxy silane monolayers*. Journal of the American Chemical Society, 2001. **123**(9): p. 2103-2104.
  64. Kagiya, V.T., Takemoto, K., *Crosslinking and Oxidation of 1, 2-Polybutadiene by UV Irradiation*. Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry, 1976. **10**(5): p. 795-810.
  65. Piton, M., Rivaton, A., *Photooxidation of polybutadiene at long wavelengths ( $\lambda > 300$  nm)*. Polymer Degradation and Stability, 1996. **53**(3): p. 343-359.
  66. Adam, C., Lacoste, J., Lemaire, J., *Photo-oxidation of elastomeric materials: Part IV—Photo-oxidation of 1,2-polybutadiene*. Polymer Degradation and Stability, 1990. **29**(3): p. 305-320.

67. Coquillat, M., Verdu, J., Colin, X., Audouin, L., Nevière, R., *Thermal oxidation of polybutadiene. Part I: Effect of temperature, oxygen pressure and sample thickness on the thermal oxidation of hydroxyl-terminated polybutadiene*. *Polymer Degradation and Stability*, 2007. **92**(7): p. 1326-1333.
68. Lucki, J., Rånby, B., Rabek, J.F., *Comparative studies of reactions of commercial polymers with molecular oxygen, singlet oxygen, atomic oxygen and ozone—II. Reactions with 1,2-polybutadiene*. *European Polymer Journal*, 1979. **15**(12): p. 1101-1110.
69. Madeleine-Perdrillat, C., Delor-Jestin, F., Bussière, P.O., Claire, P., Pilichowski, J-F., Baba, M., *Simultaneous UV or thermal exposure and IR detection of evolved vapours: new tool for studying polymer photo-degradation*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2014. **278**: p. 53-59.
70. Christie, P., Petty, M.C., Roberts, G.G., Richards, D.H., Service, D., Stewart, M.J., *The preparation and dielectric properties of polybutadiene Langmuir-Blodgett films*. *Thin Solid Films*, 1985. **134**(1-3): p. 75-82.
71. Adam, C., Lacoste, J., Lemaire, J., *Photo-oxidation of elastomeric materials. Part 1—Photo-oxidation of polybutadienes*. *Polymer Degradation and Stability*, 1989. **24**(3): p. 185-200.
72. Fang, Y., Li, B., Yu, J., Zhou, J., Xu, X., Shao, W., Lu, X., *Probing surface and interfacial molecular structures of a rubbery adhesion promoter using sum frequency generation vibrational spectroscopy*. *Surface Science*, 2013. **615**: p. 26-32.
73. Kliever, C.J., Bieri, M., Somorjai, G. A., *Hydrogenation of the alpha,beta-unsaturated aldehydes acrolein, crotonaldehyde, and prenal over Pt single crystals: a kinetic and sum-frequency generation vibrational spectroscopy study*. *Journal of the American Chemical Society*, 2009. **131**(29): p. 9958-66.
74. Yamamoto, H., Akamatsu, N., Wada, A., Domen, K., Hirose, C., *The orientation analysis from polarization characteristics of the surface vibrational SFG spectrum of HCO<sub>2</sub> on MgO(001) surface*. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1993. **64-65**: p. 507-513.
75. Santos, R.M., Botelho, G. L., Machado, A. V., *Artificial and natural weathering of ABS*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010: p. 2005-2014.
76. Liu, Z., Zhang, G., Lu, W., Huang, Y., Zhang, J., Chen, T., *UV light-initiated RAFT polymerization induced self-assembly*. *Polymer Chemistry*, 2015. **6**(34): p. 6129-6132.
77. O'Neili, C.T., Krigbaum, R.S., Nussbaum, R.W., *Low shrinkage 1,2-butadiene polymer molding composition*. United States Patent Office, 1972.
78. Liu, Q., Zhang, P., Qing, A., Lan, Y., Lu, M., *Poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels with improved shrinking kinetics by RAFT polymerization*. *Polymer*, 2006. **47**(7): p. 2330-2336.
79. Saint-Jalmes, A., Gallet, F., *Buckling in a solid Langmuir monolayer: light scattering measurements and elastic model*. *J The European Physical Journal B-Condensed Matter Complex Systems*, 1998. **2**(4): p. 489-494.
80. Fontaine, P., Daillant, J., Guenoun, P., Alba, M., Braslau, A., Mays, J.W., Petit, J-M., Rieutord, F. , *Spontaneous buckling induced by the adsorption of charged copolymers at the air-water interface*. *Journal de Physique II*, 1997. **7**(3): p. 401-407.
81. Rabek, J.F., Rånby, B., *Studies on the photo-oxidative mechanism of polymers. VII. The role of singlet oxygen in the dye-photosensitized oxidation of cis-1,4- and 1,2-polybutadienes and butadiene-styrene copolymers*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1979. **23**(8): p. 2481-2491.
82. Yazdanian, M., Yu, H., Zograf, G., Kim, M.W., *Divalent cation-stearic acid monolayer interactions at the air/water interface*. *J Langmuir*, 1992. **8**(2): p. 630-636.

83. Lee, L.H., *Adhesion of high polymers. II. Wettability of elastomers*. Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics, 1967. **5**(6): p. 1103-1118.
84. Cohen-Atiya, M., Vadgama, P., Mandler, D., *Preparation, characterization and applications of ultrathin cellulose acetate Langmuir–Blodgett films*. Soft Matter, 2007. **3**(8): p. 1053-1063.
85. Hittmeier, M., Sandell, L.S., Luner, P., *Monomolecular film properties of cellulose and amylose triacetates at the air-water interface*. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia, 2007. **36**(1): p. 267-278.
86. Yu, Z.-W., Jin, J., Cao, Y., *Characterization of the liquid-expanded to liquid-condensed phase transition of monolayers by means of compressibility*. Langmuir, 2002. **18**(11): p. 4530-4531.
87. Kasai, W., Kuga, S., Magoshi, J., Kondo, T., *Compression behavior of Langmuir-Blodgett monolayers of regioselectively substituted cellulose ethers with long alkyl side chains*. Langmuir, 2005. **21**(6): p. 2323-9.
88. Backus, E.H.G., Abrakhi, S., Peralta, S., Teyssié, D., Fichet, O., Cantin, S., *Sum-Frequency Generation Spectroscopy of Cinnamate Modified Cellulosic Polymer at the Air–Water Interface*. The Journal of Physical Chemistry B, 2012. **116**(20): p. 6041-6049.
89. Clifton, L.A., Johnson, C.L., Solovyova, A.S., Callow, P., Weiss, K.L., Ridley, H., Le Brun, A.P., Kinane, C.J., Webster, J.R.P., Holt, S.A., Lakey, J.H., *Low resolution structure and dynamics of a colicin-receptor complex determined by neutron scattering*. Journal of Biological Chemistry, 2012. **287**(1): p. 337-346.
90. Campbell, R.A., Saaka, Y., Shao, Y., Gerelli, Y., Cubitt, R., Nazaruk, E., Matyszewska, D., Lawrence, M.J. and i. science, *Structure of surfactant and phospholipid monolayers at the air/water interface modeled from neutron reflectivity data*. Journal of colloid interface science, 2018. **531**: p. 98-108.
91. Dreier, L.B., Bonn, M., Backus, E.H.G., *Hydration and Orientation of Carbonyl Groups in Oppositely Charged Lipid Monolayers on Water*. The Journal of Physical Chemistry B, 2019. **123**(5): p. 1085-1089.
92. Ohe, C., Kamijo, H., Arai, M., Adachi, M., Miyazawa, H., Itoh, K., Seki, T., *Sum Frequency Generation Spectroscopic Study on Photoinduced Isomerization of Poly (vinyl alcohol) Containing Azobenzene Side Chain at the Air– Water Interface*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(1): p. 172-181.
93. Yatawara, A.K., Tiruchinapally, G., Bordenyuk, A.N., Andreana, P.R., Benderskii, A.V., *Carbohydrate surface attachment characterized by sum frequency generation spectroscopy*. Langmuir, 2009. **25**(4): p. 1901-1904.
94. Vaillard, A.-S., El Haitami, A., Dreier, L.B., Backus, E.H.G., Cantin, S., *Confinement and Cross-Linking of 1, 2-Polybutadiene in Two Dimensions at the Air–Water Interface*. Langmuir, 2020. **36**(4): p. 862-871.
95. Kosaka, P.M., Kawano, Y., Salvadori, M.C., Petri, D.F.S., *Characterization of ultrathin films of cellulose esters*. Cellulose, 2005. **12**(4): p. 351-359.
96. Cassie, A.B.D., Baxter, S., *Wettability of porous surfaces*. Transactions of the Faraday society, 1944. **40**: p. 546-551.
97. Zhang, J., Huang, W., Han, Y., *A Composite Polymer Film with both Superhydrophobicity and Superoleophilicity*. Macromolecular Rapid Communications, 2006. **27**(10): p. 804-808.
98. Sovago, M., Vartiainen, E., Bonn, M., *Determining absolute molecular orientation at interfaces: a phase retrieval approach for sum frequency generation spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(15): p. 6100-6106.



## Résumé

Les films de Langmuir offrent la possibilité d'élaborer des surfaces de polymères chimiquement hétérogènes à l'organisation contrôlée. Dans ce cadre, les propriétés de mélange et la structure de films de Langmuir à base de polybutadiène (PB) et d'acétate de cellulose (CA) ont été caractérisées à l'interface eau-air par mesures thermodynamiques, observations en microscopie à l'angle de Brewster (BAM), spectroscopie par génération de fréquence somme (SFG) et réflectivité des neutrons. Des observations préliminaires par BAM des films mixtes CA/PB ont montré l'absence de séparation de phases latérale aux échelles considérées ( $> 1 \mu\text{m}$ ), quelles que soient la pression de surface et la composition du mélange. Les mesures de réflectivité des neutrons sur les films mixtes, en utilisant la méthode de variation de contraste, ont permis de mettre en lumière l'expulsion progressive du PB vers l'interface film-air au cours de la compression du film. Ainsi des monocouches mixtes homogènes à faible pression de surface évoluent en structures à deux couches interdiffusées à pression de surface plus élevée. Ces structures, régies principalement par la pression de surface, ont été attribuées au caractère prédominant hydrophobe du PB.

Dans un deuxième temps, la synthèse *in situ* de réseaux bidimensionnels de polymères a été réalisée dans un but à la fois fondamental de compréhension des modifications de structure engendrées par la réticulation des polymères et d'obtention de revêtements stables à la composition chimique ajustable. La formation, sous irradiation UV, d'un réseau de PB à l'interface eau-air a pu être mise en évidence par la contraction de la monocouche d'un facteur quatre, une diminution de la compressibilité 2D d'un facteur deux et la disparition des bandes caractéristiques de la vibration des liaisons vinyle. De plus, les mesures de réflectivité des neutrons ont montré que le film de PB s'épaissit significativement et présente une couche supérieure dense en PB trois fois plus épaisse qu'avant réticulation et une partie inférieure fortement hydratée. La réticulation du PB sous irradiation UV au sein des films mixtes CA/PB a ensuite été démontrée par SFG. De plus, en accord avec la contraction subie par l'ensemble des films lors de la réaction, leur épaisseur augmente significativement et ils s'enrichissent en PB au voisinage de l'interface film-air. Les matériaux ultrafins obtenus CA/PB réticulé s'apparentent à des réseaux semi-interpénétrés de polymères bidimensionnels. Ils sont homogènes latéralement sur des échelles supérieures au micron mais présentent cependant une inhomogénéité verticale attribuée au caractère hydrophobe du PB.

## Abstract

Langmuir films provide the opportunity to elaborate chemically heterogeneous polymer surfaces with controlled organization. In this framework, the mixing properties and the structure of Langmuir films based on polybutadiene (PB) and cellulose acetate (CA) were characterized at the air-water interface by thermodynamical measurements, Brewster angle microscopy (BAM) observations, sum frequency generation (SFG) spectroscopy and neutron reflectivity. With BAM observations, no lateral phase separation was identified at the studied scales ( $> 1 \mu\text{m}$ ) for CA/PB mixed films, whatever the surface pressure and the blend composition. However, neutron reflectivity measurements, using isotopic contrast variation method, revealed the progressive expulsion of PB towards the film-air interface during the film compression. Thus, at a low surface pressure, homogeneous mixed monolayers were identified but evolve into two interdiffused layers at higher surface pressures. These structures, mainly governed by the surface pressure, were attributed to the predominant hydrophobic character of PB.

Then, two-dimensional polymer networks were *in situ* synthesized in the aim of both fundamental comprehension of how polymer cross-linking affects the final structure and achievement of stable coatings with an adjustable chemical composition. Thus, the UV-induced PB network formed at the air-water interface showed firstly, a monolayer contraction by a factor of four and a decrease in 2D compressibility by a factor of two. Secondly, the reaction has been proven by SFG with the disappearance of the characteristic bands of the vinyl groups. In addition, neutron reflectivity measurements showed that the PB film thickens significantly and exhibits a dense PB upper layer, three times thicker than before cross-linking with a highly hydrated lower part. Then, the PB cross-linking under UV irradiation within mixed CA/PB films was demonstrated by SFG. Moreover, in agreement with the monolayer contraction undergone by all of the films during the reaction, their thickness increases significantly and they are getting richer in PB near the film-air interface. Thus, the resulting CA/cross-linked PB ultrathin materials are like 2D semi-interpenetrating polymer networks. They are laterally homogeneous on scales greater than the micron but exhibit a vertical inhomogeneity attributed to the hydrophobic character of PB.