

Liaison Organique-Métal

Pourquoi ?..

Comment ?..

INTRODUCTION

La protection de surfaces métalliques contre la corrosion, la lubrification entre pièces métalliques en contact tribologique, la bio-compatibilité de métaux non nobles à des fins médicales, le collage entre surfaces métalliques, voici, pour ne citer que les plus importants, les débouchés multiples auxquels ont conduit depuis plusieurs années maintenant, les recherches développées dans le domaine de la science des surfaces et, plus particulièrement, les études menées sur la compréhension des interactions molécules organiques et surfaces métalliques.

Les travaux effectués au Laboratoire de Chimie des Surfaces et des Interfaces s'inscrivent dans cette thématique. Une large part de ces recherches concerne l'étude du greffage de polymère électro-initié sur des surfaces minérales (conductrices et semi-conductrices), par réaction d'électropolymérisation de monomères vinyliques en milieu organique contrôlé [1]. Par cette méthode, on parvient à faire pousser des « cheveux » de polymères sur les métaux, rigidement attachés par des *liaisons chimiques d'interface*.

Une part importante de mon activité de recherche s'est focalisée sur l'élucidation des mécanismes réactionnels conduisant au greffage de films de polymère sur un substrat métallique. Ce sujet a été l'objet de polémiques et reste débattu [2-6], même si des avancées significatives ont été réalisées en ce domaine. Une difficulté majeure à laquelle nous sommes confrontés pour progresser dans la compréhension des mécanismes réactionnels est que le greffage observé en final n'est qu'une preuve indirecte du mécanisme que nous proposons. Ce modèle repose sur l'existence d'un intermédiaire réactionnel chargé négativement ou positivement, chimisorbé sur une surface polarisée, dont la durée de vie doit être non nulle. Divers modèles quantiques de l'intermédiaire réactionnel qui est supposé en résulter ont été étudiés et permettent d'aboutir à la conclusion que celui-ci doit effectivement exister, c'est-à-dire avoir une durée de séjour sur la surface éventuellement supérieure au temps nécessaire à ce qu'il se couple avec un monomère frais, et puisse ainsi relaxer en faisant croître une chaîne de polymère greffée [7, 8]. Pour étayer ce modèle, une série d'expériences ont été menées alliant mesures électrochimiques *in situ* couplées à une balance à quartz, électrode tournante et analyses en solution. De ce « triptyque » expérimental détaillé dans la première partie de ce manuscrit, il ressort clairement que le film pousse bien à partir de la surface, et qu'il ne résulte pas de la précipitation d'une « glue » formée en solution au moment de la synthèse [9-11].

Comprendre les mécanismes interfaciaux, c'est aussi être capable de caractériser, quasi à l'échelle moléculaire, les antagonistes réactionnels. C'est pourquoi différents travaux couplant réacteurs UHV et analyses de surfaces [12-14], microscopies en champ proche [15-17] ont été développés ou sont en cours de développement. Nous aborderons ces aspects dans la deuxième partie du rapport.

D'une façon plus générale, comprendre au niveau moléculaire les interactions molécules organiques sur solide, est un sujet majeur, au cœur d'enjeux technologiques à haute valeur ajoutée. Un exemple éclatant de l'apport de la recherche fondamentale sur les interactions phase organique/substrat métallique à la résolution de problèmes technologiques est aussi illustré dans la deuxième partie de ce manuscrit au travers de la problématique posée par la société Rhône-Poulenc (encrassement des réacteurs de fusion du polyamide-6,6). Ainsi, grâce à une compréhension fine des phénomènes mis en jeu (qui a nécessité des développements tant instrumentaux que conceptuels), il a été possible d'apporter une solution industrielle au problème posé [18, 19].

L'intérêt majeur du procédé d'électrogreffage est de résoudre le problème récurrent des interfaces « organique/métal ». L'électrogreffage garantit, en effet, une interface métal/polymère robuste, et offre une capacité de fonctionnalisation « à façon » du film de polymère greffé, servant en quelque sorte de « velcro® moléculaire » multi-usages, ouvrant ainsi la porte à des transferts technologiques variés [20-28]. Ces résultats sont le fruit de la réunion des compétences du chimiste de synthèse et du surfaciste et répondent à une demande technologique croissante : *des surfaces aux propriétés pilotables*. L'émergence de cette demande nous a, par ailleurs, conduit à développer d'autres procédés de fonctionnalisation de surfaces, pouvant constituer des alternatives ou des améliorations de l'électrogreffage en fonction des contraintes de marché (greffage de polymère par voie chimique, greffage électrochimique d'initiateurs dormants,...) et à transposer notre procédé sur d'autres substrats (semi-conducteurs). Ce dernier aspect sera abordé dans la troisième partie du manuscrit que nous concluons par les perspectives que cette thématique de recherche ouvre.

BIBLIOGRAPHIE

- [1]: C. Bureau, J. Delhalle, *J. Surf. Anal.*, **6**, 171 (1999)
- [2]: J. Tanguy, G. Deniau, G. Zalcer, G. Lécayon, *J. Electroanal. Chem.*, **417**, 175 (1996)
- [3]: J. Tanguy, *Proceedings of the Second International Conference on Polymer Surfaces and Interfaces : from Model to Real Systems*, J. J. Pireaux, J. Delhalle and P. Rudolf (Eds.), Presses Universitaires de Namur, Namur, Belgique, p. 439 (1998)
- [4]: C. Bureau, G. Deniau, P. Viel, G. Lécayon, *Macromol.*, **30**, 333 (1997)
- [5]: M. Mertens, R. Jérôme, L. Martinot, *Adv. Mater.*, **7**, 807 (1995)
- [6]: M. Mertens, C. Calberg, L. Martinot, R. Jérôme, *Macromolecules*, **29**, 4910 (1996)
- [7]: S. Kranias, *Thèse de doctorat*, Paris VI (2000)
- [8]: C. Bureau, S. Kranias, X. Crispin, J.-L. Bredas, *Quantum Systems in Chemistry and Physics, Vol. II: Advanced Problems and Complex Systems*, Kluwer Academic Publishers, p. 169 (2000)
- [9]: J. Charlier, C. Bureau, G. Lécayon, *J. Electroanal. Chem.*, **465**, 200 (1999)
- [10]: P. Viel, C. Bureau, G. Deniau, G. Zalcer, G. Lécayon, *J. Electroanal. Chem.*, **470**, 14 (1999)
- [11]: G. Deniau, P. Viel, C. Bureau, G. Zalcer, P. Lixon, S. Palacin, *J. Electroanal. Chem.*, **505**, 33 (2001)
- [12]: J. Charlier, G. Lécayon, DSM/DRECAM/SRSIM, *Rapports confidentiels R.P/CEA*, 1991, 1992, 1993
- [13]: J. Charlier, G. Lécayon, DSM/DRECAM/SRSIM, *Rapport confidentiel Avenant au Contrat RP/CEA/DTA-CEREM/A₂I*, 1996
- [14]: J. Charlier, V. Detalle, F. Valin, C. Bureau, G. Lécayon, *J. Vac. Sc. Technol. A*, **15**, 353 (1997)
- [15]: J. Charlier, V. Detalle, C. Bureau, F. Valin, G. Lécayon, *J. Adh.*, **327**, 1 (1997)
- [16]: J. Charlier, V. Detalle, C. Bureau, G. Lécayon, D. Dhaler, *Le Vide : Sciences, Techniques et Applications*, **277**, 62 (1995)
- [17]: J.S.Chen, J.Cousty, J.Charlier, G.Lécayon, *Langmuir*, **12**, 3252 (1996)
- [18]: J. Charlier, J. Cousty, Z.X. Xie, C. Vasset-Le Poulenec, C. Bureau, *Surf. Interface Anal.*, **30**, 283 (2000)
- [19]: Z.X. Xie, J. Charlier, J. Cousty, *Surf. Sc.*, **448**, 201 (2000)
- [20]: C. Bureau, J. Charlier, Brevet FR02.10565, 26/08/2002
- [21]: C. Bureau, B. Mouanda, S. Ameer, J. Charlier, S. Palacin, Brevet FR02.08381, 04/07/2002 (+ 4 brevets d'extension pris par les sociétés Tronic's/Alchimer : FR02.10566, 26/08/2002 ; FR02.10567, 26/08/2002 ; FR02.10569, 26/08/2002, FR.02.10571, 26/08/2002)
- [22]: C. Bureau, S. Palacin , J.P. Bourgoïn , S. Ameer , J. Charlier, Brevet FR01.0288, 02/03/2001
- [23]: A. Le Moel, N. Betz, C. Bureau, G. Deniau, C. Baquey, G. Deleris, W. Haberbosch, FR2785812, 19/05/20001
- [24]: C. Bureau, E. Levy, P. Viel, FR01.11164, 28/08/2001
- [25]: F. Breniaux, C. Bureau, P. Chaton, S. Genin, FR01. 13432, 18/10/2001
- [26]: C. Bureau, G. Deniau, S. Palacin, FR02. 10568, 26/08/2001
- [27]: C. Bureau, G. Deniau, J. Gonzales, S. Palacin, FR02. 03796, 26/03/2002
- [28]: C. Bureau, P. Viel, F. Le Derf, F. Descours, FR2813208, 01/03/2002

Chapitre 1

Electropolymérisation et greffage de polymères : un état des lieux sur les mécanismes

1. Association « Polymère–Métal » : l'enjeu

L'étude du greffage de polymères sur métaux est un thème de recherche susceptible d'une valorisation industrielle prometteuse. Il est au cœur de la fonctionnalisation chimique des surfaces. En effet, les combinaisons appropriées des métaux et des polymères organiques jouent un rôle de plus en plus important dans les technologies modernes : les opérations de collage structural mettent souvent en jeu surface métallique et film de polymère [1], la protection des surfaces métalliques contre la corrosion implique souvent également la réalisation de revêtements constitués par des polymères (vernis, peinture,...) [2, 3]. Dans tous les cas, se pose le problème de la stabilité du couple polymère-métal ainsi créé. D'une façon générale, seules les interactions « permanentes » polymère-métal sont capables de retarder le décollement lorsque l'environnement contient des espèces très agressives (ions, oxygène, eau) enclines à l'attaque chimique et électrochimique [4-8] et, aussi longtemps que l'enduit adhère fortement à son substrat, le métal est efficacement protégé contre tous les procédés de corrosion. Mais, à l'inverse, n'importe quel défaut ou discontinuité dans l'enduit ouvre la porte aux processus électrolytiques de corrosion susceptibles de dégrader cette interface [9-11]. Il faut toutefois rappeler que même si la corrosion des substrats métalliques joue un rôle important dans le processus de décollement, celui-ci est essentiellement initié du fait des faibles interactions polymère-métal [11, 12].

Depuis plusieurs décennies déjà, les modifications chimiques des surfaces métalliques ont été largement étudiées [13-18]. Il est bien connu, par exemple, que la surface des métaux peut être pré-traitée par gravure à l'acide chromique, permettant ainsi d'éliminer les couches d'oxyde existantes et d'en générer de nouvelles qui présentent des microstructures bien définies servant de sites privilégiés pour l'ancrage mécanique de revêtements organiques. Ces surfaces modifiées favorisent non seulement la physisorption mais également la chimisorption de molécules ou de polymères porteurs de groupements polaires, capables d'interagir avec les groupes hydroxyles présents à la surface du matériau traité. La présence de ces groupements hydroxyles a été largement exploitée en vue « d'accrocher » des agents chimiques de couplage qui sont le plus souvent des molécules multi-fonctionnelles de faible poids moléculaire (les organosilanes, par exemple). Il se développe alors un lien covalent à l'interface, renforçant la résistance du matériau vis-à-vis des agents extérieurs [11, 19]. Il est cependant délicat de produire une monocouche parfaite de l'agent de couplage sur la surface du substrat. Le plus souvent, le dépôt obtenu par trempage est constitué de plusieurs couches physisorbées. Ces couches se caractérisent généralement par une faible cohésion qui fragilise l'assemblage, et c'est dans cette région que, souvent, se localise la rupture [20-22].

En résumé, dans la pratique, il est difficile de coller des surfaces métalliques propres, de réaliser une lubrification au-delà de quelques milliers de cycles de frottement en tribologie ou encore de fixer des molécules organiques sur des pièces métalliques sans traitement d'oxydation préalable. Le greffage des polymères électro-initiés permet de résoudre le problème récurrent des interfaces « organique/métal », et aboutit à la fabrication d'un revêtement chimisorbé sur la surface. Il peut ainsi constituer soit un revêtement protecteur intrinsèque disponible en une seule étape (fig.1.1a), soit une interface stable en conditions de frottements (fig.1.1b), soit un « velcro® moléculaire » multi-usages sur lequel il est alors possible d'effectuer des post-fonctionnalisations par les voies de la chimie organique « classique » (fig.1.1c, 1.1d).

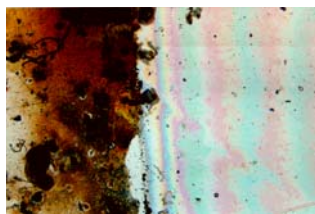


Figure 1.1a: *Vue de dessus d'une lame d'acier partiellement recouverte d'un film de PMAN, après un séjour d'un mois en eau salée.*

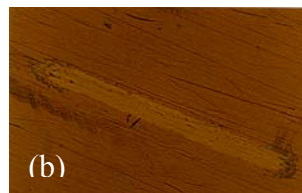


Figure 1.2b: *(a) Film d'un lubrifiant classique, dégradé après quelques cycles de frottements ; (b) Film de polymère lubrifié, plus résistant au frottement.*

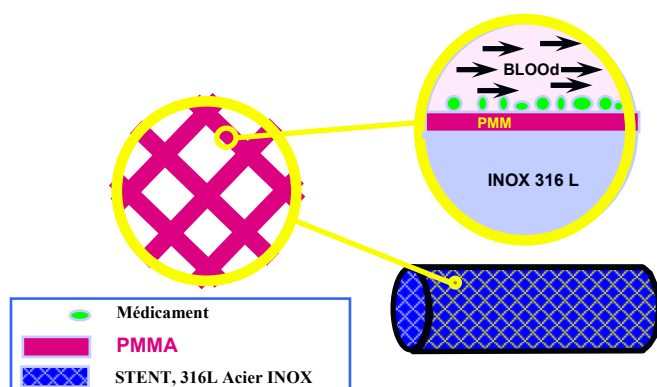


Figure 1.1c: *Recouvrement d'un stent par un film de PMMA, sur lequel on vient greffer des molécules de médicaments anti-rejet.*

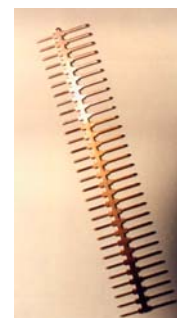
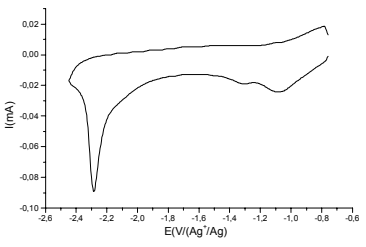
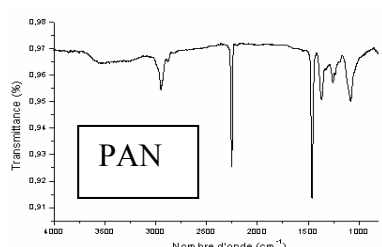
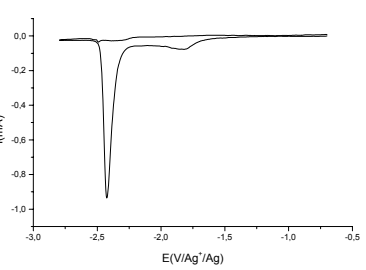
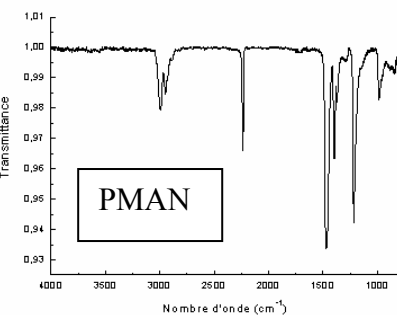
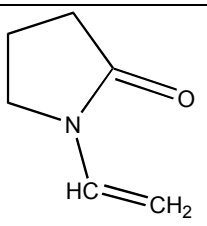
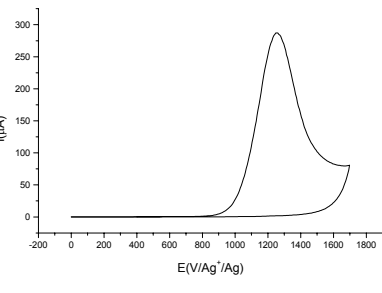
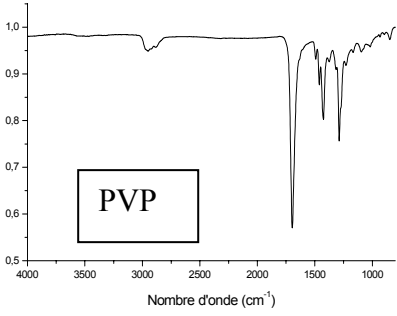
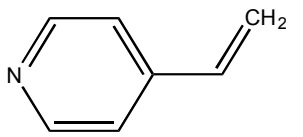
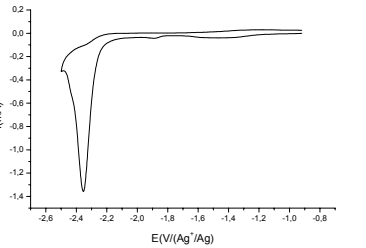
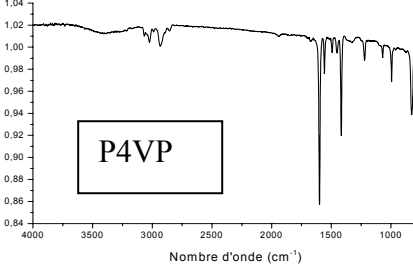
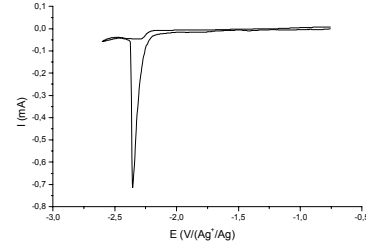
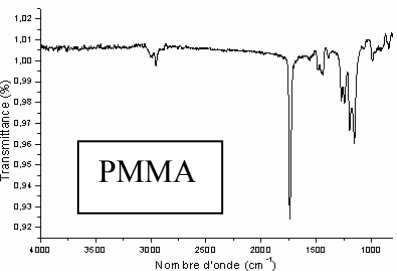


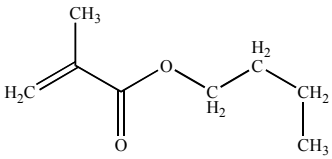
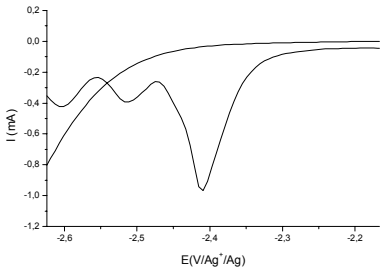
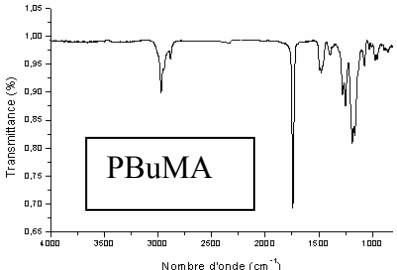
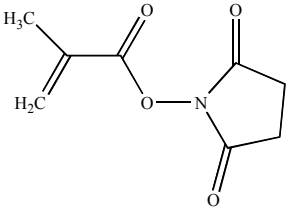
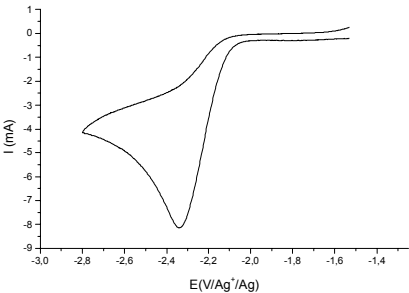
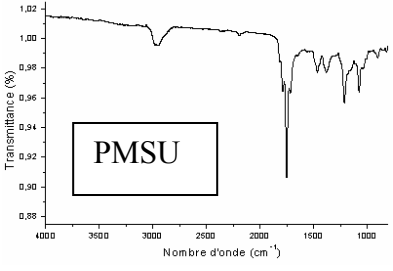
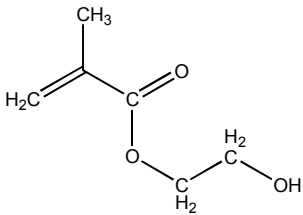
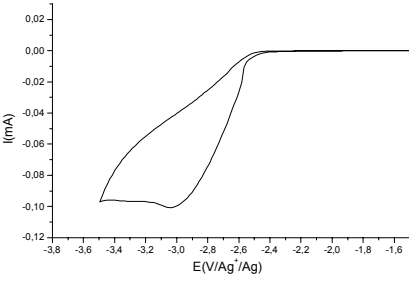
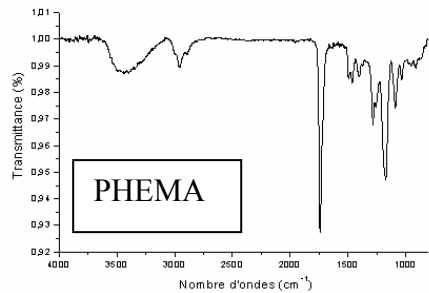
Figure 1.1d: *Peigne pour des connexions bas-niveau recouvert d'un film de PAN, traité thermiquement (graphitisation) pour le rendre conducteur.*

2. Mécanisme du greffage : un sujet débattu

L'électropolymérisation de monomères vinyliques (tableau 1.1) en milieu organique contrôlé produit en général deux types de polymères : un polymère non greffé, pouvant être épais et que l'on récupère aisément par simple rinçage avec un solvant approprié et un polymère greffé chimiquement sur la surface, dont l'épaisseur dépasse rarement quelques dizaines de nm et de structure identique au polymère non greffé [23-29]. Il est à noter que ce polymère greffé ne peut être éliminé même par rinçage sous ultra-sons dans un très bon solvant du polymère.

Tableau 1.1 : Liste (non exhaustive) des monomères électropolymérisables, couramment utilisés au laboratoire

Structure du monomère	Voltamogrammes pour des conc. élevées en monomère (vitesse de balayage: 20 mVs ⁻¹)	Spectres IRRAS du polymère électro-initié sur substrats métalliques
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{CN}$ Acrylonitrile (AN)		
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CN}$ Méthacrylonitrile (MAN)		
 N-vinylpyrrolidone (NVP)		
 4-vinylpyridine (4-VP)		
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ Méthacrylate de méthyl (MMA)		

 Butylméthacrylate (BuMA)		 PBuMA
 Méthacryloyl-succinimide (MSU)		 PMSU
 Hydroxyéthylméthacrylate (HEMA)		 PHEMA

Bien que les deux types de polymères soient parfaitement séparables et identifiables en fin de synthèse [30-35] et qu'un mécanisme détaillé ait été établi dès 1992 [36] pour le polymère formé en solution, la réaction de greffage elle-même et ses mécanismes réactionnels intimes restent un sujet de controverse. Nous avons donc porté nos efforts sur ce point afin de proposer un mécanisme permettant de rendre compte du polymère greffé qui est observé en fin d'électro-synthèse et qui soit compatible avec le mécanisme de production du polymère en solution.

Pour le polymère en solution, le mécanisme proposé dans la littérature [36] est le suivant : dans un premier temps, le monomère reçoit un électron de l'électrode et forme un radical anion (fig. 1.2a) ; puis il se produit une dimérisation RRC (Radical-Radical Coupling) faisant intervenir deux radicaux anions et conduisant à un di-anion en solution (fig. 1.2b) ; ce dernier est alors à même d'initier par ses deux extrémités une réaction de propagation de polymérisation au sein de la solution (fig. 1.2c).

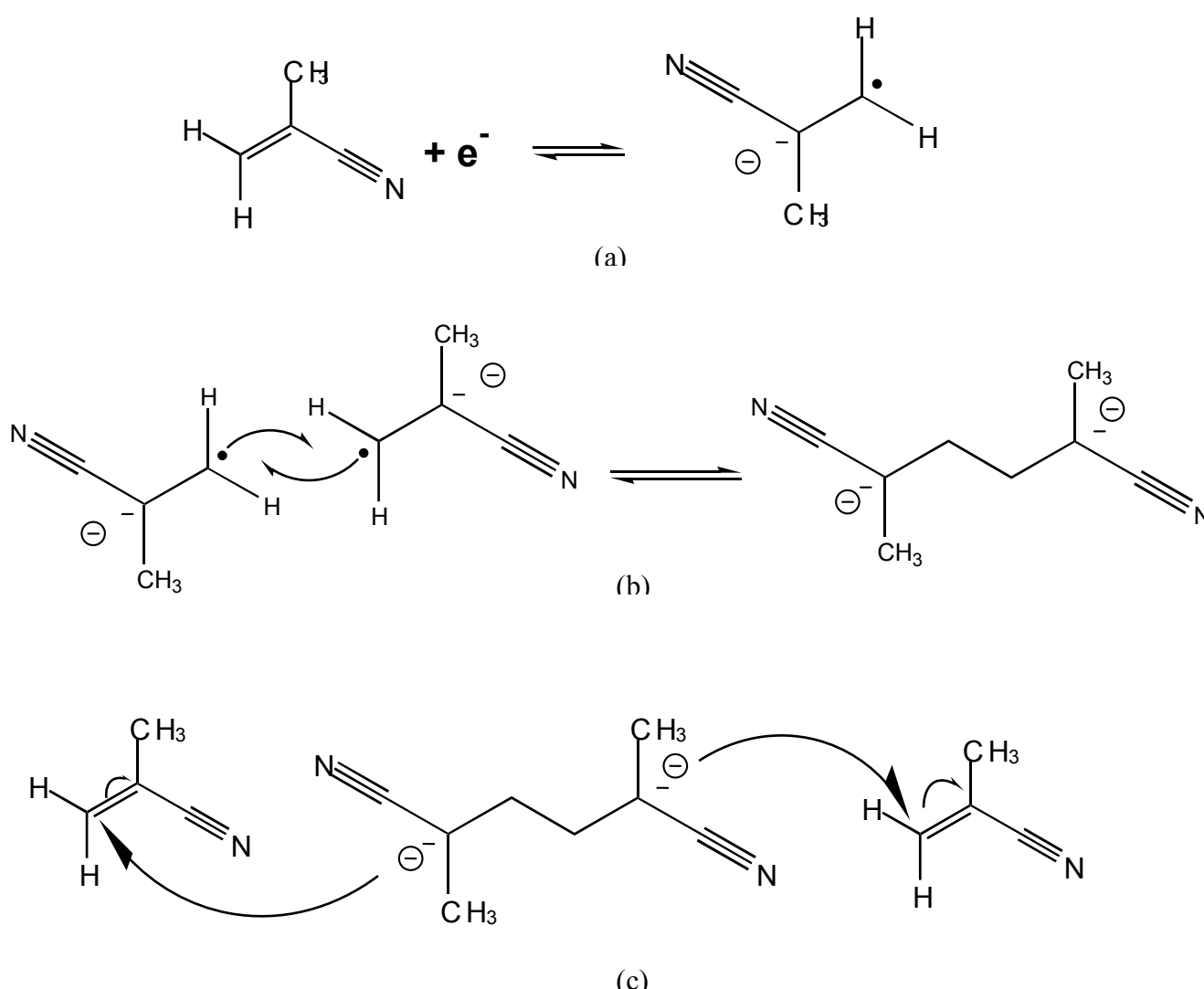


Figure 1.2: Réaction de polymérisation du méthacrylonitrile en solution. (a) Réduction du monomère ; (b) Dimérisation radicalaire (RRC) ; (c) Propagation

Deux grandes hypothèses se dégagent pour rendre compte du greffage du film électro-initié. Ces mécanismes voient s'affronter deux conceptions radicalement différentes :

- (i) le polymère greffé vient de la solution : il est formé en solution et précipite sur la surface lorsqu'il atteint une concentration critique. Il ne s'agit alors ni plus ni moins que d'une peinture. Si l'essentiel de ce mécanisme est plausible, il lui reste à expliquer comment sont formées les liaisons d'interface.
- (ii) le polymère greffé vient de la surface : il est initié à partir de la surface grâce au transfert de charge électrochimique sur un premier monomère venu s'adsorber puis se réduire ou s'oxyder à l'électrode et croît à partir de celle-ci. La gageure de ce mécanisme est de proposer un schéma réactionnel d'une électrochimie de surface, tout en apportant les arguments permettant des vérifications expérimentales directes.

Selon la proposition de Tanguy *et al.* [37, 38], tous les radicaux anions formés par le transfert de charge ne dimériseraient pas entre eux mais pourraient également réagir avec un monomère neutre (Radical Substrate Coupling, RSC, fig. 1.3a). Ainsi, l'étape de dimérisation mènerait à la formation d'un radical-anion en solution, lequel subirait une réaction de propagation par l'extrémité anionique (fig. 1.3b). Quant à l'autre extrémité, neutre mais pourtant radicalaire, elle réagirait avec les atomes de la surface pour établir la liaison d'interface (fig. 1.3c). Tanguy *et al.* sont arrivés à cette conclusion à partir d'expériences *in situ* couplant électrochimie et balance à quartz. Nous verrons ultérieurement où le bât blesse dans ces expériences.

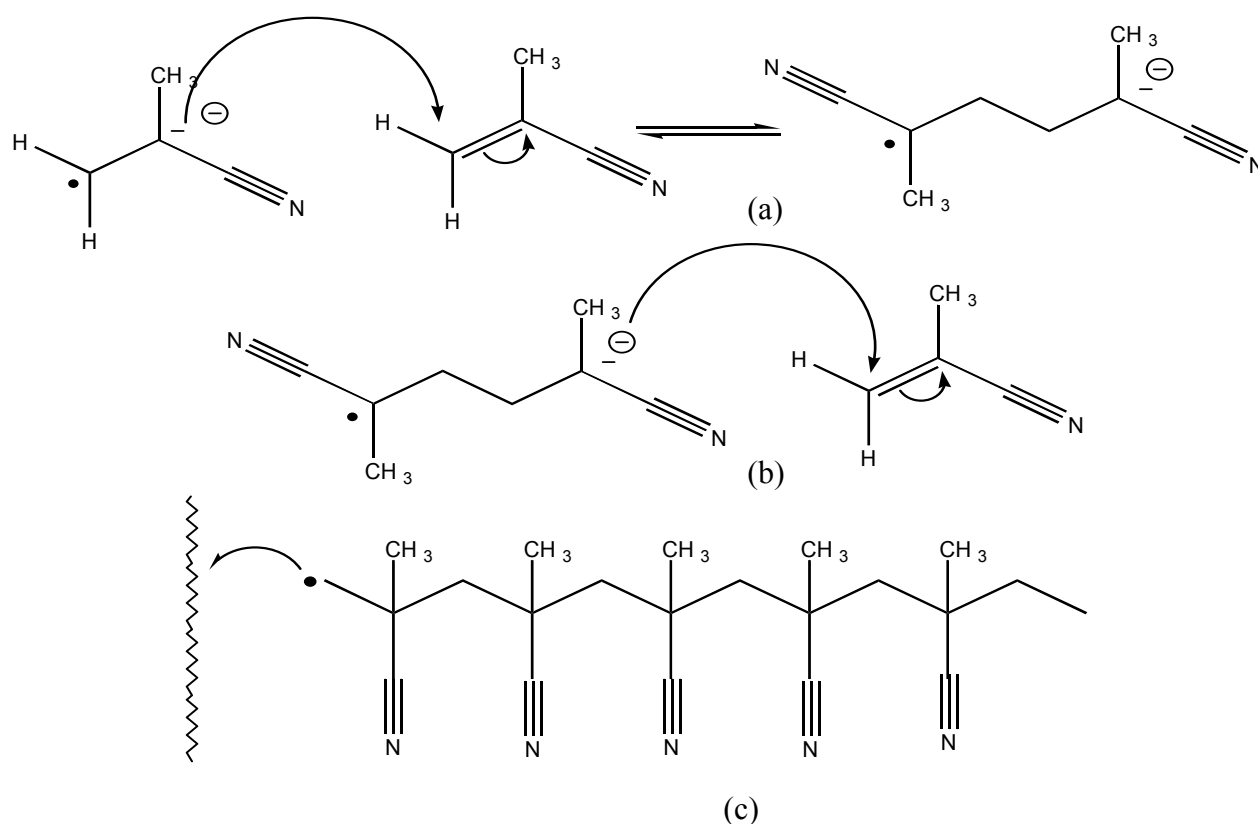


Figure 1.3: Réaction de polymérisation du méthacrylonitrile en solution suivant le modèle RSC. (a) Dimérisation radical-substrat (RSC) ; (b) Propagation anionique ; (c) Précipitation et greffage du polymère.

La seconde hypothèse diffère de la première par le fait qu'elle considère que le monomère est déjà adsorbé sur la surface de l'électrode avant même l'application d'un quelconque potentiel au circuit d'électrolyse. Ce mécanisme diffère fondamentalement du précédent par l'étape initiale de la réduction ou de l'oxydation du monomère ; à savoir, que la molécule pour être réduite ou oxydée électrochimiquement doit être à « distance orbitale » de la surface, i.e être chimisorbée (fig. 1.4a). Le produit de la réaction est alors un état intermédiaire anionique ou cationique de durée de vie finie. La bifurcation pouvant donner lieu aux deux polymères apparaît alors naturellement : si l'addition sur un deuxième monomère peut se faire dans des temps inférieurs à cette durée de vie, alors on assiste au début de la propagation du film greffé (fig. 1.4b) ; si par contre, la durée de vie est faible devant les temps caractéristiques des réactions d'addition, l'intermédiaire désorbe, dimérise, puis polymérise en solution (fig. 1.4b').

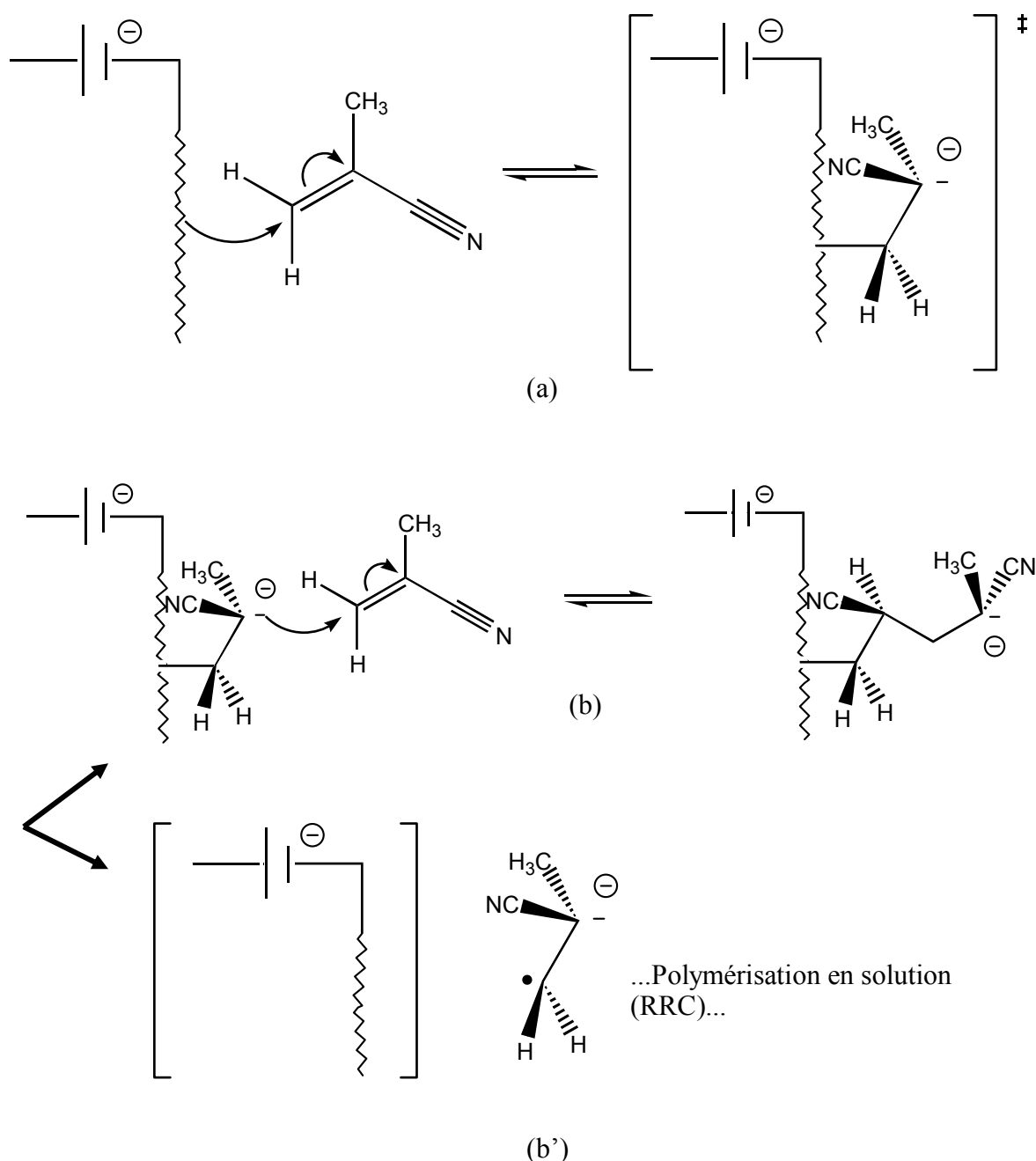


Figure 1.4: Réaction de polymérisation du méthacrylonitrile à l'électrode. (a) réduction du monomère ; (b) polymérisation initiée depuis la surface ; (b') départ du monomère réduit en solution...

3. Faits expérimentaux marquants

3.1 Structure du polymère greffé

La spectroscopie infra-rouge en mode réflexion-absorption (IRRAS) permet de sonder la structure moléculaire du film organique que l'on retrouve, en fin de synthèse, greffé sur l'électrode de travail. On peut voir sur la figure 1.5, le spectre IRRAS obtenu pour un film greffé de PMAN synthétisé par voie électrochimique comparée à celle du polymère commercial déposé au trempé sur un substrat métallique. Les deux structures observées ne présentent pas de différences notables, autrement dit, le film électro-initié ne renferme pas de défaut structurel majeur.

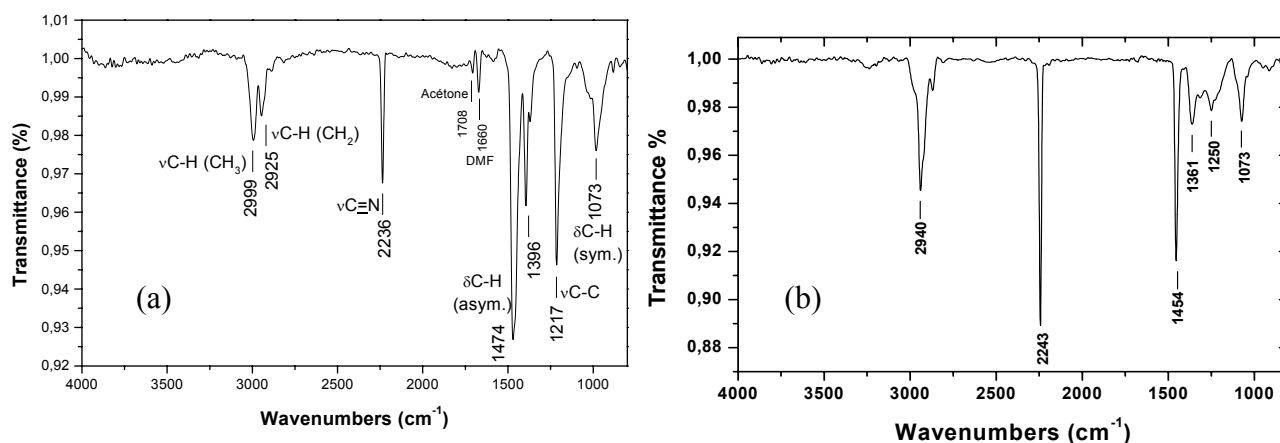


Figure 1.5: Spectres IRRAS d'un film de PMAN : (a) synthétisé par voie électrochimique ; (b) PMAN commercial.

3.2 Mise en évidence de la liaison d'interface

Etant donnée la faible profondeur d'analyse (quelques nanomètres d'épaisseur) de la spectroscopie photoélectronique X (XPS), il est possible de sonder l'interface métal/polymère dès lors que le film est suffisamment fin. Deniau *et al.*[30] ont suivi, par XPS, les transformations chimiques (i) d'une surface de nickel « nue » n'ayant vu que l'atmosphère, où on note la présence de contaminants (fig. 1.6a), (ii) d'une surface de Ni recouverte d'un film électro-initié de PMAN dont l'épaisseur (50 nm, mesurée au profilomètre) est trop élevée pour que l'interface soit visible (fig. 1.6b) ; les deux raies obtenues par décomposition du spectre expérimental du niveau de cœur 1s du carbone (C1s) correspondent aux groupements CH₃ et CH₂ (285.7 eV), et C-CN et CN (287.1 eV) du polymère ; (iii) d'une surface de Ni recouverte d'un film électro-initié de PMAN extrêmement fin (épaisseur de 2 nm mesurée par ellipsométrie) (fig. 1.6c) ; le spectre C1s présente des épaulements à basse et haute énergies de liaison, et la décomposition spectrale effectuée suggère que les raies haute énergie sont dues aux contaminants hydrocarbonés, tandis que la composante basse énergie (283.8 eV) correspondrait aux liaisons C/métal à l'interface. Cette valeur est très proche de la valeur calculée théoriquement, sur base du théorème de Koopmans (283,6 eV [34]).

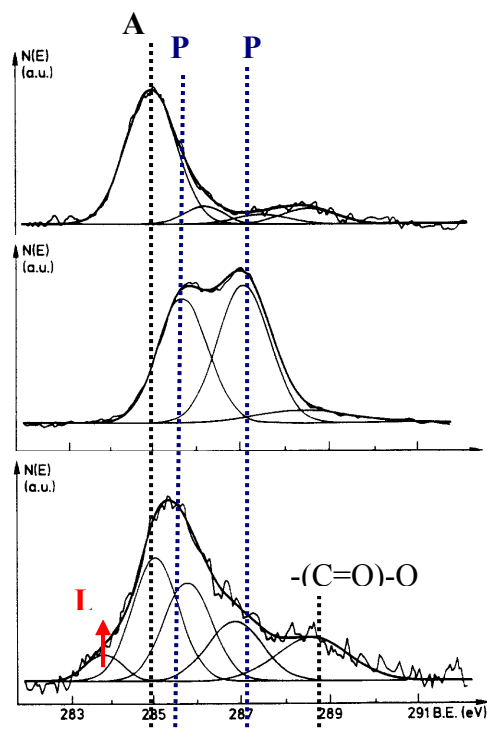


Figure 1.6: Spectres XPS du niveau de cœur $C1s$ d'une surface de Ni en contact (a) avec l'atmosphère ; (b) avec un film greffé de PMAN de 50 nm d'épaisseur ; (c) avec un film greffé de PMAN de 2 nm d'épaisseur ;

A : contaminants atmosphériques ; P : Polyméthacrylonitrile, L : liaison métal/C.

3.3 Approche électrochimique

3.3.1 Brefs rappels préliminaires

La voltamétrie constitue un outil d'analyse puissant qui fournit, dans certaines conditions, des informations précieuses sur les mécanismes moléculaires qui se produisent au sein d'un système. La méthode potentiodynamique utilisée au laboratoire consiste à faire varier linéairement au cours du temps la différence de potentiel (ddp) appliquée E , imposée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (en V par rapport à l'électrode d'argent: $V/(Ag^+/Ag)$) pour collecter un courant i (en A), (ou une densité surfacique de courant j (en A/cm^2)) qui traverse le système électrochimique. On trace ainsi des courbes voltampérométriques $i = f(E)$ (ou $j = f(E)$). Un exemple de courbe est donné sur la figure 1.7, pour une solution de butylméthacrylate (BuMA) $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ dans la diméthylformamide (DMF), et pour un éventail de vitesses de balayage allant de 20 mV.s^{-1} à 2 V.s^{-1} .

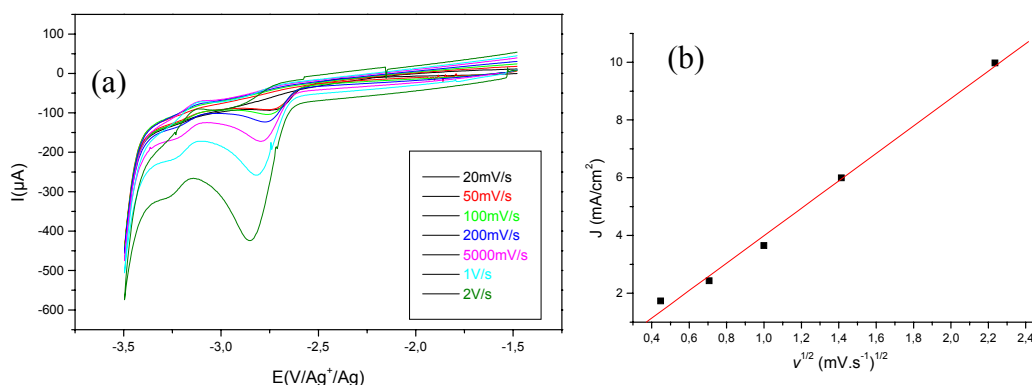


Figure 1.7 : (a) Courbes voltampérométriques obtenues pour une concentration en butylméthacrylate de $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ dans la DMF, pour des vitesses de balayages du potentiel allant de 20 mV.s^{-1} à 2 V.s^{-1}
(b) Evolution la densité de courant du pic de diffusion en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

L'enregistrement de telles courbes donne accès au comportement électrochimique des molécules électroactives, qui sont ainsi sondées *in situ*, c'est-à-dire au sein même du milieu réactionnel où elles évoluent. En effet, la densité surfacique de courant mesurée expérimentalement reflète la quantité d'électrons q qui sont échangés aux électrodes, entre le métal et les substances électroactives, au cours du temps:

$$i = \frac{dq}{dt} \quad (1)$$

A partir de cette relation (1), on est capable de suivre la cinétique de processus réactionnels à l'échelle moléculaire, et d'obtenir des informations sur certains de ces mécanismes. Toutefois, comme le courant mesuré est une « moyenne » sur toute une multitude de réactions, et comme, en plus, le transfert électronique est souvent couplé à des processus autres que diffusionnels, il est délicat de mettre en évidence un seul phénomène.

A l'échelle moléculaire, lors d'un balayage du potentiel E , il arrive un moment où une valeur seuil est atteinte qui déclenche une réaction de transfert électronique. Il s'établit quasi-instantanément un gradient de concentration en monomères — suite à la réduction ou à l'oxydation de ces derniers — qui réapprovisionne l'interface en espèces électroactives. Cela se traduit par une augmentation du courant mesuré, suivie d'une diminution due à une alimentation en monomère insuffisante pour suivre le régime d'oxydo-réduction. On se retrouve alors en présence d'un pic de diffusion, tel que celui qui apparaît sur les voltamogrammes de la figure 1.7a. Dans ce cas, le transfert de charge est suffisamment rapide pour que l'étape de diffusion soit l'étape limitante. Suivant la relation définie par Bard [39], l'intensité d'un tel pic, dit pic de diffusion, varie en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage en potentiel $v^{1/2}$ (fig. 1.7b):

$$I_{pic} = kn(\alpha n_a)^{1/2} AD^{1/2} \nu^{1/2} C \quad (2)$$

avec: k : constante égale à $2,99 \times 10^5$ (à 298K),
 n : nombre d'électron par molécule réduite ou oxydée,
 n_a : nombre d'électron mis en jeu au cours du transfert,
 α : coefficient de transfert,
 A : aire de l'électrode (cm^2)
 D : coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
 ν : vitesse de balayage ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$),
 C : concentration en monomères ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

Dans le cas où interviennent des phénomènes d'adsorption forte des réactifs ou des produits de réaction du processus électrochimique à la surface de l'électrode, le voltamogramme peut présenter un pic supplémentaire suivant ou précédent le pic de diffusion. Wopschall et Shain [40] ont ainsi été les premiers à proposer qu'on puisse mettre en évidence un phénomène d'adsorption, lequel induit une passivation temporaire de l'électrode, et qui se manifeste par un pré-pic d'adsorption, antérieur au pic de diffusion. Une caractéristique de ces pré-pics d'adsorption est que leur intensité I présente une variation linéaire en fonction de ν , et non plus en racine carrée de ν . Laviron [41] a établi la relation donnant le courant de pic, dans le cas d'une espèce électroactive suivant une réaction irréversible:

$$I_{pic} = k \frac{n \alpha n_a F^2 A \Gamma_0}{2.718 RT} \quad (3)$$

avec: k : constante égale à $2,99 \times 10^5$ (à 298K),
 n : nombre d'électron par molécule réduite ou oxydée,
 α : coefficient de transfert,
 n_a : nombre d'électron mis en jeu au cours du transfert,
 A : aire de l'électrode (cm^2)
 ν : vitesse de balayage ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$)
 Γ_0 : concentration superficielle initiale de l'espèce adsorbée

Ainsi, le suivi de la variation du courant de pic en fonction de la vitesse de balayage devrait être un argument suffisant pour distinguer les différents cas de figure (diffusion ou adsorption). De plus, le courant mesuré est proportionnel à la concentration en monomère: pour la diffusion pure il s'agit de la concentration en solution, alors que pour l'adsorption c'est la concentration surfacique qui compte réellement.

Enfin, les travaux de Wopschall et Shain [40] montrent que les phénomènes d'adsorption couplés au transfert de charge peuvent donner lieu à l'apparition de pré- ou de post-pics caractérisant la nature des espèces adsorbées. Le potentiel standard E° d'un couple redox est relié à la variation ΔG° d'enthalpie libre de la réaction de transfert de charge

(Ox + $ne^- \rightarrow$ Red) par la relation:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (4)$$

Pour une réduction, $\Delta G^\circ > 0$ ($E^\circ < 0$), si bien que le potentiel chimique de Ox est plus bas que celui de Red (Ox est « plus stable » que Red). Si l'espèce Ox est adsorbée, la réaction:

$Ox_{ads} + ne^- \rightarrow Red$, est à considérer en plus de la réaction où Ox et Red sont tous deux en solution. Ox étant stabilisé du fait de son adsorption, ΔG° augmente, de même que la valeur absolue de E° . E° devenant plus négatif, l'adsorption du réactif doit donc donner lieu à l'apparition d'un post-pic, dit « post-pic d'adsorption ». Le même raisonnement considérant l'adsorption de Red montrerait que l'adsorption du produit de la réaction de transfert donne lieu à un pré-pic (d'adsorption). Ces raisonnements sont transposables à une réaction d'oxydation, et donnent les mêmes conclusions. Or, très tôt, il a été observé que la réduction de l'acrylonitrile [42, 43] et du méthacrylonitrile [24, 25, 44] donnent lieu à des voltamogrammes à deux pics, (fig. 1.8). Plus exactement, à concentration élevée, un second pic apparaît, en plus de celui existant à basse concentration. Pour l'acrylonitrile comme pour le méthacrylonitrile, ce pic apparaît à un potentiel moins cathodique que le pic de diffusion: il a donc été naturellement nommé « pré-pic ».

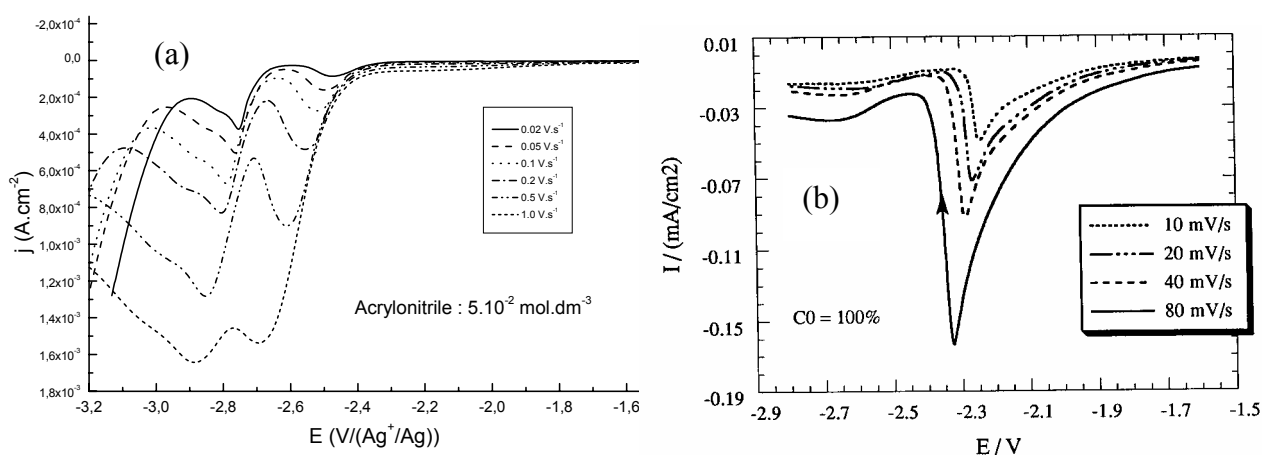


Figure 1.8: Voltamogrammes expérimentaux obtenus pour l'électroréduction de (a) l'acrylonitrile ($5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$) dans l'acétonitrile, pour des vitesses de balayages allant de 0.02 à 1.0 V.s^{-1} ; (b) du méthacrylonitrile pur, pour des vitesses de balayage allant de 0.01 à $0,08 \text{ V.s}^{-1}$.

Suivant les travaux de Wopschall et Shain [40], Tanguy *et al.* [37] ont proposé que ce pré-pic observé sur nos voltamogrammes correspondait à un pré-pic d'adsorption, qui traduisait l'adsorption du produit de la réaction de transfert de charge, à savoir l'adsorption du radical anion issu de la réduction du monomère. Cette interprétation allait donc dans le sens d'une légitimation du mécanisme de greffage à partir de la surface. Cependant, il est à noter que si le second pic a bien les caractéristiques d'un pic de diffusion (intensité proportionnelle

à $v^{1/2}$), le premier (pré-pic) a - dans le cas de l'acrylonitrile comme dans celui du méthacrylonitrile - une intensité croissant en $v^{0.75}$ incompatible avec la théorie, même aux barres d'erreur près [45]. De plus, les deux pics ont une intensité décroissant en fonction de la concentration, résultat tout à fait inédit et ininterprétable dans le cadre des modèles de Wopschall et Shain [40].

3.3.2 Le problème du pré-pic

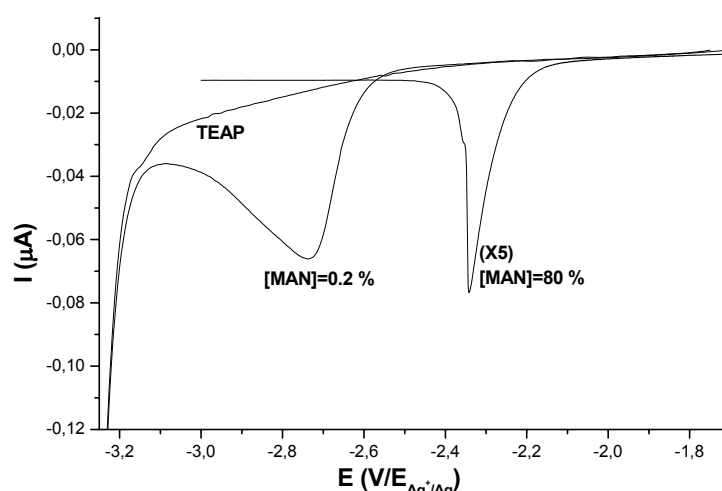


Figure 1.9: Voltamogramme obtenu pour un balayage de 200 mV.s^{-1} , pour des concentrations de MAN de $2.3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ et 9.4 mol.l^{-1} .

Regardons à présent le cas réel du méthacrylonitrile (MAN) dans une solution d'acétonitrile. On a reporté sur la figure 1.9 les voltamogrammes obtenus par Viel *et al.* [24] pour diverses concentrations de MAN, et pour un balayage typique de 200 mV.s^{-1} . A faible concentration en MAN ($2.3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$), nous observons la présence d'un pic de diffusion situé à $-2.75 \text{ V/(Ag}^+/\text{Ag)}$ lequel n'apparaît pas sur la courbe du voltamogramme obtenu pour une solution d'acétonitrile pur et de TEAP (fig. 1.9). L'intensité de ce pic varie en racine carrée de la vitesse de balayage v ; on peut donc l'attribuer aisément à la réduction du monomère dans des conditions de contrôle diffusionnel [24]. Pour une concentration en MAN élevée (9.4 mol.l^{-1}), nous observons un décalage du pic observé précédemment vers une valeur de potentiel moins cathodique de $-2.35 \text{ V/(Ag}^+/\text{Ag)}$ (fig. 1.9). Le pic devient aussi plus étroit qu'un pic de diffusion traditionnel (obtenu aux faibles concentrations), et perd de son intensité. Sur la figure 1.9, on remarque que le pic obtenu à forte concentration est plus de cinq fois moins intense que le pic de diffusion obtenu à faible concentration. Ce résultat est d'autant plus inattendu que d'après les relations 2 et 3, la concentration étant multipliée par 400 entre les deux mesures, le pic à 9.4 mol.l^{-1} devrait être environ 400 fois plus intense que celui à 0.023 mol.l^{-1} . De plus, au-delà du pic, pour des valeurs de potentiel plus cathodiques, le courant mesuré demeure proche de zéro (fig. 1.9).

3.3.3 Balance à quartz

La balance à quartz couplée à l'électrochimie (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance ; EQCM) est un outil de choix pour suivre toute variation de masse à la surface de l'électrode. En effet, dans des conditions idéales (conditions de rigidité du système), la

variation de la fréquence propre du quartz Δf (en Hz) est reliée à la masse molaire apparente, selon la relation de Sauerbrey [46] :

$$\Delta m = \frac{\Delta f A N \rho}{f_0^2} \quad (5)$$

avec A : la surface de l'électrode (0,196 cm²),

N : la constante de cisaillement du quartz (1,670 MHz.cm),

ρ : la densité du quartz (2,648 g.cm⁻³)

f_0 : la fréquence de résonance du mode fondamental du cristal de quartz

(8,90 MHz lorsque le quartz est plongé dans la solution électrolytique).

Typiquement, la limite de détection de la balance à quartz est de quelques Hz, ce qui correspond à une variation de masse de quelques ng/cm².

Toutefois, le changement de masse à la surface de l'électrode n'est pas le seul facteur qui puisse engendrer des variations de la fréquence propre de résonance du quartz. En effet, les variations de viscosité ou de densité de la solution ou encore les variations de viscoélasticité, de rugosité, d'épaisseur des films déposés influent sur la fréquence propre du quartz. Aussi, il est indispensable de suivre, en même temps que les variations de fréquence du quartz (Δf), la variation de la résistance mécanique au déplacement de résonance ΔR (Ω), soit l'admittance du système. En effet, alors qu'une variation de masse et de viscosité peut être à l'origine de Δf , toute variation de ΔR est essentiellement due à une modification des propriétés de viscosité du système. Ainsi, lorsque le dépôt formé sur la surface est rigide, la variation ΔR est proche de zéro. Cette condition de rigidité est alors suffisante pour appliquer au système la formule de Sauerbrey, reliant la différence de fréquence Δf à la différence de masse réelle (relation (5)). Par contre, lorsque le système présente des propriétés viscoélastiques, ΔR est différent de zéro (en valeur absolue), et la relation (5) n'est plus valable dans ce domaine [47]. Une confrontation des deux types de données (Δf et ΔR) est donc nécessaire pour pouvoir discriminer, du moins partiellement, entre les changements survenant en solution et ceux ayant lieu sur la surface même [48-50]. C'est ce en quoi ce travail se différencie des travaux antérieurs de Tanguy *et al.* [37, 38] qui ne prenaient en compte que le paramètre Δf .

Notre étude a porté sur l'électropolymérisation de deux monomères: le *méthacrylonitrile* (MAN), et la *N-vinylpyrrolidone* (NVP). Bien que la réaction d'oxydo-réduction du monomère se produise sous polarisation cathodique pour le MAN (réduction), et sous polarisation anodique pour la NVP (oxydation), le mécanisme menant à la formation de polymère greffé met en jeu, dans les deux cas de figure, une espèce instable chimisorbée sur la surface - ce qui permet de comparer ces deux systèmes -. La N-vinylpyrrolidone, est un monomère qui contrairement aux autres étudiés jusqu'ici ne donne lieu à la formation d'aucun polymère en solution : seul le polymère greffé sur la surface est observé par XPS et IRRAS et l'on trouve tout au plus des dimères dans le milieu réactionnel en fin de synthèse [26]. Aussi, dans ces conditions, il devient possible d'étudier le comportement de Δf et de ΔR dans le cas « idéal » où la formation de polymère initié depuis la surface n'est pas perturbée par une polymérisation en solution.

La figure 1.10 reprend les variations de Δf et ΔR en fonction du potentiel E appliqué. On observe que la variation de la résistance demeure faible pour tout le domaine de potentiel balayé (ΔR est de l'ordre de 30 Ω entre le balayage aller et le balayage retour, soit à peine plus qu'avec le solvant en présence du sel support seul (tétraéthylammonium perchlorate, TEAP). Par conséquent, cela signifie qu'il n'y a pratiquement pas de variations des propriétés viscoélastiques du milieu et la condition de rigidité de Sauerbrey est satisfaite. Autrement dit, du fait que la résistance de résonance demeure constante, toute variation de fréquence résulte nécessairement d'une variation de masse sur l'électrode. Ce résultat important milite en faveur d'une croissance du polymère à partir de la surface, mécanisme conduisant à la formation d'un film de polymère « rigidement » greffé à la surface de l'électrode. A partir de la relation (5), on peut calculer la masse de film greffé sur l'électrode (0.4 μg). Connaissant l'aire de l'électrode (0.196 cm^2) et la densité du polymère (0.7 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [51]), en supposant une couche homogène, on peut estimer l'épaisseur du dépôt à environ 27 nm, soit une valeur toute à fait comparable aux mesures antérieures obtenues par XPS, ellipsométrie et profilométrie [26, 28]. Il faut encore remarquer que la réponse en fréquence de la balance à quartz à haute sensibilité (± 200 Hz), Δf , démarre pour un potentiel légèrement moins anodique que le potentiel correspondant au sommet du pic voltampérométrique.

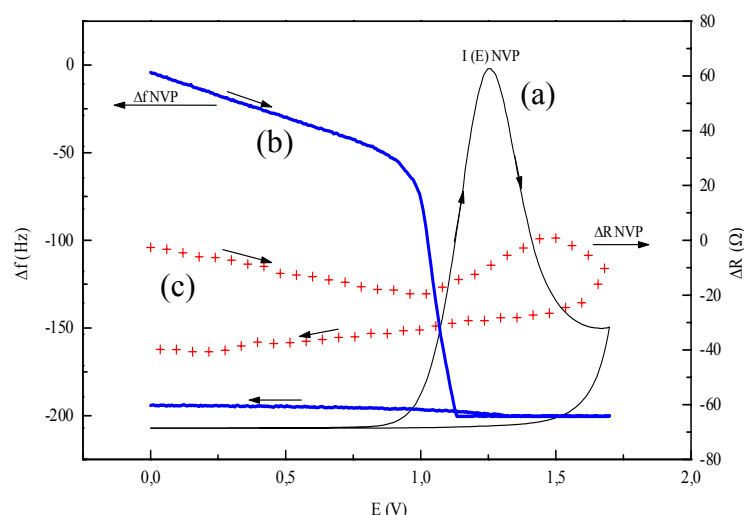


Figure 1.10 : Courbes données en fonction du potentiel E appliqué, pour un balayage de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, en milieu NVP $5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ dans l'acétonitrile+TEAP. (a) Intensité de courant $i=f(E)$; (b) Δf à haute sensibilité ($\pm 200\text{Hz}$) ; (c) ΔR

La figure 1.11, présente les courbes de Δf et de ΔR , obtenues avec une solution de MAN concentrée à $9,4 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ dans l'acétonitrile, et pour un balayage de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en fonction du potentiel appliqué. La position du pic voltampérométrique étant signalée par une ligne verticale en pointillé, on voit clairement que la réponse de la balance à quartz survient avant le maximum d'intensité. Sur cette même figure est reportée la variation d'admittance du milieu (ΔR). On remarque que dans ce cas, contrairement à ce qui se passe en présence de NVP, avant même d'atteindre la position du sommet du pic d'intensité, ΔR augmente de façon assez brutale, ce qui signifie que le système présente de fortes modifications d'ordre viscoélastique. Notons que ces variations sont absentes dans le système solvant + TEAP seul, ΔR variant au

plus de 20 Ω environ entre le balayage aller et le balayage retour (fig. 1.11a). Par conséquent, il n'est pas justifié d'expliquer la variation de Δf par une simple augmentation de la masse, car cette variation de fréquence peut, sans discernement possible, être aussi bien provoquée par des effets de masse que des variations de viscosité. Ces conclusions sont opposées à celles émises par Tanguy *et al.* [38] à partir de travaux où seule la variation de la fréquence de résonance du quartz avait été prise en compte.

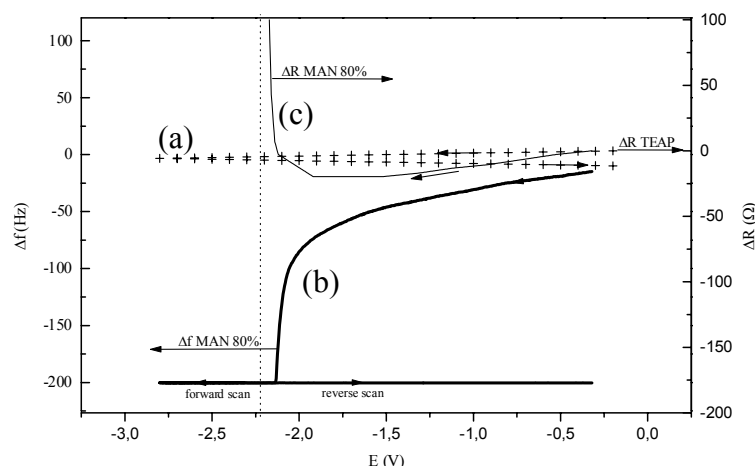


Figure 1.11 : Courbes données en fonction du potentiel E appliqué, pour un balayage de 20 mV.s^{-1} . (a) ΔR pour le sel support seul (TEAP) ; (b) Δf à haute sensibilité ($\pm 200 \text{ Hz}$) en milieu MAN (9.4 mol.l^{-1} dans l'acétonitrile+TEAP) ; (c) ΔR en milieu MAN (9.4 mol.l^{-1} dans l'acétonitrile + TEAP). La ligne verticale en pointillé correspond à la position en potentiel du pic voltampérométrique ($-2.23 \text{ V}/(\text{Ag}^+/\text{Ag})$) en milieu MAN (9.4 mol.l^{-1} dans l'acétonitrile+TEAP).

Comme les mécanismes de formation des films électro-initiés proposés pour les monomères de MAN et NVP sont similaires (ils font tous deux intervenir un intermédiaire réactionnel adsorbé, respectivement un anion et un cation), nous pourrions adopter l'hypothèse que le film de PMAN est aussi attaché rigidement sur la surface de l'électrode, au sens de Sauerbrey. Les résultats prenant en compte les variations Δf et ΔR montrent que la condition de rigidité de Sauerbrey n'est vérifiée que dans un faible domaine de potentiel: de 700 mV à 200 mV avant le potentiel de pic. Dans ce domaine, ΔR reste constant alors que Δf commence à varier. Cela suggère que l'électro-initiation du polymère sur la surface a démarré alors que le polymère en solution ne s'est pas encore formé de façon conséquente. Par contre, dès que l'on se rapproche du potentiel du pic, ΔR commence à varier de façon non négligeable et, dans ces conditions, il n'est plus possible d'attribuer les variations Δf aux seuls effets de masse. Que le mécanisme de greffage soit « occulté » par ce qui se passe en solution (quand quelque chose de significatif se produit, le cas de la NVP étant un contre exemple) correspond sans doute à un comportement général des monomères vinyliques, les réactions homogènes en solution représentant nécessairement le phénomène principal au voisinage du pic voltampérométrique. Il est donc peu probable de trouver sur les voltamogrammes une caractéristique typiquement reliée au mécanisme de greffage lui-même.

3.3.4 Electrode tournante

En vue d'obtenir un faisceau d'indices aussi fourni que possible pour pouvoir discriminer entre les deux types de mécanisme proposés, Viel *et al.* [24] ont utilisé une électrode tournante à vitesse de rotation très élevée afin de créer des conditions « nouvelles » à l'interface électrode/solution, et d'essayer de séparer physiquement le polymère formé en solution de celui initié depuis la surface métallique. En effet, on démontre à partir des équations de Navier-Stokes [39] que la rotation d'une électrode circulaire entraîne des mouvements de convection de la solution. On induit ainsi un déplacement « forcé » jusqu'à une distance d . En deçà de cette distance, les mouvements de convection sont quasiment imperceptibles. Pour $\omega = 10000$ tr/min., d est de l'ordre de 1 nm, ce qui laisse supposer qu'à ces vitesses, seul un polymère formé à partir de la surface peut subsister sur l'électrode. En effet, à de telles vitesses, le mouvement de convection induit par la rotation près de la surface de l'électrode « éjecte » les espèces qui autrement s'y déposeraient.

Cette technique a été appliquée au cas de l'électropolymérisation du méthacrylonitrile (80% en volume dans l'acétonitrile+TEAP) sur une électrode tournante en Pt. Des vitesses de rotation aussi élevées que 10000 tr/min. ont été testées. Même à ces vitesses de rotation très élevées, on observe un film de polymère sur la surface de l'électrode comme en attestent les mesures XPS et ellipsométriques à micro-réflexion (fig. 1.12 et 1.13 respectivement). Bien que l'épaisseur de film de PMAN obtenu à partir d'une solution à 80% en MAN soit légèrement plus faible pour $\omega = 10000$ tr/min que pour $\omega = 0$ tr/min, l'épaisseur du dépôt à $\omega = 10000$ tr/min est toutefois uniforme sur toute la surface de l'électrode et ce, quelle que soit la concentration en monomère. Enfin, l'allure particulière du pic voltamétrique observée pour des concentrations supérieures à 30% en MAN à $\omega = 0$ tr/min persiste même à $\omega = 10000$ tr/min (fig. 1.14). Ces résultats sont difficilement compatibles avec l'interprétation selon laquelle ce pic est dû à la précipitation du polymère formé en solution provoquant une passivation subite de la surface : d'après les équations de Navier-Stokes, la solution initialement présente au voisinage de la surface est déplacée à plusieurs centimètres de l'électrode en cours d'expérience pour des vitesses de rotation de 10000 tr/min.

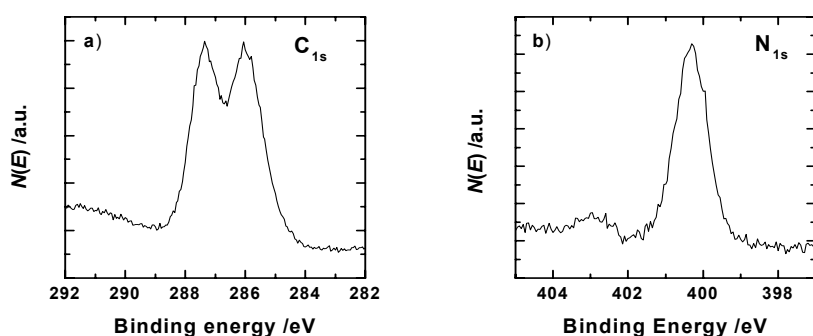


Figure 1.12 : Spectres XPS de la surface de l'électrode tournante après électropolymérisation à vitesse de rotation élevée ($\omega=10000$ tr/min.) : (a) C_{1s} ; (b) N_{1s} , niveaux caractéristiques du PMAN

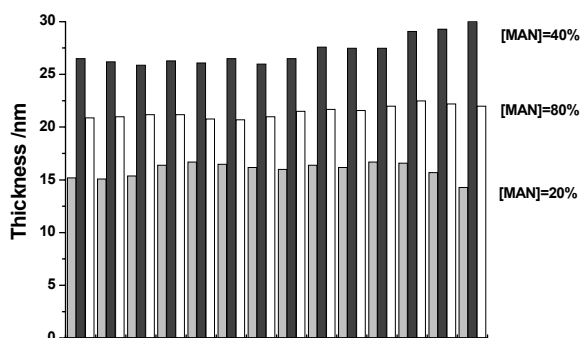


Figure 1.13 : Profil du film greffé suivant le diamètre de l'électrode tournante polarisée dans des solutions contenant 20, 40, 80% de MAN. Le milieu de l'axe des x correspond au centre de l'électrode

Par ailleurs, l'allure particulière du pic voltampérométrique (« coupure abrupte du courant »), observée pour des concentrations élevées en monomères (c'est-à-dire pour des conditions telles que la vitesse de réaction des étapes de propagation est la plus élevée) semble résulter d'une diminution importante de la concentration en monomère à proximité de la surface due à la polymérisation elle-même (sur la surface ou en solution) plutôt que d'une précipitation brusque. Des simulations numériques de voltamogrammes tenant compte d'une réaction de polymérisation rapide couplée au transfert de charge semble confirmer cette hypothèse comme nous le montrerons dans la section suivante.

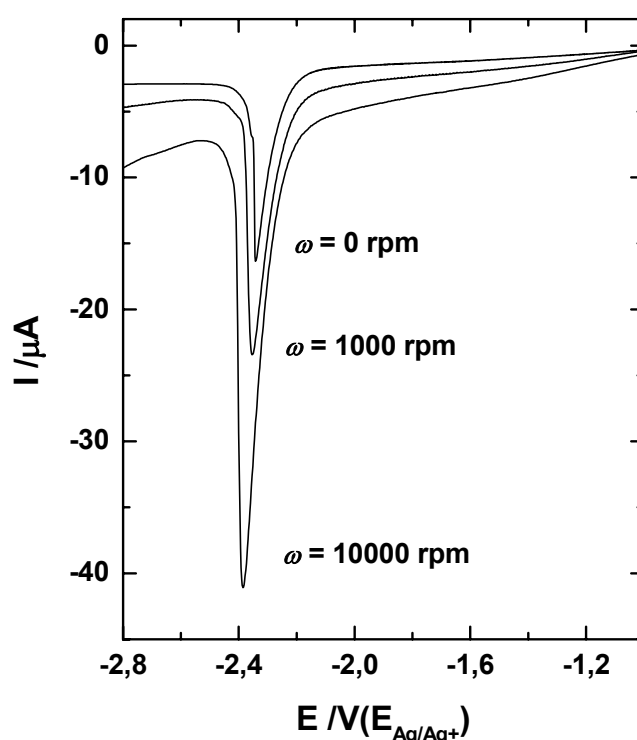


Figure 1.14 : Voltamogrammes obtenus sur électrode tournante pour une solution à 80% en MAN dans acétonitrile+TEAP pour différentes vitesses de rotation, $\nu = 200 \text{ mV.s}^{-1}$; $\omega = 0, 1000, 10000 \text{ tr/min}$.

3.3.5 Structure du polymère formé avant et après le pic voltampérométrique

Les résultats précédents sont favorables à un mécanisme de greffage initié sur la surface, et de ce point de vue, ils ont constitué les étapes principales qui nous ont permis de comprendre et par là maîtriser le mécanisme de greffage. Toutefois, le manque de preuve directe du greffage et l'absence d'un modèle correct permettant d'expliquer le double pic sur les voltamogrammes ont conduit la communauté à émettre l'hypothèse que l'allure particulière du voltamogramme pouvait être liée à la réaction de greffage elle-même.

Ainsi, Mertens *et al.* [43, 52] ont suggéré que la présence du pré-pic sur les voltamogrammes correspondait à la réaction de greffage elle-même, induite de façon

radicalaire sur la surface par rupture homolytique de la liaison vinylique suite à un transfert de charge partiel et que le second pic résultait de la formation du polymère en solution via un transfert de charge faradique « classique ». Notre désaccord fondamental avec les conclusions de ces auteurs est qu'à notre avis, il ne peut y avoir deux types distincts de transfert de charge entre la surface et le monomère : un transfert de charge « partiel » et un autre faradique. Notre idée est que le monomère doit toujours être chimisorbé sur la surface pour recevoir ou donner son électron. Seul le processus de relaxation du monomère réduit ou oxydé (à la suite du transfert de charge) peut différer en fonction de l'environnement (concentration en monomère, potentiel d'électrode,...).

Une façon de tester cette hypothèse est d'examiner si un polymère est formé en solution avant et/ou après le potentiel de ce « pré-pic ». Selon Mertens *et al.* [43, 52], on ne peut trouver un polymère en solution qu'après le potentiel du pré-pic (et majoritairement au potentiel du second pic). De notre point de vue, on devrait trouver un polymère en solution aussi bien avant le potentiel du pré-pic qu'après. Ces études en solution ont été complétées par des analyses de surface des électrodes de travail pour « traquer » d'éventuelles différences de structure entre le polymère formé en solution et celui initié sur la surface, en fonction du potentiel appliqué.

La présence concomitante d'un polymère sur la surface de l'électrode et de polymère en solution dès les faibles potentiels cathodiques (avant le potentiel du pré-pic) est un résultat qui permet à lui seul de rejeter l'hypothèse selon laquelle le pré-pic présent sur le voltamogramme correspond à la signature électrochimique de la seule réaction de greffage. De plus, que ce soit au niveau de la masse molaire du polymère obtenu (déterminée par chromatographie d'exclusion stérique), aussi bien qu'au niveau de sa structure moléculaire (sondée par spectroscopies IR et RMN du ^{13}C) aucune différence sensible n'a été observée entre le polymère formé (sur la surface comme en solution) à des potentiels moins cathodiques que celui-ci du pré-pic par rapport au polymère obtenu à des potentiels plus élevés. Tout au plus, remarquons-nous sur le spectre IRRAS du polymère greffé sur l'électrode la présence d'une bande de type carbonyle (1710 cm^{-1}) qui provient vraisemblablement de l'attaque nucléophile des ions O^{2-} (issus de la réduction de l'oxyde natif de l'électrode) sur les groupements nitriles [42]. Cette légère différenciation entre le polymère formé en solution et le polymère greffé suggère de nouveau que ce dernier n'est pas le résultat de la précipitation sur la surface du polymère formé en solution.

Les résultats précédents montrent que le pré-pic voltampérométrique n'est pas spécifiquement relié à la réaction de greffage, puisque les deux types de polymère (en solution et greffé sur la surface) sont présents aussi bien avant le potentiel de pré-pic qu'après.

4. Retour aux sources: « Modèle théorique d'une réaction de polymérisation couplée à un transfert de charge irréversible ».

Tous les résultats précédents montrent que la polymérisation en solution est le phénomène prépondérant dans notre milieu et donc force est de constater que ce phénomène, jusqu'à présent, a été probablement sous-estimé. Aussi nous avons voulu remonter aux sources du mécanisme en repartant des équations cinétiques du seul mécanisme tenu pour sûr, i.e. celui de la polymérisation initiée RRC tel que proposé par Badhani *et al.* [36] et déduire

les conséquences expérimentales que cette seule information pouvait engendrer sur les conditions voltampérométriques. Outre le fait que cette approche théorique n'a jamais été considérée, le but recherché par cette étude est d'en examiner les retombées sur (i) l'obtention des régimes de double pic, (ii) le domaine de concentrations pour lesquelles ce régime apparaît, (iii) le fait que les intensités des deux pics varient différemment en fonction de la vitesse de balayage, (iv) le fait que les intensités des deux pics décroissent en fonction de la concentration en monomère.

Comme mentionné précédemment, seul le mécanisme de la polymérisation initiée RRC tel que proposé par Badhani *et al.* est réellement connu et se décompose comme suit :



où : $M^{\cdot-}$: radical-anion; produit de réduction du monomère M

M_2^{2-} : dimère di-anionique formé par réaction RRC

M_n^{2-} : chaîne de propagation di-anionique comportant n monomères (n>2)

k_0 : constante de vitesse associée au transfert de charge irréversible

k_d : constante de vitesse associée à la réaction de dimérisation

k_p : constante de vitesse associée à la réaction de polymérisation

Etant donné qu'il s'agit d'une polymérisation anionique, nous simulons les réactions de terminaisons par des attaques de protons :



où : k_t : constante de vitesse associée à la réaction de terminaison

Dans les équations (6-11), toutes les espèces chimiques sont considérées en solution et l'adsorption d'une quelconque de ces espèces sur la surface de l'électrode est négligée.

Bureau *et al.* [53-55] ont entrepris l'étude théorique du comportement mathématique des voltamogrammes à partir de la résolution des équations de diffusion. Cette étude prévoit que lorsque la vitesse de consommation du monomère, du fait de la polymérisation, est supérieure à la vitesse de terminaison des chaînes (par protonation par exemple), des ondes chimiques

progressives (γ) apparaissent dans la solution, qui correspondent à la croissance du polymère, et à la propagation du front de polymérisation :

$$\gamma \equiv \frac{\lambda_p}{\lambda_t h} = \frac{k_p C_M^0}{k_t [H^+]_0} \geq 1 \quad (12)$$

avec : $[H^+]_0$: concentration initiale en protons

$$\lambda_j (j \equiv d, p, t) = k_j C_M^0 \frac{RT}{Fv} ; \text{ constantes de vitesse sans dimension} \quad (13)$$

où : C_M^0 : concentration initiale en monomère (mol.dm^{-3})

v : vitesse de balayage des voltammogrammes

L'étude analytique montre que cette onde chimique s'éloigne de la surface linéairement en fonction du temps: cette particularité permet alors de démontrer que la consommation du monomère peut être la source de l'apparition d'un pré-pic (fig. 1.16).

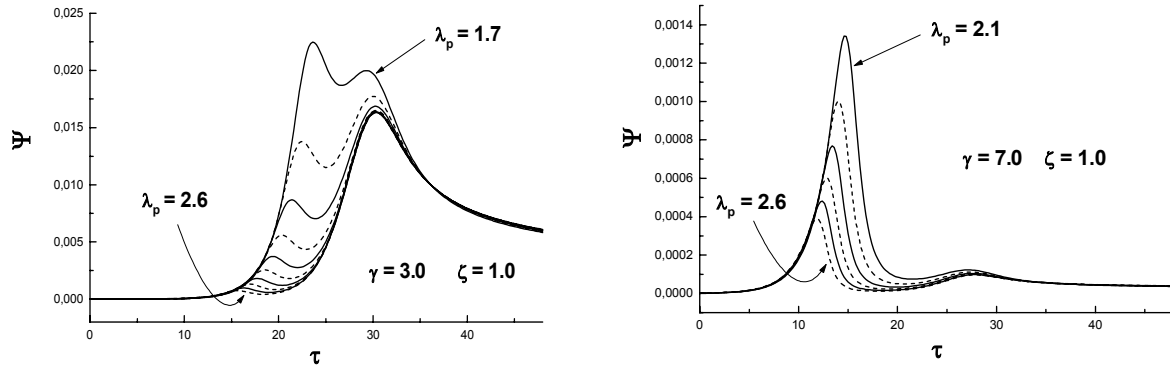


Figure 1.16 : Simulation des courants voltampérométriques (sans dimension) pour une polymérisation de type RRC couplée à un transfert de charge irréversible*.

(a) pour $\gamma=3.0$ et ζ (constante de vitesse sans dimension du transfert de charge) $=1.0$, $k_d=k_p$, $h=0.001$ et $\lambda_p=1.7, 1.8, 1.9, 2.0, 2.1, 2.1, 2.3, 2.4, 2.5$ et 2.6 , respectivement

(b) pour $\gamma=7.0$ et $\zeta=1.0$, $k_d=k_p$, $h=0.001$ et $\lambda_p=2.1, 2.1, 2.3, 2.4, 2.5$ et 2.6 , respectivement

* Voir en annexe la définition mathématique des paramètres Ψ , τ , γ , λ , ξ .

La résolution numérique des équations de diffusion avec polymérisation couplée permet de reproduire à la fois l'existence de pré-pics ayant une dépendance différente de v ou de $v^{1/2}$, mais aussi le résultat expérimental inédit que l'intensité des deux pics décroît avec la concentration en monomère. L'interprétation émanant de ces calculs est la suivante: lorsque le courant démarre, il correspond à la production de radicaux anions qui dimérisent. Les dimères formés initient la polymérisation consommant ainsi abondamment le monomère. Lorsque la vitesse de polymérisation est supérieure à la vitesse de terminaison, la concentration en monomère chute au voisinage de la surface: comme ce monomère est l'espèce dont la réduction est à l'origine du courant, le courant chute également, tandis que l'onde chimique de polymérisation s'éloigne de la surface. Les équations montrent qu'après le passage de l'onde, la concentration résiduelle en monomères est non nulle, mais trop faible pour qu'ils soient consommés par polymérisation: derrière l'onde, la vitesse de terminaison est supérieure à la vitesse de polymérisation. Les monomères résiduels sont réduits, et un second pic - diffusionnel - apparaît.

En résumé, ces résultats montrent que le pré-pic est totalement dû aux effets dynamiques de la polymérisation, et n'a aucun lien avec un quelconque phénomène d'adsorption, comme supposé jusqu'ici. Cette hypothèse est confortée par des résultats expérimentaux récents qui montrent que l'intensité du pré-pic augmente linéairement avec la teneur en eau du milieu: or, plus cette teneur en eau est élevée, plus la vitesse de terminaison est élevée, et plus les capacités de la polymérisation à consommer massivement le monomère et à provoquer rapidement la chute du courant faute de monomère, sont amoindries.

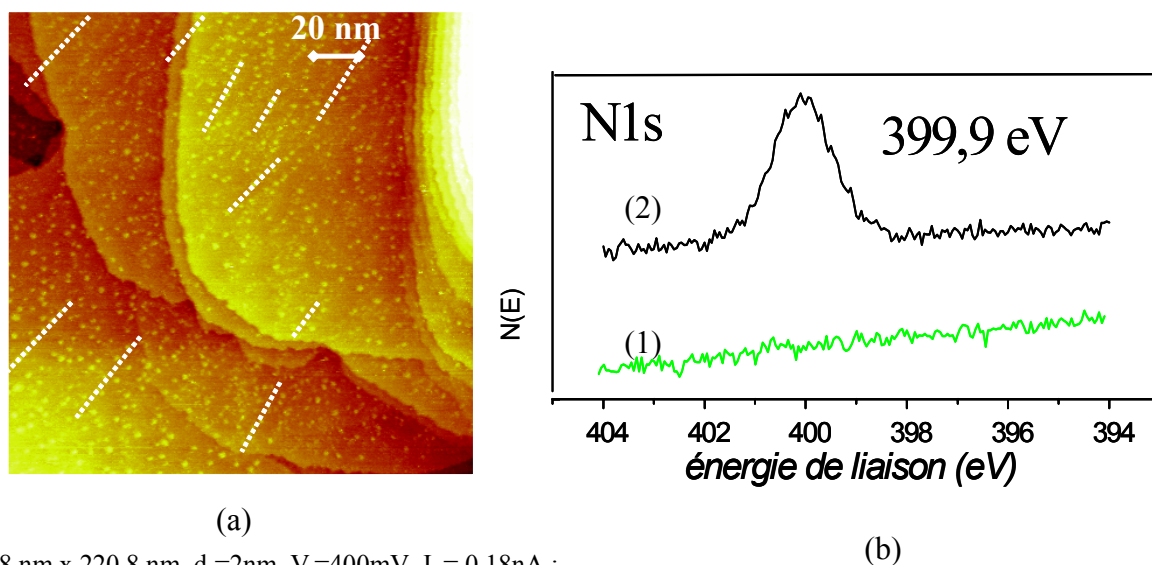
Il ressort de tous ces résultats que si l'on veut réellement suivre *in situ* la réaction de greffage, il va falloir se tourner vers des mesures externes, optiques notamment. Le phénomène à détecter se produisant sur la surface, on envisage d'utiliser la spectroscopie de Génération de Fréquence Somme (GFS) pour suivre, en temps réel, les modifications de la zone interfaciale. Cette technique consiste à irradier la surface avec deux lasers (un visible ou UV (ω), et un IR modulable (ω')), et d'analyser le signal ré-émis à la somme des deux fréquences ($\omega + \omega'$). L'effet analysé étant non linéaire, il ne se produit que dans les zones non centrosymétriques, c'est-à-dire uniquement aux diverses interfaces du système, et notamment à l'interface métal/solution. De façon à éviter les problèmes d'absorption du signal et à augmenter le rapport signal/bruit, il serait souhaitable d'irradier le milieu par le métal, et non par la solution, de façon à profiter des plasmons de surface et à exalter le signal de GFS. Dans la pratique, le spectre obtenu en faisant varier la fréquence du laser IR (ω') se lit comme un spectre IR traditionnel: il rend compte des modes vibratoires des espèces moléculaires, mais - du fait de l'effet non linéaire - uniquement de celles situées sur la surface de l'électrode. Enfin, le laser IR pouvant être pulsé à la femto-seconde, on pense pouvoir suivre, avec la résolution temporelle voulue, les premières étapes chimiques suivant la réaction de transfert de charge.

5. *L'électropolymérisation de la N-vinylpyrrolidone : un cas particulier*

La N-vinylpyrrolidone, est un monomère qui contrairement aux autres étudiés jusqu'ici dans notre laboratoire polymérise à l'anode et ne donne lieu à la formation d'aucun polymère en solution : seul le polymère greffé sur la surface est observé par XPS et IRRAS et l'on trouve tout au plus des dimères dans le milieu réactionnel en fin de synthèse. Les principaux résultats de cette étude sont que :

- (i) la chimisorption spontanée des molécules de monomères avant électropolymérisation a été mise en évidence par des études XPS et de microscopies en champ proche (AFM, STM [56]). Les analyses STM montrent notamment que la présence de la NVP adsorbée sur l'or se caractérise par la levée de la reconstruction du substrat, résultat d'une interaction forte entre la molécule et la surface (fig. 1.17a). Ceci est confirmé par les mesures XPS réalisées sur un substrat d'or immergé dans le milieu réactionnel (monomère+solvant) puis rincé abondamment. La détection de traces d'azote traduit la présence de molécules de NVP adsorbées sur la surface (fig. 1.17b). Des analyses comparatives avec d'autres molécules portant un groupement pyrrolidone (pyrrolidone, méthyl pyrrolidone, triacontane pyrrolidone, voir chapitre 2) laissent supposer que l'atome d'azote n'est pas impliqué dans la liaison avec le substrat (le niveau de cœur N

1s ne contient qu'une seule composante à une énergie de liaison non déplacée par rapport à celle mesurée sur un film de PVP) mais que celle-ci fait plutôt intervenir le carbone terminal de la liaison vinylique.



220,8 nm x 220,8 nm, $d_z=2\text{nm}$, $V_t=400\text{mV}$, $I_t=0,18\text{nA}$;
les pointillés indiquent les alignements d'îlots.

Figure 1.18 : (a) Surface d'or après contact avec la NVP et rinçage, caractérisée par STM ;
(b) spectres XPS du niveau de cœur N 1s : (1) or+séquence rinçage ; (2) or+NVP+rinçage

- (ii) la très forte adhésion du film de PVP électrogreffé sur la surface métallique ne peut pas être imputable à une réticulation. En effet, les films électropolymérisés ont été analysés en spectrométrie de masse à temps de vol (TOF-SIMS). Les résultats comparés à ceux obtenus sur des PVP du commerce, respectivement réticulée et non réticulée, montrent sans ambiguïté que le polymère électro-initié n'est pas réticulé.
- (iii) au niveau des mécanismes réactionnels, nous avons pu apporter un début d'explication au fait que le monomère polymérise sur la surface mais pas en solution. Breitenbach [57] a montré qu'il se formait, en milieu aqueux acide, un dimère résultant de la protonation des molécules de NVP avant dimérisation et déprotonation (fig. 1.18a). L'existence de ce dimère dans notre milieu a clairement été mise en évidence (fig. 1.19a) [26]. Cependant, étant donné que l'on travaille avec des solutions dont la teneur en H_2O est inférieure à 5 ppm, il faut identifier, dans notre cas, la ou les source(s) possible(s) de protons, capables d'engendrer le mécanisme de dimérisation. Remarquons enfin qu'une fois initié ce processus se poursuit indéfiniment de façon catalytique jusqu'à épuisement de la teneur en monomère comme nous l'avons observé expérimentalement (fig 1.19b) [26]. L'hypothèse émise pour justifier la présence de protons dans notre milieu (par ailleurs mise en évidence par électrochimie, fig. 1.19c) est la suivante : le radical-cation (issu de l'oxydation) perd spontanément un proton quand il est en solution dans l'acétonitrile, et subit une seconde oxydation qui conduit finalement à la formation d'un dimère stable (fig. 1.18b). Ces hypothèses sont étayées par des calculs de pKa (dans l'acétonitrile) et de potentiels standard (toujours dans l'acétonitrile) des divers intermédiaires supposés. Toutefois, aucune preuve expérimentale de l'existence de ces intermédiaires n'a pu être apportée.

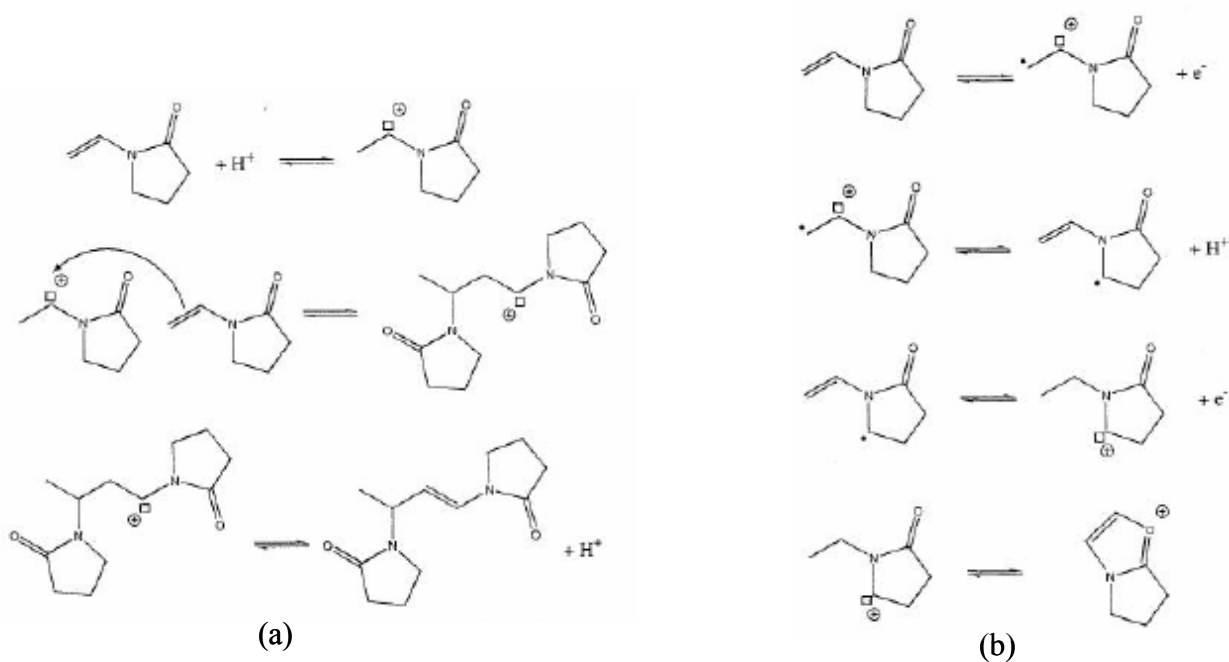


Figure 1.18 : (a) mécanisme de dimérisation des molécules de NVP en milieu acide ;
(b) mécanisme proposé pour l'initiation de protons dans notre milieu réactionnel

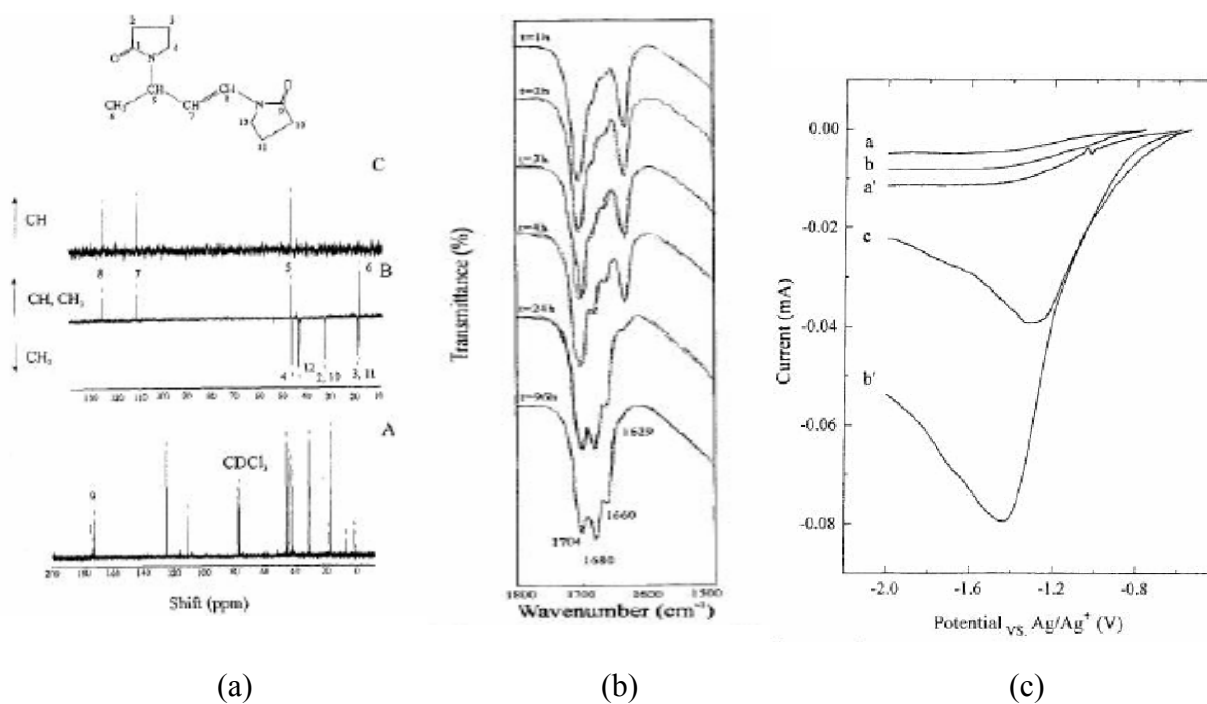


Figure 1.19 : (a) spectres RMN du ^{13}C du dimère de la NVP dans $CDCl_3$: A/ spectre global, B/ DEPT 135, C/ DEPT 90 ; (b) évolution de la composition de l'anolyte au cours du temps après l'arrêt de l'électrolyse ; (c) évolution du comportement électrochimique du milieu réactionnel sous polarisation cathodique (a-a') milieu initial, respectivement avec $C_{NVP} = 0.5 \text{ mol.l}^{-1}$ et sans monomère ; (b-b') anolytes correspondants après polarisation à 1.5 V ; (c) solution (solvant+sel) contenant $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ d'acide chlorhydrique

Ce serait donc parce que l'amorceur est tué que la polymérisation ne se fait pas en solution, et non parce que la propagation est impossible. Sur la surface, nos estimations indiquent que le pKa serait bien plus élevé qu'en solution, ce qui fait que l'amorceur (=le radical-cation) n'est pas déprotonné et peut initier la réaction de propagation (fig. 1.20), identique en tous points à celle que l'on aurait pu attendre en solution.

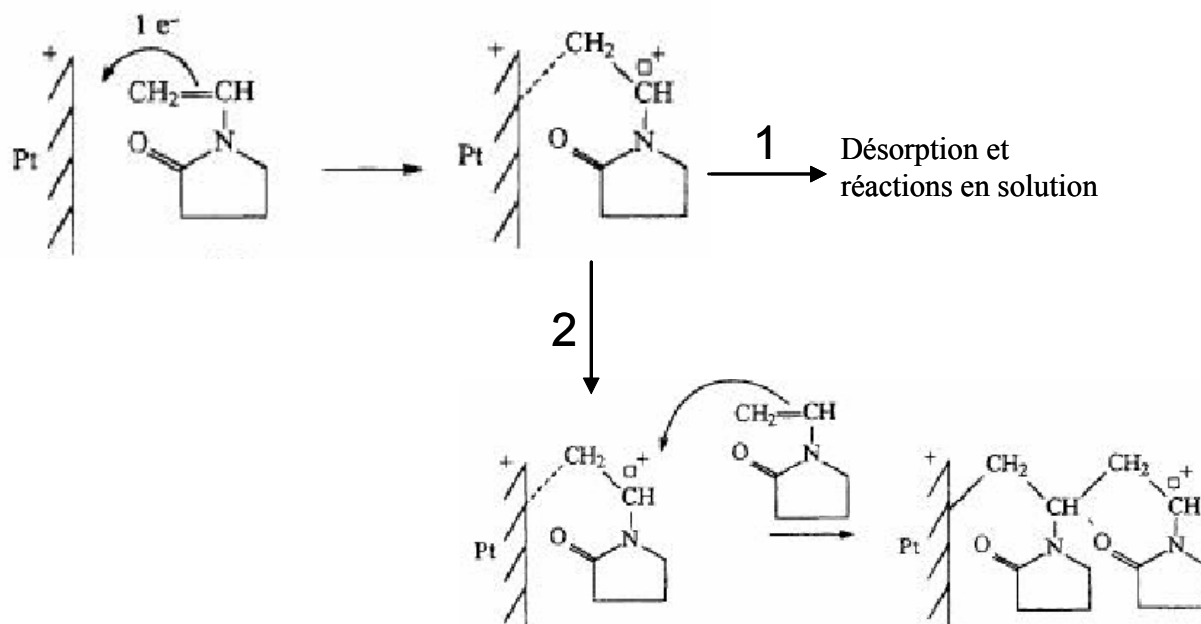


Figure 1.20 : Proposition de mécanisme pour l'électropolymérisation de la NVP sur la surface

6. « Electro-copolymérisation » de deux monomères vinyliques activés

Lorsque deux monomères vinyliques activés sont simultanément présents dans le milieu électrochimique, on peut se demander s'il est possible, par voie électrochimique, de les copolymériser. Cette technique présente l'avantage de pouvoir greffer, en une seule étape, plusieurs fonctions organiques sur un même matériau et lui conférer ainsi diverses propriétés chimiques.

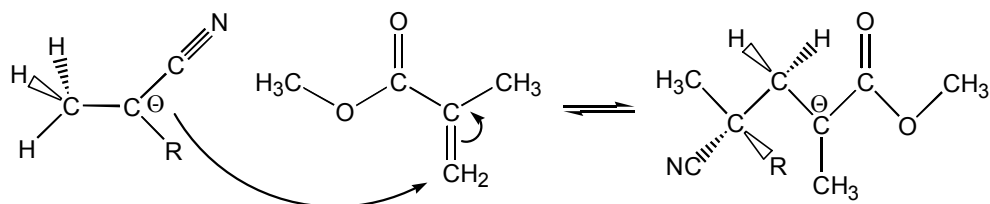
Une façon d'aborder le sujet est d'étudier la réactivité de chacun des deux monomères l'un vis-à-vis de l'autre afin de localiser tous les intermédiaires réactionnels possibles : il s'agit donc pour chaque couple de monomères d'identifier les différents sites d'attaque possibles sur les molécules, d'envisager toutes les combinaisons possibles et de déterminer la stabilité des intermédiaires réactionnels. Nous avons été secondés dans cette entreprise par les théoriciens du laboratoire (Ph. Aplincourt et C. Bauvais [58]) qui se sont attachés à calculer les énergies libres des différentes réactions en vue d'évaluer la stabilité des produits formés.

Nous avons étudié plusieurs réactions de copolymérisation impliquant trois monomères différents : acrylonitrile (AN), méthacrylonitrile (MAN) et méthacrylate de méthyle (MMA).

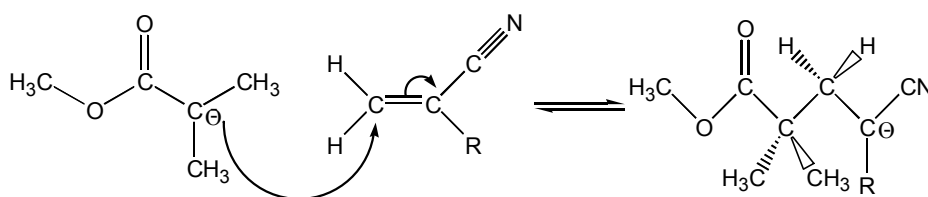
Dans le cas des mélanges AN/MMA et MAN/MMA, trois types de réaction sont possibles :

1. Les réactions favorables à la copolymérisation :

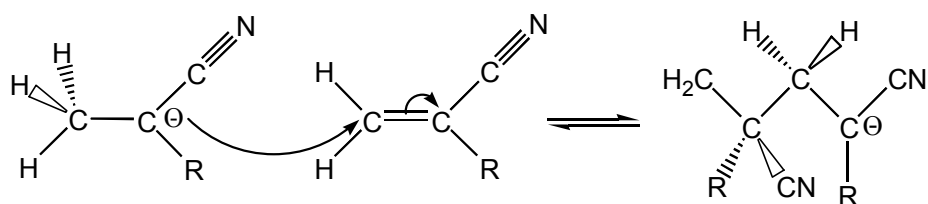
- L'attaque de l'anion acrylonitrile ou méthacrylonitrile sur la double liaison C=C de la forme neutre du MMA. R désigne respectivement l'atome H dans l'acrylonitrile et le groupement CH₃ dans le méthacrylonitrile.



- L'attaque de l'anion MMA sur la double liaison C=C de l'acrylonitrile et du méthacrylonitrile.

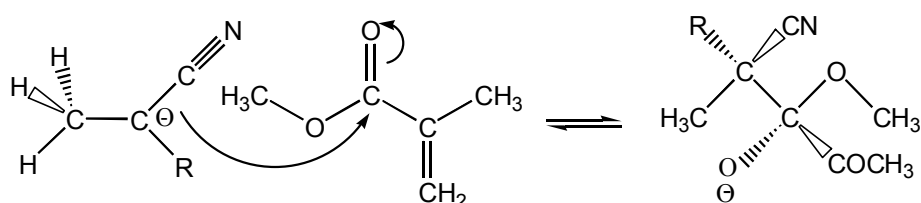


2. Les réactions favorisant l'homopolymérisation au détriment de la copolymérisation par l'attaque d'un monomère anion sur la double liaison C=C de la forme neutre du même monomère :

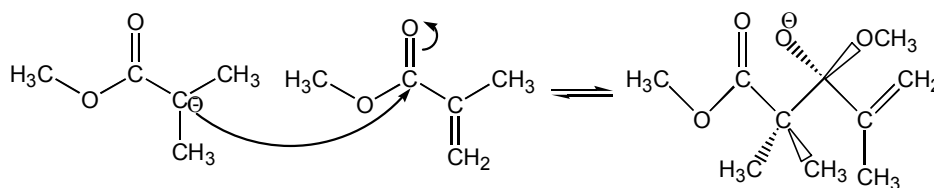


3. Les réactions empêchant toute poursuite de la polymérisation :

- L'attaque de l'anion acrylonitrile ou méthacrylonitrile sur la double liaison C=O du MMA.



- L'attaque du monomère anion MMA sur la double liaison C=O d'un autre monomère MMA.



Expérimentalement, on constate que seule l'association du méthacrylate de méthyle (MMA) avec le méthacrylonitrile (MAN) conduit à la formation de copolymères greffés dont on peut faire varier l'incorporation d'un polymère par rapport à l'autre en fonction des concentrations respectives des deux monomères (fig. 1.21). Dans le cas du mélange AN/MMA, quel que soit le rapport de concentration entre l'acrylonitrile et le méthylméthacrylate ($[AN]/[MMA]$ allant de 0.1 à 3), c'est l'homopolymérisation de l'acrylonitrile qui l'emporte.

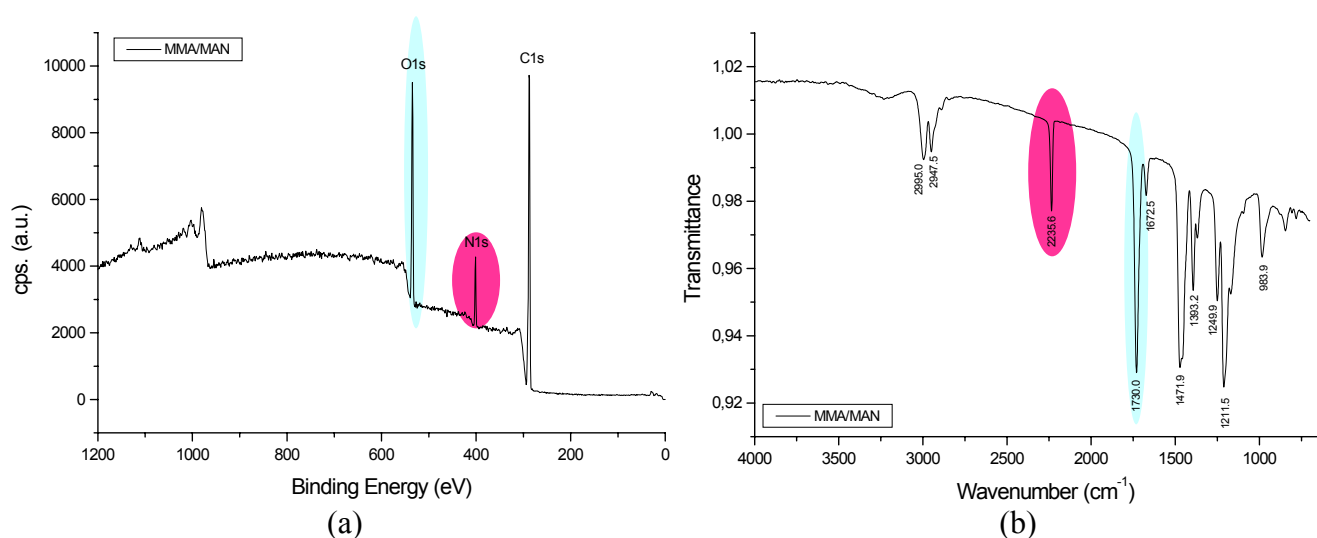


Figure 1.21 : Spectres XPS (a) et IRRAS (b) du copolymère obtenu par voie électrochimique à partir d'une solution équimolaire (2 mol.l^{-1}) en MMA et MAN dans $\text{DMF} + \text{TEAP } 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

Les calculs théoriques portant sur les réactivités respectives des différents intermédiaires réactionnels et effectués dans le cas d'un mélange équimolaire (fig. 1.22 et 1.23) montrent que :

- d'une façon générale, les réactions d'attaque sur la double liaison C=O semblent peu favorables d'un point de vue énergétique et ne devraient donc pas empêcher une éventuelle copolymérisation des deux monomères.

- pour le mélange MAN/MMA : chaque anion est susceptible de réagir indifféremment avec les deux monomères du mélange et donc de conduire à la formation de copolymères greffés. Les énergies d'activation relatives aux réactions d'addition sur la double liaison C=C sont très proches les unes des autres (entre 51.0 et 70.3 kJ.mol⁻¹) et les énergies libres de réaction correspondant à l'addition de l'anion méthacrylonitrile sur sa forme neutre ou sur le MMA sont comparables (respectivement -15.1 et -15.9 kJ.mol⁻¹). Il en est de même pour l'anion MMA puisque les énergies libres de réaction associées à l'addition de cet anion sur sa forme neutre ou sur le méthacrylonitrile sont aussi extrêmement proches (respectivement 21.3 et 23.0 kJ.mol⁻¹). La formation de chaînes de copolymères est donc possible du point de vue énergétique.
- pour le mélange AN/MMA : les courbes d'énergie libre indiquent clairement que l'anion acrylonitrile réagit préférentiellement avec sa forme neutre plutôt qu'avec une molécule de MMA. En effet les énergies libres d'activation et de réaction sont plus basses pour la réaction acrylonitrile/acrylonitrile (respectivement 38.9 et -82.0 kJ.mol⁻¹) que pour la réaction acrylonitrile/MMA (respectivement 58.6 et -14.6 kJ.mol⁻¹). De la même façon, on peut montrer que l'anion MMA réagira préférentiellement avec un monomère acrylonitrile qu'avec sa forme neutre. Toutefois l'écart observé entre les énergies libres d'activation (55.2 et 70.3 kJ.mol⁻¹) et de réaction (-11.3 et 21.3 kJ.mol⁻¹) pour ces deux réactions est plus faible. Par conséquent, un mélange équimolaire d'acrylonitrile et de MMA ne conduirait pas à la formation de copolymères greffés mais plutôt à celle de polymères d'acrylonitrile uniquement.

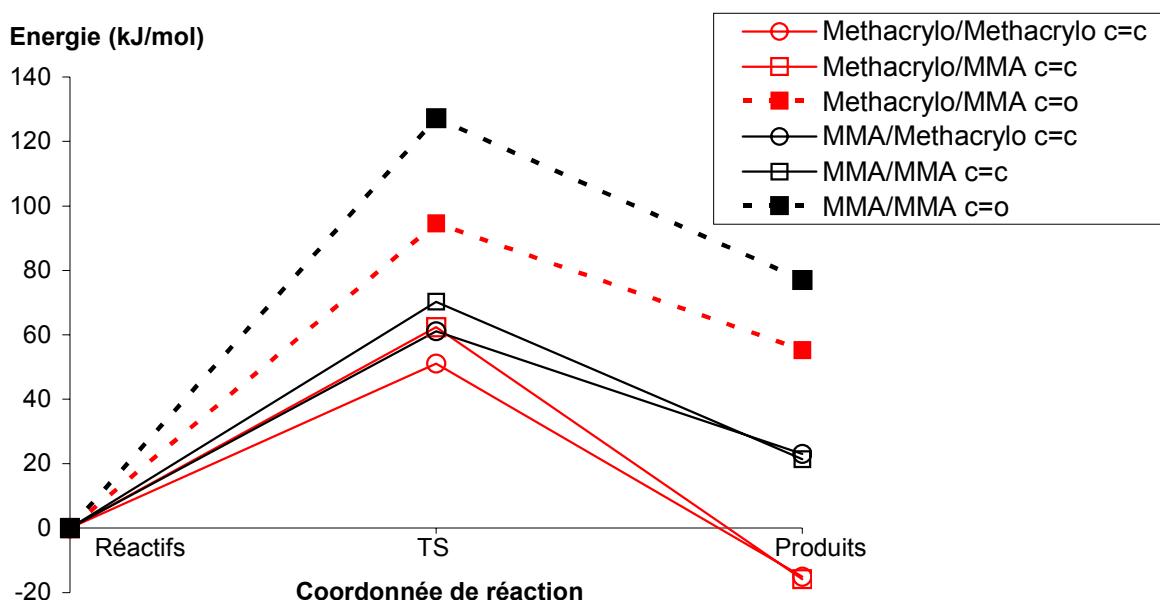


Figure 1.22 : Courbes d'énergie libre illustrant la réactivité des monomères du couple MAN / MMA [58]

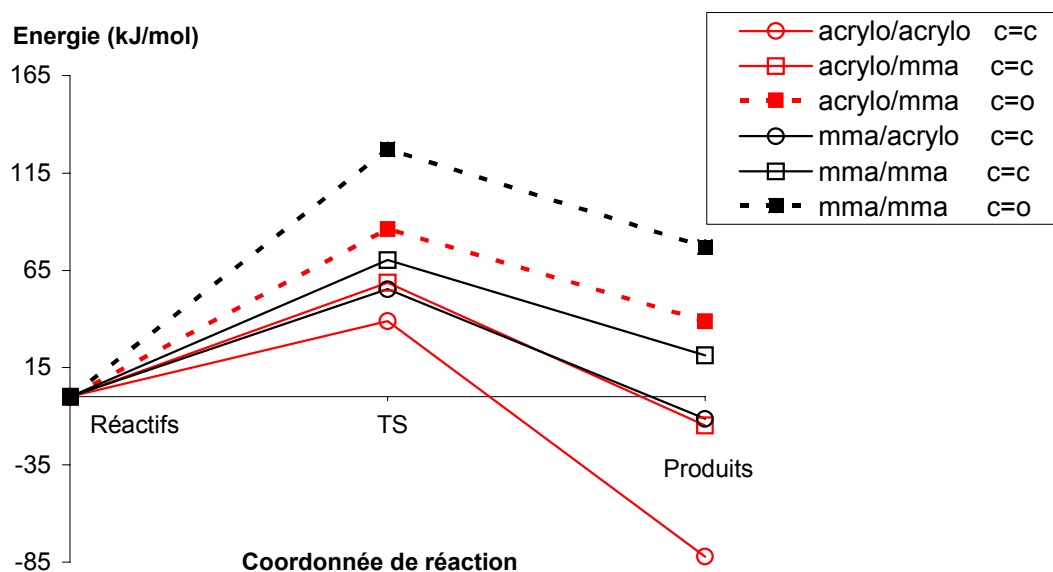


Figure 1.23 : Courbes d'énergie libre illustrant la réactivité des monomères du couple AN/MMA [58]

La convergence des prédictions théoriques avec les résultats expérimentaux paraît donc satisfaisante. Cette voie mérite certainement d'être poursuivie et élargie à d'autres systèmes. Il faut souligner qu'il ne nous a pas encore été possible expérimentalement de déterminer si, au niveau structural, le copolymère obtenu correspondait à des séquences de type A-B-A-B (fig. 1.24a) plutôt qu'à des homopolymères incorporés les uns dans les autres (fig. 1.24b). La stoechiométrie du produit final calculée à partir des rapports atomiques mesurés en XPS tend vers C_9NO_2 , ce qui peut correspondre à des séquences A-B-A-B aussi bien qu'à 50% de homopolymère PMAN et 50% de homopolymère PMMA. Pour réellement déterminer quel type de structure on privilégie par ce mode de synthèse, il faudrait récupérer le polymère greffé et l'analyser par chromatographie d'exclusion stérique, TOF-SIMS ou encore regarder par AFM si des différences de morphologie sont visibles entre les homopolymères et les polymères mélangés. En tout état de cause, pouvoir incorporer, en une seule étape, différentes fonctions organiques solidement attachées au substrat est intéressant en soi en vue d'applications technologiques.

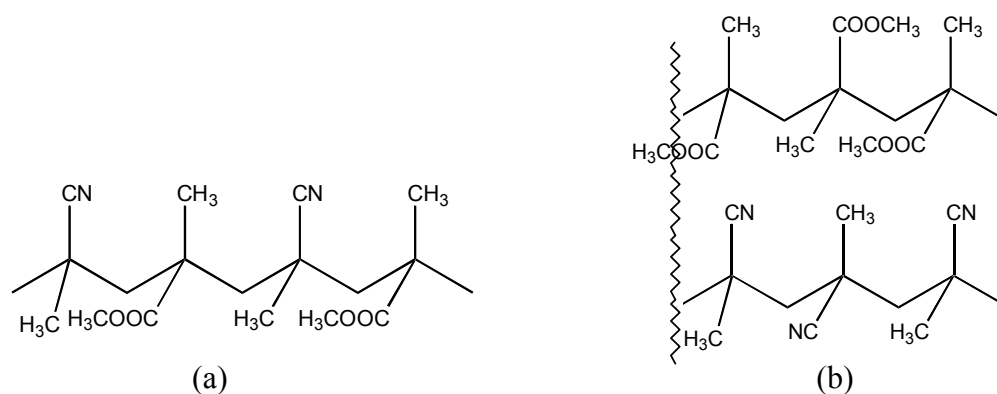


Figure 1.24 : (a) structure moléculaire du copolymère de type A-B-A-B-
(b) structure moléculaire des deux homopolymères incorporés l'un dans l'autre.

Si discuter de la formation ou pas de copolymère par voie électrochimique en prenant en compte toutes les réactions possibles des intermédiaires réactionnels semble pertinent au vu des résultats précédents, on ne peut cependant exclure l'influence d'un autre paramètre tout aussi important et non pris en compte dans les calculs précédents : la pré-adsorption compétitive entre les monomères pour les sites du substrat.

En effet, *Crispin et al.* [59] ont montré que certaines associations (monomère/solvant) étaient défavorables en vue d'une électropolymérisation du fait que le monomère n'était pas capable de déplacer les molécules de solvant adsorbées sur le substrat. Ils ont par exemple montré que l'acrylate d'éthyle ne pouvait pas être électrogreffé dans l'acétonitrile alors que l'électropolymérisation menée dans la DMF conduisait à un film greffé sur l'électrode métallique. Ils sont ainsi arrivés à la conclusion :

- que lorsque solvant et monomère ont des propriétés donneur-accepteur (au sens acide-base de Lewis) comparables, c'est le composé le plus polaire qui s'adsorbe préférentiellement
- que la polarité du solvant n'intervient dans la compétition monomère/solvant que lorsque celui-ci est un acide de Lewis suffisamment bon ou, en corollaire, une base de Lewis faible car, d'une façon générale, un solvant de type acide faible n'a que peu tendance à s'adsorber.

On peut donc se demander si l'adsorption préférentielle d'un monomère par rapport à l'autre sur la surface ne rentre pas en ligne de compte dans le développement possible ou non des réactions de copolymérisation. Nous verrons au prochain chapitre que nous avons développé l'instrumentation qui nous permettra de suivre ces éventuelles adsorptions compétitives.

Annexe : Définitions des paramètres entrant en ligne de compte dans la simulation des voltammogrammes [54].

$$\Psi = \frac{I}{FSC_M^0 D^{1/2} \left(\frac{F}{RT} \right)^{1/2} \nu^{1/2}}; \quad \text{courant sans dimension}$$

$$\tau = F\nu t / RT; \quad \text{variable de temps sans dimension}$$

$$\Lambda = k_0 (DF\nu / RT)^{-1/2}; \quad \text{constante de vitesse sans dimension associée au transfert de charge irréversible}$$

$$\lambda_j (j \equiv d, p, t) = k_j C_M^0 \frac{RT}{F\nu}; \quad \text{constantes de vitesse sans dimension associées respectivement aux réactions de dimérisation (d), de propagation (p) et de terminaison (t)}$$

$$\xi = \frac{\Lambda^2}{\lambda_p}; \quad \text{paramètre sans dimension permettant d'évaluer l'importance relative du transfert de charge irréversible par rapport à la polymérisation.}$$

BIBLIOGRAPHIE

- [1]: A. J. Kinloch, *Adhesion and adhesives, Science and Technology*, Chapman & Hall, London, (1987)
- [2]: H. L. Gerhart, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **17**, 1 (1978)
- [3]: F. Deflorian, L. Fedrizzi, A. Locaspi, P. L. Bonora, *Electrochim. Acta*, **38**, 1945 (1993)
- [4]: S. Maeda, T. Asai, S. Fujii, Y. Nomura, A. Nomoto, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **2**, 271 (1988)
- [5]: A. J. Kinloch, in: *Polymer Surfaces and Interfaces* (Eds: W. J. Feast, H. S. Munro), New York, p. 75, **1987**
- [6]: R. A. Dickie, in: *Polymeric Materials for Corrosion Control* (Eds.: R. A. Dickie, F. Floyd), ACS, Washington, p. 136, **1986**
- [7]: J. W. Holubka, W. Chun, A. R. Krause, J. Shyu, in: *Polymeric Materials for Corrosion Control* (Eds.: R. A. Dickie, F. Floyd), ACS, Washington, p. 194, **1986**
- [8]: E. L. Koehler, *Corrosion, NACE*, **33**, 209 (1977)
- [9]: H. Leigheiser, Jr, W. Wang, L. Igetoft, *Prog. Org. Coat.*, **11**, 19 (1983)
- [10]: H. Leigheiser, Jr, in: *Polymeric Materials for Corrosion Control* (Eds.: R. A. Dickie, F. Floyd), ACS, Washington, p. 124, **1986**
- [11]: R. G. Schmidt, J. P. Bell, *Adv. Polym. Sci.*, **75**, 33, 1986
- [12]: M. Stratmann, R. Feser, A. Leng, *Electrochim. Acta*, **39**, 1207 (1994)
- [13]: F. Nitschke, *J. Adhesion Technol.*, **4**, 41 (1990)
- [14]: P. Benoist, G. Legeay, R. Morello, F. Poncin-Epaillard, *Eur. Polym. J.*, **28**, 1383 (1992)
- [15]: K. Doblofer, *Bull. Electrochem.*, **87**, 73 (1992)
- [16]: R. W. Murray, *Acc. Chem. Res.*, **13**, 135 (1980)
- [17]: E. Katz, H. L. Schmidt, *J. Electroanal. Chem.*, **360**, 337 (1960)
- [18]: M. S. Wrighton, *Science*, **231**, 32 (1986)
- [19]: E. P. Pluedemann, in *Encyclopedia of Polymer Sciences and Engineering*, 2nd ed., Wiley Intersciences, vol.4, p. 284, **1986**; E. P. Pluedemann, *J. Adhes. Sci.*, **5**, 261 (1991); E. P. Pluedemann in: *Silane coupling agents*, 2nd Ed., Plenum Press, New York, 1991; E. P. Pluedemann, L.-H. Lee, in: *Fundamentals of Adhesion*, p. 279, **1992**
- [20]: M. Gettings, F. S. Baker, A. J. Kinloch, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 2375 (1977)
- [21]: S. Kranias, C. Bureau, D. P. Chong, V. Brenner, I. George, P. Viel, G. Lécayon, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 10254 (1007)
- [22]: I. George, P. Viel, C. Bureau, J. Suski, G. Lécayon, *Surf. Interf. Anal.*, **24**, 774 (1996)
- [23]: C. Bureau, J. Delhalle, *J. Surf. Anal.*, **6**, 171 (1999)
- [24]: P. Viel, C. Bureau, G. Deniau, G. Zalzer, G. Lécayon, *J. Electroanal. Chem.*, **470**, 14 (1999)
- [25]: G. Deniau, P. Viel, C. Bureau, G. Zalzer, P. Lixon, S. Palacin, *J. Electroanal. Chem.*, **505**, 33 (2001)
- [26]: C. Doneux, R. Caudano, E. Stibbe-Leonard, J. Charlier, C. Bureau, J. Tanguy, G. Lécayon, *Langmuir*, **13**, 4898, (1997)
- [27]: C. Lebrun, G. Deniau, P. Viel, G. Lécayon, M.-T. Valin, *Organic coatings, 53th International Meeting of Physical Chemistry, AIP Conference Proceedings* **354**, 67 (1996)
- [28]: C. Doneux, J. Charlier, E. Leonard-Stibbe, G. Deniau, J. Riga, J. Verbist, J. Delhalle, G. Lécayon, *Organic coatings, 53th International Meeting of Physical Chemistry, AIP Conference Proceedings* **354**, 59 (1996)
- [29]: G. Deniau, G. Lécayon, P. Viel, G. Hennico, J. Delhalle, *Langmuir*, **8**, 267 (1992)
- [30]: G. Deniau, P. Viel, G. Lécayon, *Surf. Interf. Anal.*, **18**, 443 (1992)
- [31]: P. Jonnard, F. Vergand, P.F. Staub, C. Bonnelle, G. Deniau, C. Bureau, G. Lécayon, *Surf. Interf. Anal.*, **24**, 339 (1996)

- [32]: G. Tourillon, R. Garrett, N. Lazarz, M. Raynaud, C. Reynaud, G. Lécayon, P. Viel, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2499 (1990)
- [33]: C. Bureau, M. Defranceschi, J. Delhalle, G. Deniau, J. Tanguy, G. Lécayon, *Surf. Sci.*, **311**, 349 (1994)
- [34]: C. Bureau, G. Deniau, P. Viel, G. Lécayon, J. Delhalle, *J. Adhes.*, **58**, 101 (1996)
- [35]: C. Bureau, D.P. Chong, G. Lécayon, J. Delhalle, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **83**, 227 (1997)
- [36]: S.N. Badhani, Q. Ansari, S.K.S. Gupta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 121 (1992)
- [37]: J. Tanguy, G. Deniau, G. Zalczer, G. Lécayon, *J. Electroanal. Chem.*, **417**, 175 (1996)
- [38]: J. Tanguy, *Proceedings of the Second International Conference on Polymer Surfaces and Interfaces : from Model to Real Systems*, J. J. Pireaux, J. Delhalle and P. Rudolf (Eds.), Presses Universitaires de Namur, Namur, Belgique, p. 439 (1998)
- [39]: A.J. Bard, *Electrochimie, Principes, Méthodes et Applications*, Masson, Paris (1983)
- [40]: R.H. Wopscall, I. Shain, *Anal. Chem.*, **39**, 1954 (1967)
- [41]: E. Laviron, *Electroanal. Chem. And Interf. Electrochem.*, **52**, 355 (1974)
- [42]: P. Viel, *Thèse de Doctorat*, Paris VI, Paris (1990)
- [43]: M. Mertens, R. Jérôme, L. Martinot, *Adv. Mater.*, **7**, 807 (1995)
- [44]: J. Tanguy, G. Deniau, C. Augé, G. Zalczer, G. Lécayon, *J. Electroanal. Chem.*, **377**, 115 (1994)
- [45]: C. Bureau, J.-M. Soudan, G. Lécayon, *Electrochim. Acta*, **44**, 3303 (1999)
- [46]: G. Sauerbrey, *Z. Phys.*, **178**, 457 (1964)
- [47]: D. Buttry, M. Ward, *Chem. Rev.*, **92**, 1355 (1992)
- [48]: K. Kunitatsu, *J. Phys. Chem.*, **88**, 2195 (1984)
- [49]: K. Kunitatsu, W. Golden, H. Seki, M. Philpott, *Langmuir*, **1**, 245 (1985)
- [50]: K. Kunitatsu, H. Seki, W. Golden, M. Philpott, *Surf. Sci.*, **158**, 596 (1985)
- [51]: V. Buhler, *Kollidon: Polyvinylpyrrolidone for the pharmaceutical industry*, BASF (1993)
- [52]: M. Mertens, C. Calberg, L. Martinot, R. Jérôme, *Macromol.*, **29**, 4910 (1996)
- [53]: C. Bureau, G. Deniau, P. Viel, G. Lécayon, *Macromol.*, **30**, 333 (1997)
- [54]: C. Bureau, *J. Electroanal. Chem.*, **479**, 43 (1999)
- [55]: L.K. Bieniasz, C. Bureau, *J. Electroanal. Chem.*, **481**, 152 (2000)
- [56]: C. Vasset, *Thèse de Doctorat*, Paris XI, Orsay (1998)
- [57]: J.W. Breitenbach, *J. Polym. Sci.*, **23**, 949 (1957)
- [58]: Ph. Aplincourt, stage post-doctoral ; C. Bauvais, stage DEA Paris VI : « *Interactions molécules/surface : Calculs quantiques des fonctions thermodynamiques* » (2001-2002)
- [59]: X. Crispin, R. Lazzaroni, V. Geskin, N. Baute, P. Dubois, R. Jérôme, J.L. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 176 (1999)

CHAPITRE 2

STRUCTURES DETAILLEES DES INTERFACES MOLECULES ORGANIQUES / METAL.

1. Chimisorption du monomère sur substrats métalliques.

Comme on l'a vu au chapitre précédent, le mécanisme proposé pour l'électrogreffage (fig. 1.4) repose sur l'hypothèse d'une chimisorption préalable des molécules de monomères sur la surface de l'électrode. De plus, à partir de calculs d'énergie d'adsorption, Crispin *et al.* ont montré que solvant et monomères pouvaient entrer en compétition pour s'adsorber préférentiellement sur la surface [1, 2]. Ainsi, pour certains couples (monomère/solvant), ces auteurs ont remarqué qu'aucun polymère électrogreffé n'était détectable sur la surface de l'électrode lorsque l'énergie (calculée) d'adsorption du solvant était plus élevée que celle du monomère. Ces corrélations, bien que qualitatives, renforcent l'idée qu'une chimisorption préalable des molécules de monomères est une condition au moins nécessaire pour engendrer le polymère greffé. Fort de ces observations et de ces prédictions théoriques, un besoin s'est donc fait sentir de développer une installation permettant d'étudier dans un environnement contrôlé, l'adsorption des molécules de solvant et de monomères sur les sites métalliques du substrat.

Etudier les interactions susceptibles de se développer entre une phase liquide et un substrat métallique gardé atomiquement propre est une tâche complexe qui suppose de faire face aux contraintes difficilement compatibles de la propreté UHV et de la chimie « en phase liquide » à pression atmosphérique. Pour ce faire, nous avons développé un réacteur d'interactions attendant à la chambre UHV où par ailleurs, nous préparons nos substrats métalliques atomiquement propres par les procédures classiques de la physique des surfaces (dépôt par canon à électrons, abrasion ionique sous gaz inerte,...) (fig. 2.1). Avant d'aborder l'étude des adsorptions compétitives, nous avons d'abord calibré les performances de notre installation en choisissant un couple molécule organique (thiols) /substrat métallique (Ni) particulièrement sensible à toutes traces d'oxygène subsistant dans le milieu réactionnel.

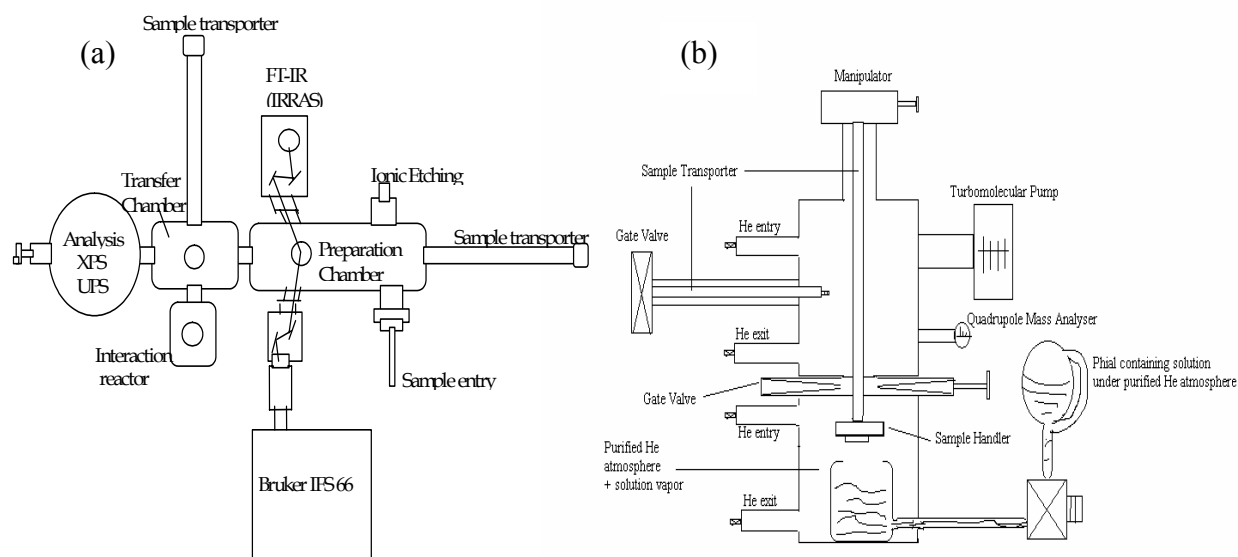


Figure 2.1 : (a) *Vue schématique de l'installation UHV regroupant méthodes de préparation et méthodes d'analyses des échantillons ;* (b) *vue schématique du réacteur d'interaction phase liquide sous atmosphère hautement purifiée / surface métallique atomiquement propre.*

Le vide du réacteur peut être cassé à l'aide d'un gaz neutre (He) hautement purifié (par passage sur tamis moléculaire maintenu à basse température (-23°C , pour piéger la vapeur d'eau) et four à mousse de Ti opérant à 900°C , pour éliminer les traces d'oxygène) et une pression équivalente à la pression atmosphérique peut ainsi être restaurée avant l'introduction des fluides. Les pressions partielles résiduelles en H_2O , O_2 et N_2/CO qui règnent dans l'enceinte sont alors de l'ordre de 5.10^{-9} mbar, 2.10^{-9} mbar et 3.10^{-9} mbar respectivement. Ces très faibles pressions en contaminants oxygénés nous permettent de garder une surface métallique atomiquement propre (exempte d'oxyde) pendant un temps suffisamment long, comme l'attestent les études menées sur des substrats (Ni) et des molécules (thiols) hautement sensibles à l'oxydation fig. 2.2). En effet, l'adsorption des thiols conduit à la formation d'ions sulfonates (169.0 , 167.3 , 165.3 eV) sur l'oxyde métallique alors que ces molécules gardent leur intégrité thiolate (162.8 , 161.8 eV) sur le substrat abrasé ayant séjourné 30 minutes dans la chambre d'interaction sous atmosphère d'He avant la mise en contact avec le thiol. Les résultats enregistrés sont en parfait accord avec ceux obtenus sur un substrat de Ni dont l'oxyde a été préalablement réduit par électrochimie [3-6].

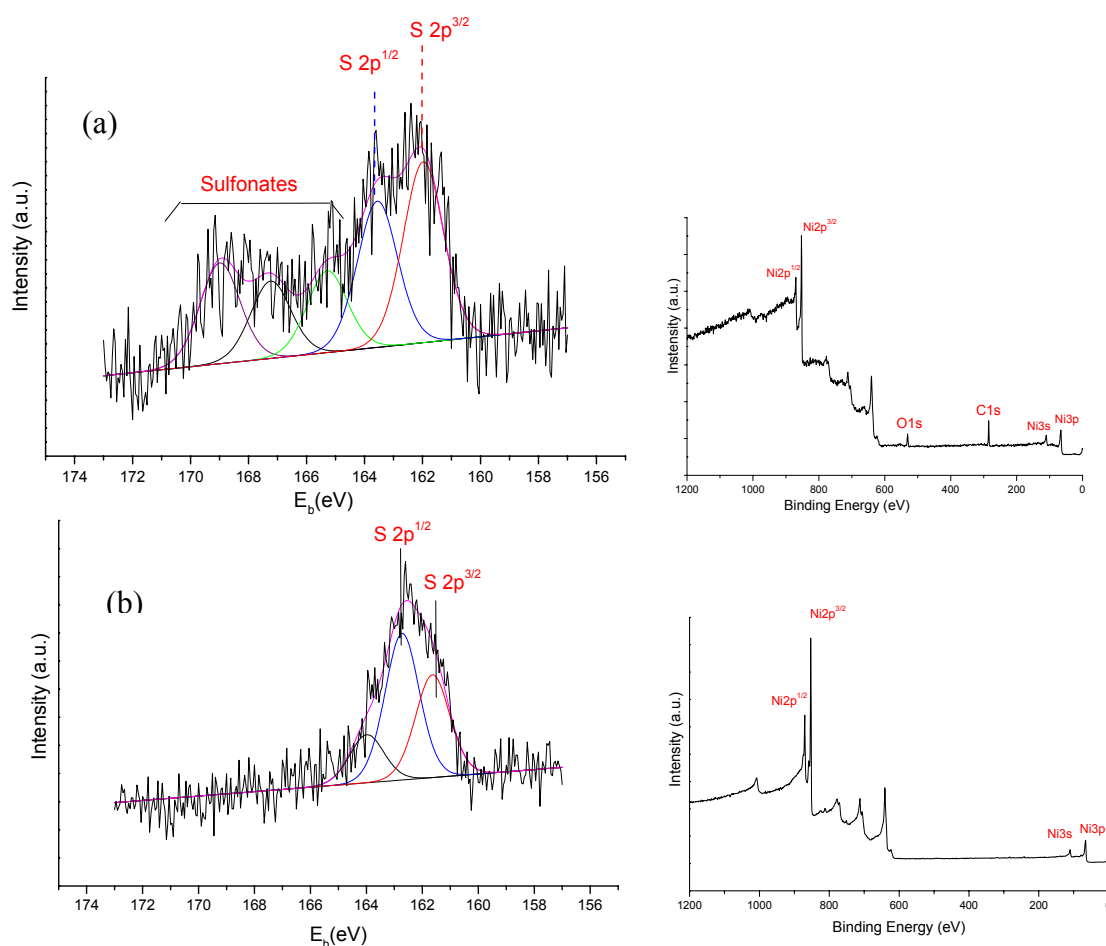


Figure 2.2 : Spectres XPS ($\text{AlK}\alpha$ 1486.6 eV, monochromatée) des niveaux de cœur S 2p de la région interfaciale (a) entre C_{12}SH et NiO sous atmosphère d'He purifié (droite : spectre global de la surface métallique avant abrasion ionique) ; (b) entre C_{12}SH et Ni sous atmosphère d'He purifié (droite : spectre global de la surface métallique après abrasion ionique et séjour prolongé (30 minutes) dans le réacteur sous He purifié)

Dans un premier temps, nous avons étudié séparément l'adsorption des molécules de solvant (acétonitrile) et de monomères (acrylonitrile). L'acétonitrile est un solvant couramment utilisé en électrochimie en milieu organique et sa chimisorption sur métal a été largement étudiée. Deux types de configurations d'adsorption sont possibles : l'acétonitrile forme soit une liaison de type π avec le substrat métallique via le groupement nitrile, soit une liaison via la paire libre de l'atome d'azote [7-12].

Les analyses XPS effectuées sur les molécules d'acétonitrile adsorbées sur divers substrats métalliques polycristallins (Cu, Pt, Ni) dans notre installation sous atmosphère contrôlée d'He sont en accord avec des études réalisées sous UHV et la géométrie d'adsorption que l'on peut en déduire fait intervenir les deux atomes du groupement nitrile : on observe en effet une diminution des énergies de liaison des composantes C 1s et N 1s correspondantes (fig. 2.3). La chimisorption entraîne donc une augmentation de l'hybridation des deux atomes du groupement CN qui forment une liaison covalente avec le substrat.

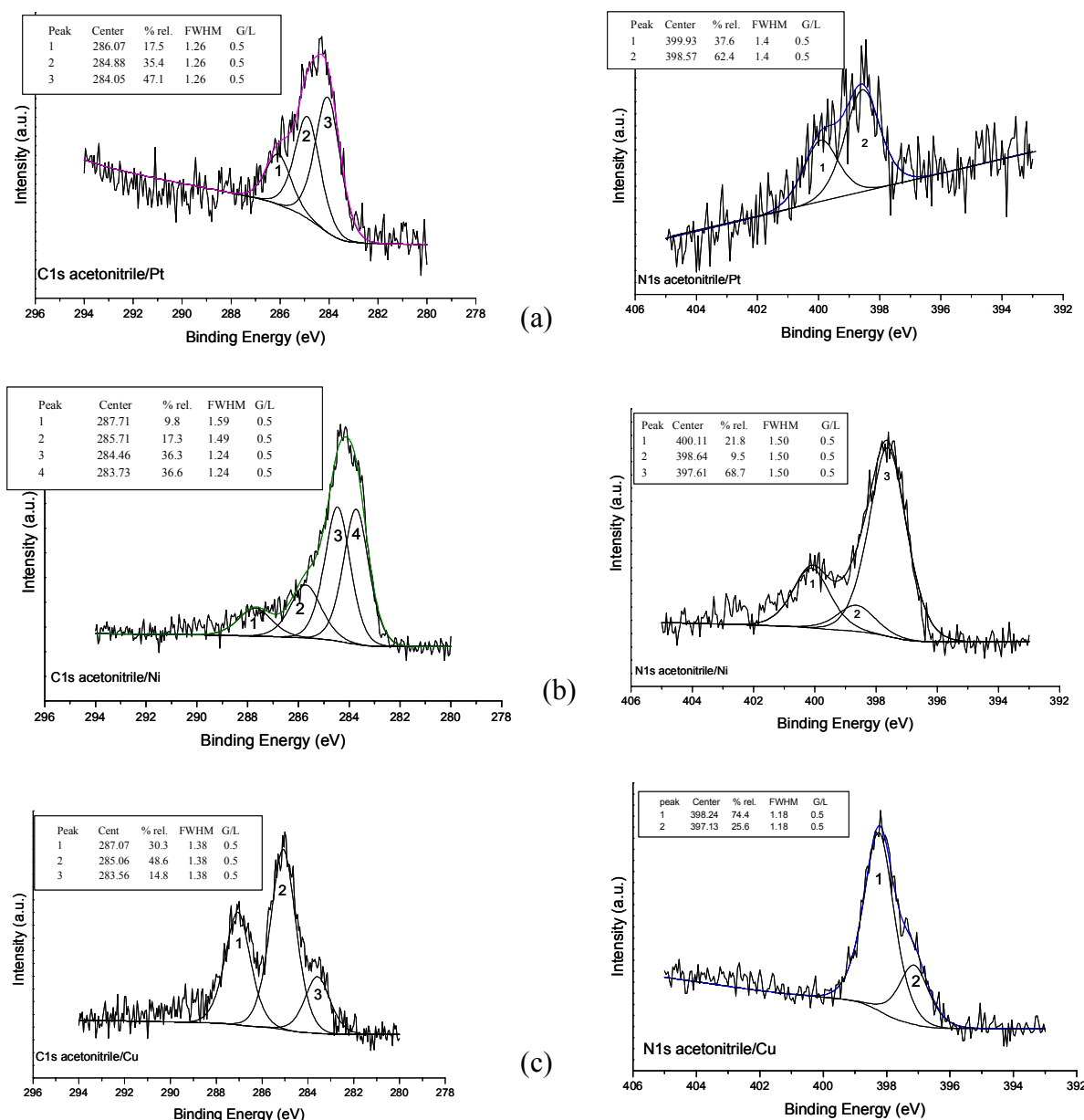


Figure 2.3 : Spectres XPS ($AlK\alpha$ 1486.6 eV, monochromatée) des niveaux de cœur C 1s (à gauche) et N 1s (à droite) de la région interfaciale entre les molécules d'acétonitrile et (a) Pt, (b) Ni, (c) Cu atomiquement propres sous atmosphère d'He purifié.

Nous avons appliqué la même procédure à l'étude de l'adsorption des molécules d'acrylonitrile. La figure 2.4 reprend la décomposition des niveaux de cœur C1s et N1s des molécules adsorbées.

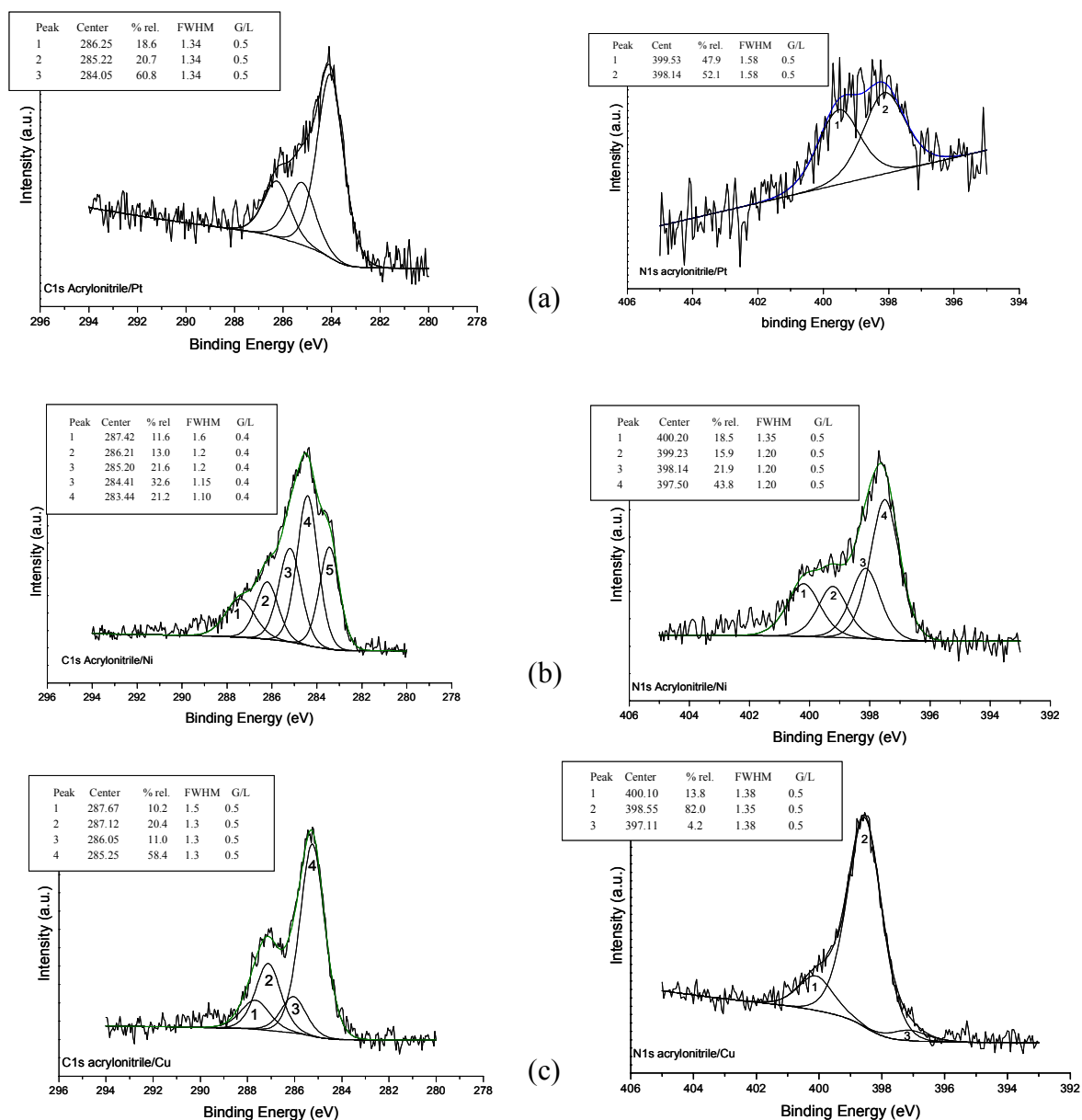


Figure 2.4 : Spectres XPS ($AlK\alpha$ 1486.6 eV, monochromatée) des niveaux de cœur C 1s (à gauche) et N 1s (à droite) de la région interfaciale entre les molécules d'acrylonitrile et (a) Pt, (b) Ni, (c) Cu atomiquement propres sous atmosphère d'He purifié.

Il faut rappeler que les substrats utilisés sont polycristallins. Il est donc très probable que les spectres expérimentaux résultent de la superposition des déplacements chimiques correspondant aux différentes géométries possibles calculées sur substrat monocristallin [1, 2]. De ces analyses XPS et compte tenu des travaux théoriques de Crispin *et al.* [1, 2, 13, 14], il ressort que la molécule d'acrylonitrile sur des substrats réactifs tels que le Ni et le Pt tend à développer des interactions de type di- π , impliquant une modification de l'hybridation des atomes de la molécule (fig. 2.5a). Sur le Cu, par contre, le groupement nitrile de la molécule semble interagir avec la surface via une interaction de type di- σ (fig. 2.5b).

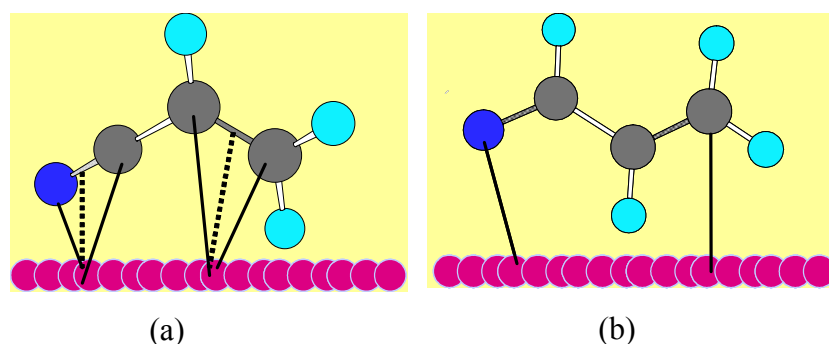


Figure 2.5 : vues schématiques des géométries d'adsorption des molécules d'acrylonitrile sur (a) Pt, Ni ; (b) Cu.

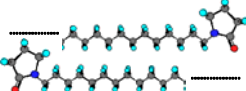
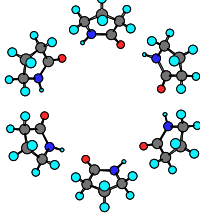
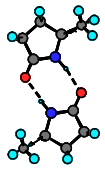
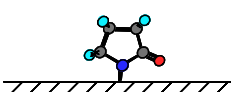
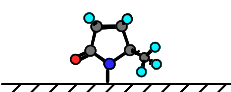
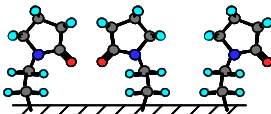
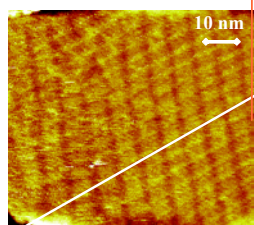
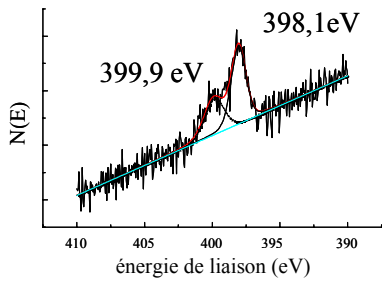
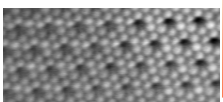
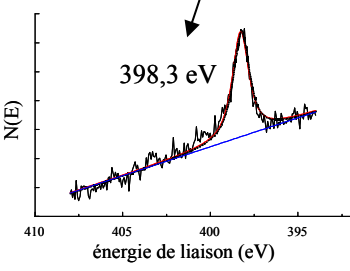
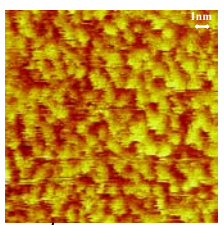
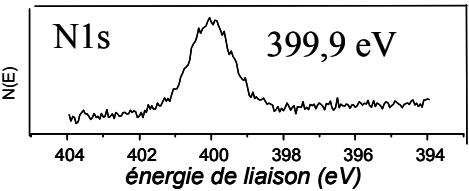
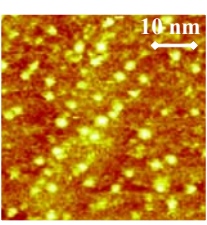
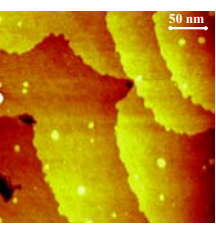
On dispose ainsi d'un outil précieux pour suivre les adsorptions compétitives monomères/solvant/substrats permettant de sonder, la trace « gelée » des premières étapes de l'électrogreffage. Cet outil permettra également d'étudier les adsorptions préférentielles lorsque le milieu réactionnel contient plusieurs monomères.

2. Interactions molécules organiques / substrats métalliques traquées à l'échelle moléculaire

La présence d'une couche organique sur un solide confère à sa surface de nouvelles propriétés. La maîtrise de celles-ci nécessite une connaissance détaillée des processus mis en jeu. Les microscopies à champ proche et, plus particulièrement, la microscopie à effet tunnel, sont des outils qui permettent d'étudier, à l'échelle moléculaire, la structure et les propriétés de monocouches de molécules adsorbées sur la surface. Dans la perspective d'étudier les premiers stades de la croissance des films électropolymérisés, nous avons entrepris l'étude de l'adsorption spontanée de petites molécules portant un groupement pyrrolidone sur Au (111). Ces travaux ont montré que (i) sous certaines conditions, il était possible d'imager par STM la fonction pyrrolidone (cf. auto-assemblage des molécules de triacontane pyrrolidone sur Au et graphite) ; (ii) les molécules de pyrrolidone étaient capables de s'auto-assembler sur une surface Au (111) en formant, par liaisons hydrogène, des hexamères ; (iii) la présence d'un groupement méthyle en α du groupe pyrrolidone suffit pour donner lieu à une couche désordonnée, cette dernière molécule ne pouvant former que des dimères ; (iv) les couches de NVP/PVP sont toutefois invisibles par STM, sans doute à cause de leur trop grande mobilité autour de leur point d'ancrage. L'ensemble de ces résultats est succinctement compilé dans le tableau 2.1.

Tandis que les spectres XPS issus de la couche de méthyl pyrrolidone révèlent la présence d'un seul type de liaison entre l'atome d'azote et la surface d'or (déprotonation de l'azote) ceux de la couche de pyrrolidone montrent un pic dédoublé qui signe l'existence d'atomes d'azote impliqués dans deux types de liaison. Les structures de la monocouche de ces deux molécules apparaissent très différentes dans les images STM : la monocouche est désordonnée pour la méthyl pyrrolidone mais localement ordonnée pour la pyrrolidone. La structure moléculaire de cette couche peut être décrite soit comme une surstructure $\sqrt{21} \times \sqrt{21} R \pm 11^\circ$ par rapport au réseau de l'or (111) ou comme une couche auto-assemblée d'anneaux formés de six molécules. Des calculs semi-empiriques montrent que six molécules de pyrrolidone disposées à plat interagissent par des liaisons hydrogène pour former un anneau constitué de molécules dont le plan du cycle fait un angle de $\sim 30^\circ$ par rapport à la normale à la surface. Compte tenu de ce résultat, la formation de cette structure ordonnée est expliquée par un processus à trois étapes impliquant deux types d'auto-assemblage. Lors de la première étape, des anneaux constitués de six molécules de pyrrolidone se forment au voisinage de la surface par auto-assemblage. La deuxième étape correspond à l'auto-organisation de ces hexamères pour recouvrir la surface d'or. Enfin, certaines de ces molécules se chimisorbent aux atomes d'or par déprotonation de l'atome d'azote (comme le révèle la composante à 398.6 eV sur le spectre N1s de la monocouche) [16].

Nous avons également suivi les modifications structurales d'une surface de graphite pyrolytique provoquées par l'application d'une tension électrique élevée sur une pointe de STM plongée dans une solution de N-vinylpyrrolidone dans du tétradécane. Pour une tension appliquée à la pointe supérieure ou égale à 3 V, des îlots correspondant à un greffage local de molécules de vinylpyrrolidone provoqué par la pointe du STM apparaissent sur la surface (fig. 2.6) [17]. Ce mode de greffage moléculaire ouvre un nouveau champ de construction de nanostructures présentant des applications potentielles intéressantes, en biologie notamment. L'acquisition récente par notre groupe d'un STM pouvant fonctionner en mode SECM (Scanning ElectroChemical Microscope) va nous permettre d'approfondir nos recherches dans ce domaine.

Interactions	NTP*	pyrrolidone	méthyl-pyrrolidone	NVP
• Physi-sorption Interactions entre molécules	• forces de Van der Waals entre chaînes 	• liaisons H hexamères 	• liaisons H dimère possible 	
• Chimie-sorption		 • par N	 • par N	 • par C
	 	 	 	  Sans polarisation ↓ Sous polarisation

* NTP = N-triacontane pyrrolidone

Tableau 2.1 : Etudes de l'adsorption sur Au, de molécules portant un groupement pyrrolidone, par STM et XPS [15]

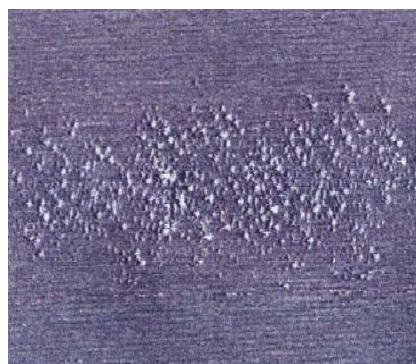


Figure 2.6 : Greffage local de molécules de NVP provoqué par la pointe du STM qui a balayé une bande de surface de graphite avec une tension appliquée de 3 V. Chaque îlot correspond à plusieurs molécules ; taille de l'image : 300 x 300 nm², échelle z = 0.8 nm.

3. De la compréhension des interactions polyamide-6,6/métal vers une solution technologique...

Ce travail a été réalisé en collaboration avec un industriel de la chimie dans le but de comprendre l'encrassement de réacteurs de polycondensation lors de la synthèse du polyamide-6,6 (nylon, PA-6,6). La possibilité de réactions chimiques secondaires parasites intervenant dans la masse du polymère fondu - soit du fait du milieu réactionnel, soit du fait de contraintes thermiques - a été envisagée par l'industriel. L'objet de notre contribution est d'examiner l'influence d'un contact prolongé du polymère sur les parois métalliques du réacteur, à la température de fusion du polymère.

Notre démarche a été « d'épurer » le problème industriel en découplant les facteurs susceptibles d'initier la dégradation du polymère. Nous avons mis en présence la phase organique parfaitement définie (nylon pur) avec différents substrats métalliques atomiquement propres (tels que Pt et Cu), afin de suivre, à l'échelle moléculaire, l'influence de la structure électronique du métal sur l'adhésion et/ou les modifications structurales du polymère. Nous avons développé pour cela un dispositif expérimental sous ultra-vide (fig. 2.7) qui regroupe réacteur d'interaction sous atmosphère contrôlée, techniques de préparation des substrats métalliques atomiquement propres et spectroscopies d'étude des surfaces (spectroscopies de photoélectrons X (XPS) et UV (UPS), spectroscopie infra-rouge par réflexion-absorption (IRRAS)). En UPS et IRRAS, le suivi des dégradations chimiques du polymère est simple, puisque la fonction amide secondaire du nylon donne une trace spectroscopique précise - qui sert de sonde - dans chacune des deux méthodes: un pic vers 14 eV (σ_{N-CO}) en UPS, et une bande d'absorption (dite amide I) à 1630 cm^{-1} en IRRAS. En UPS, la signature spectroscopique des doublets de l'oxygène, vers 5 eV (n_O) constitue une «sonde» secondaire (moins spécifiquement caractéristique de la fonction amide).

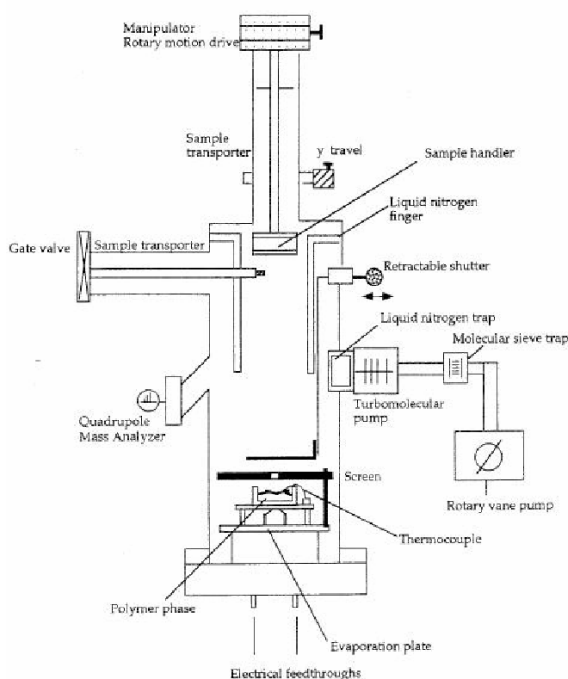


Figure 2.7 : vue schématique du réacteur d'interaction pour polymère fondu

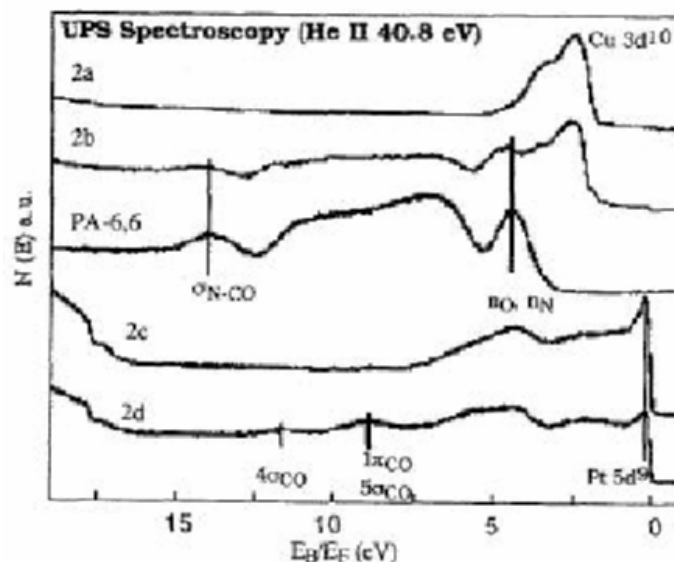


Figure 2.8 : spectres UPS (HeII, 40.8 eV) d'un film épais ($>10\text{ nm}$) de polyamide 6,6 (centre) ; et d'une surface de Cu (haut) et de Pt (bas), avant et après leur interaction avec la vapeur de nylon. L'épaisseur du film résultant de cette interaction est $< 2\text{ nm}$, les niveaux 5d du Pt et 3d du Cu étant encore visibles.

Lorsque la vapeur du polymère fondu est mise au contact de la surface de platine atomiquement propre, on observe la présence d'un film mince sur le substrat métallique. Toutefois, on constate la disparition de la signature spectroscopique $\sigma_{\text{N-CO}}$. Cette transformation s'accompagne de la disparition de la bande amide I en IRRAS. On constate simultanément l'apparition de deux structures vers 12 eV et 8 eV, qui sont des caractéristiques connues des orbitales $4\sigma_{\text{CO}}$ et $\{4\pi_{\text{CO}}, 5\sigma_{\text{CO}}\}$ respectivement. Une chimisorption dissociative du nylon au contact du Pt s'est produite, avec adsorption de fragments de type CO et N_xH_y . Sur le cuivre au contraire, on retrouve très nettement la trace des deux signatures spectroscopiques $\sigma_{\text{N-CO}}$ et NO , ce qui indique que le polymère a gardé toute son intégrité chimique sur le cuivre (fig. 2.8) [18]. Le polymère réagit donc différemment suivant la nature du substrat.

La description de l'interaction molécule organique/surface métallique au niveau moléculaire est au cœur de la compréhension des mécanismes d'adhésion. Le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) permet d'évaluer de manière relative le mode et l'amplitude des transferts électroniques initiaux sélectionnant un chemin réactionnel dans l'hypothèse de non croisement. Pour ce faire, des paramètres globaux et locaux sont introduits pour chaque antagoniste. Ils permettent de retrouver à l'échelle locale et globale les notions suggérées par le principe des acides et bases durs et mous introduits par Pearson [19].

Décrire l'interaction complète molécule organique/surface métallique, même à un stade précoce, nécessite la prise en compte des effets purement électrostatiques (englobant conventionnellement les forces physiques et les répulsions nucléaires) et des effets de transfert électronique. Dans ce formalisme, chaque antagoniste de la réaction ($\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{A} \dots \text{B}$) peut être caractérisé par son potentiel chimique μ (égal à l'opposé de l'électronégativité) et sa dureté η (ou sa mollesse $S = 1/2\eta$) (tableau 2.2, [20-24]). La molécule (ou la surface) de plus haut μ est dénommée base, l'autre acide. Le transfert a lieu de la base vers l'acide et est d'autant plus important que la différence ($\mu_{\text{B}} - \mu_{\text{A}}$) est grande. Ce transfert est en retour d'autant plus inhibé que la somme des duretés, ($\eta_{\text{A}} + \eta_{\text{B}}$), est grande. Au-delà du potentiel chimique et de la dureté, caractérisant A et B dans leur globalité, Parr et Yang [20] ont introduit pour chaque molécule la fonction de Fukui $f(r)$, égale à la dérivée de la densité $\rho(r)$ par rapport au nombre N d'électrons qu'elle comporte, ainsi que la mollesse locale $s(r) = S f(r)$ [25]. Ces propriétés locales indiquent les zones privilégiées d'approche d'un réactif vis-à-vis d'un substrat.

En résumé, (i) la dureté η de deux systèmes en interactions indique d'une manière relative la nature des interactions prédominantes : des interactions de type électrostatiques prédominant entre des systèmes « durs » (η élevé) tandis que le transfert de charge est la composante majoritaire des interactions entre systèmes « mous » (η faible) ; (ii) lorsque le transfert de charge est la composante majoritaire des interactions, le sens du transfert électronique est déterminé par la différence entre les potentiels chimiques μ respectifs des deux antagonistes ; (iii) enfin, la régio-sélectivité du transfert peut être déterminée à partir des fonctions de Fukui $f(r)$ des deux systèmes.

Pratiquement, les paramètres η , μ et $f(r)$ pour une molécule peuvent être estimés à partir de la position relative des orbitales frontières HOMO-LUMO (tableau 2.2). Nous les avons calculé pour la molécule de N-méthylformamide (qui contient le même groupement fonctionnel que le polyamide-6,6). Pour les métaux, il a été montré que $\mu = -\phi$, avec ϕ le travail de sortie du métal et $\eta = 1/2g(\varepsilon_F)$ où $g(\varepsilon_F)$ représente la densité d'états électroniques (DOS)

au niveau de Fermi du métal [20]. Il est important de souligner et de rappeler que le formalisme DFT du concept acide-base de Lewis est restreint aux étapes initiales de l'interaction : « il s'agit uniquement d'essayer de décrire le chemin réactionnel aussi loin que possible à partir des seules caractéristiques électroniques et géométriques des réactants forcés à rester dans un état non perturbé » [26].

Compte tenu des potentiels chimiques de deux substrats métalliques ($\mu_{\text{Cu}} = -4.8$ eV, $\mu_{\text{Pt}} = -5.6$ eV), et de la phase organique ($\mu_{\text{N-méthylformamide}} = -6.0$ eV), ces deux métaux agissent comme des bases de Lewis vis-à-vis de la phase organique et le cuivre est « plus basique » que le Pt. Mais le cuivre est un métal à bande d complète dont la densité d'états électroniques au niveau de Fermi est plus faible que celle du Pt qui, lui, possède une bande d incomplète. En terminologie DFT acide-base de Lewis, le cuivre est donc plus « dur » que le Pt ; cela signifie que les interactions qui se développent entre le PA-6,6 et le Cu sont plus de nature électrostatique que celles qui se développent entre le PA-6,6 et le Pt pour lesquelles la composante transfert de charge est dominante. Pour autant que la réactivité totale du système puisse être prédite à partir des premières étapes d'interactions, on peut donc prédire une modification chimique plus importante sur le Pt que sur le Cu.

Regardons maintenant la régio-sélectivité de l'interaction. La figure 2.9 reprend la carte des courbes d'iso-densité de la fonction de Fukui pour la molécule de N-méthylformamide considérée comme un acide de Lewis. On peut ainsi remarquer que le groupement amide secondaire contient deux sites acides au sens de Lewis : le proton porté par l'atome d'azote et le groupe carbonyle (et dans cet ordre). Les interactions métal/PA-6,6 peuvent donc résulter d'un échange de protons entre la surface et le groupe NH de la fonction amide et/ou d'une addition nucléophile sur le groupement carbonyle. Notons que cette dernière réaction implique un transfert de charge important puisqu'elle nécessite la transformation d'un carbone de type sp^2 en un carbone de type sp^3 .

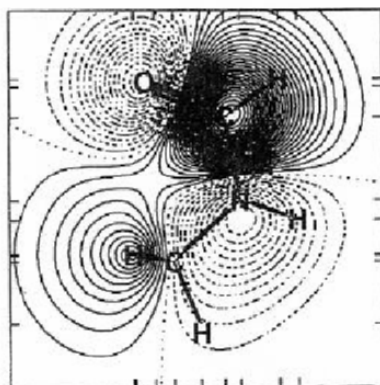


Figure 2.9 : courbes d'iso-densité de la fonction de Fukui pour la molécule de méthylformamide considérée comme acide de Lewis.

Si nous confrontons nos prédictions théoriques aux résultats expérimentaux, on peut dire que sur le Cu, c'est essentiellement une réaction de Brønsted de surface qui prédomine (comme en témoigne la composante basse énergie observée sur le niveau de cœur N 1s correspondant à l'adsorption de la base conjuguée $\text{R}-\text{N}^-(\text{C}=\text{O})-\text{R}'$ sur la surface de Cu) (fig. 2.10b). Le fait que l'intégrité chimique du polymère soit préservée sur le Cu indique que la réaction d'addition nucléophile ne se produit pas ou du moins est très nettement

minoritaire. Par contre, la présence de fragments de type CO et N_xH_y sur le Pt est compatible avec une attaque nucléophile du groupement carbonyle par les sites métalliques de surface. Le comportement de ces deux métaux suit donc finalement leurs propensions respectives à être impliquées dans des interactions avec transfert de charge plus ou moins important, propension faible pour le Cu étant donné sa « dureté » (au sens DFT de Lewis) et plus grande pour le Pt.

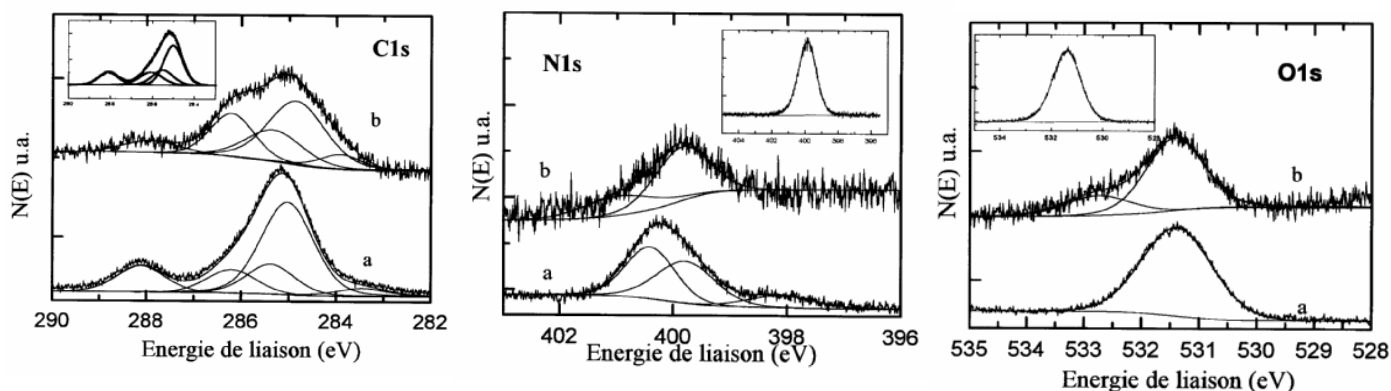


Figure 2.10 : Spectres XPS des niveaux de cœur C1s, N1s, O1s, des surfaces de Cu (a) et Pt (b) après exposition aux vapeurs de PA-6,6. Encadré : Spectres XPS du polymère témoin

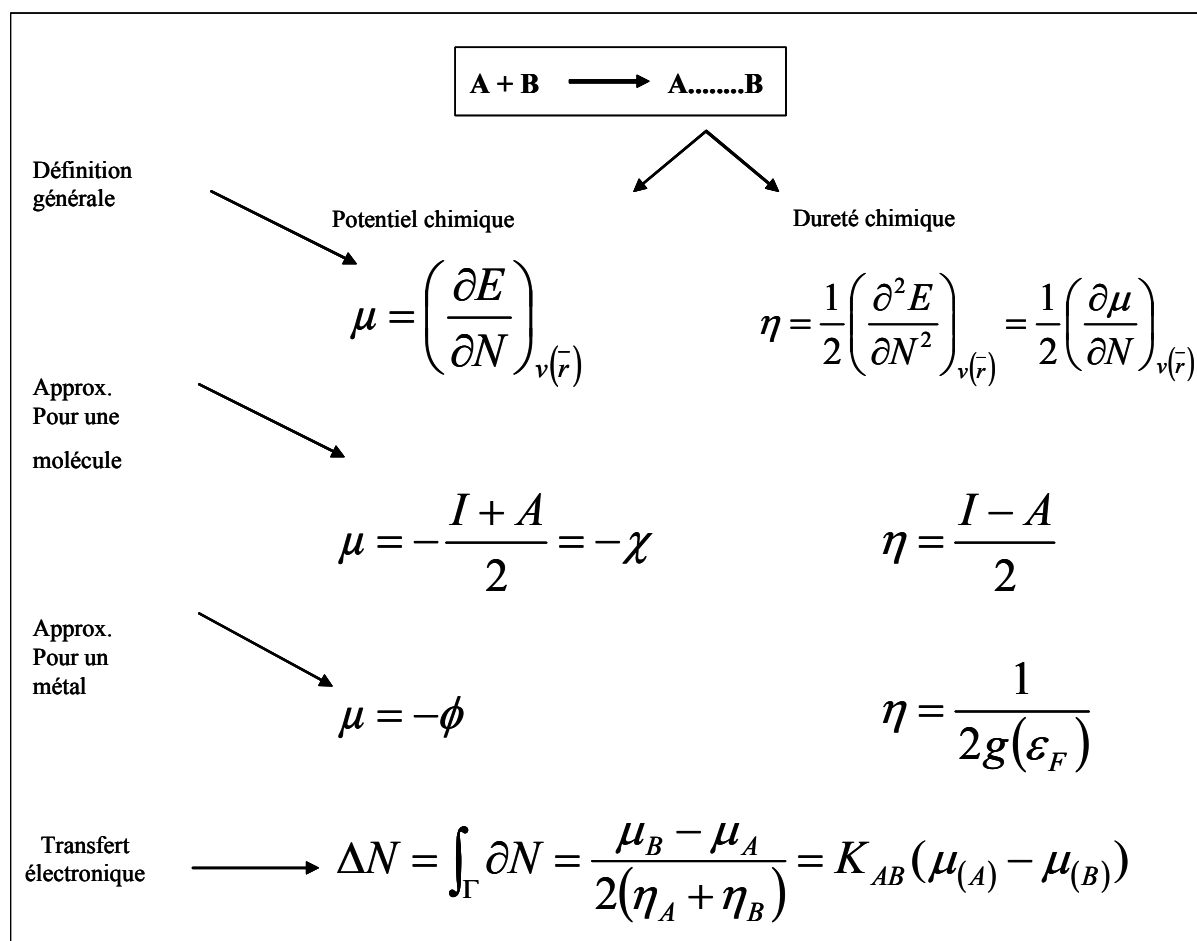


Tableau 2.2 : Réaction acide-base de Lewis selon le formalisme de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) : I =potentiel de 1^{ère} ionisation, A =1^{ère} affinité électronique, ϕ =travail de sortie du métal, $g(\epsilon_F)$ =DOS au niveau de Fermi

Quelles conséquences pour la problématique industrielle : l'encrassement du réacteur de polycondensation ?

La question posée est de comprendre pourquoi au stade terminal de la polycondensation du PA-6,6, les parois en inox 316L du réacteur (aussi appelé finisseur) se recouvrent d'une « croûte » (fig. 2.11) fortement adhérente sur les parois et qui croît au cours du temps jusqu'à provoquer l'immobilisation de la vis d'Archimède (qui traverse ce réacteur et assure l'entraînement du polymère fondu), nécessitant alors l'arrêt de la chaîne de production, le transvasement de la charge de polymère fondu du réacteur vers un second prêt à l'emploi et le décapage manuel des parois. On imagine aisément le coût de telles opérations qui se produisent environ tous les trois mois. Aussi comprendre le mécanisme qui donne lieu à la formation de ces résidus solides sur les parois revêt une importance cruciale pour l'entreprise.



Figure 2.11 : Résidus solides qui se forment sur la paroi du réacteur du finisseur

Les données du problème sont les suivantes : parois du réacteur en inox 316L, portées à une température élevée (260°C, température de fusion du PA-6,6), dans une atmosphère humide (puisque à ce stade du procédé, il s'agit de terminer la phase de polycondensation), en présence d'un milieu réactionnel très visqueux de sorte que la vitesse du fluide de polymère fondu est quasi nulle aux parois, entraînant de long temps de contact sur cette paroi métallique. On se trouve donc en face d'un problème complexe car la source des dégradations peut être multiple :

- (i) celles-ci peuvent être le résultat de réactions secondaires accompagnant le processus de polycondensation et survenant dans la masse de polymère fondu (ce point a fait l'objet d'études approfondies de la part de l'industriel mais celles-ci n'ont pas permis d'isoler des paramètres pertinents susceptibles d'apporter une explication satisfaisante)
- (ii) elles peuvent résulter de contraintes thermiques conduisant au « crackage » du polymère
- (iii) elles peuvent être initiées à partir de la paroi métallique

Nous nous sommes attachés à étudier tout particulièrement ce dernier point en réalisant un système maquette reproduisant les paramètres mis en jeu dans le finisseur. La méthodologie adoptée est la suivante :

- (i) fabrication d'objets « maquette » : les différents composants métalliques de l'inox 316L (Cr, Fe, Ni) ainsi que le Cu et un substrat isolant (KBr), placés dans un creuset en silice, sont recouverts de billes de PA-6,6 et portés à la température de fusion du polymère dans un réacteur permettant de travailler sous vide ou sous atmosphère humide contrôlée. Le choix des substrats étudiés s'est fait en fonction du critère « mollesse » (tel que décrit par le formalisme DFT du concept acido-basique de Lewis) étant donné que d'après ce concept, la tendance à promouvoir une interaction chimique au-delà des simples interactions de Van Der Waals sera d'autant plus forte que les systèmes seront « mous » (ce qui, par ailleurs, a été vérifié dans le cas des interactions PA-6,6/Pt et PA-6,6-Cu).
- (ii) confrontation des objets ainsi obtenus aux échantillons « post-mortem » provenant des résidus du finisseur en utilisant les techniques d'analyses spectroscopiques de surface (XPS, UPS, Auger et IR). Cette démarche sera réussie si les analyses effectuées sur nos objets « maquette » convergent vers celles réalisées sur les échantillons post-mortem.

Cette étude a permis de mettre en évidence :

- (i) le rôle particulier joué par le Fe et dans une moindre mesure par le Cr sur l'adhésion du PA-6,6 et l'initiation de sa dégradation (fig. 2.12)

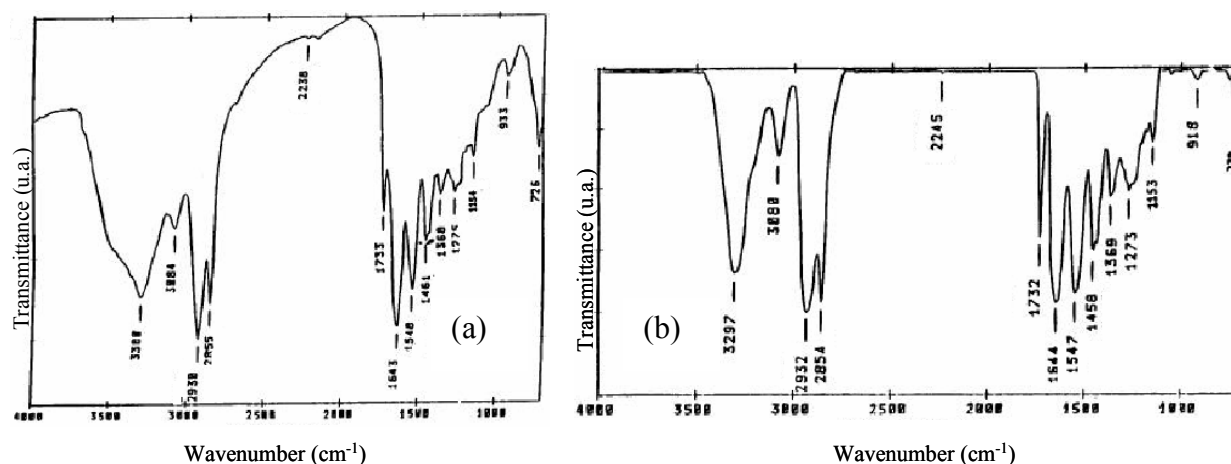


Figure 2.12 : (a) Spectre IR, en transmission, des résidus récupérés sur des pastilles de Fe après contact prolongé (5 heures) avec le PA-6,6 fondu sous atmosphère humide ; (b) spectre IR, en transmission, des coupes microtomes de 10 µm provenant des résidus du finisseur.

- (ii) une ségrégation superficielle en Fe à la surface d'inox 316L lorsque celui-ci est traité thermiquement à l'air ou en atmosphère humide, alors que le Cr reste prépondérant en surface lorsque l'inox est chauffé sous vide (fig. 2.13)

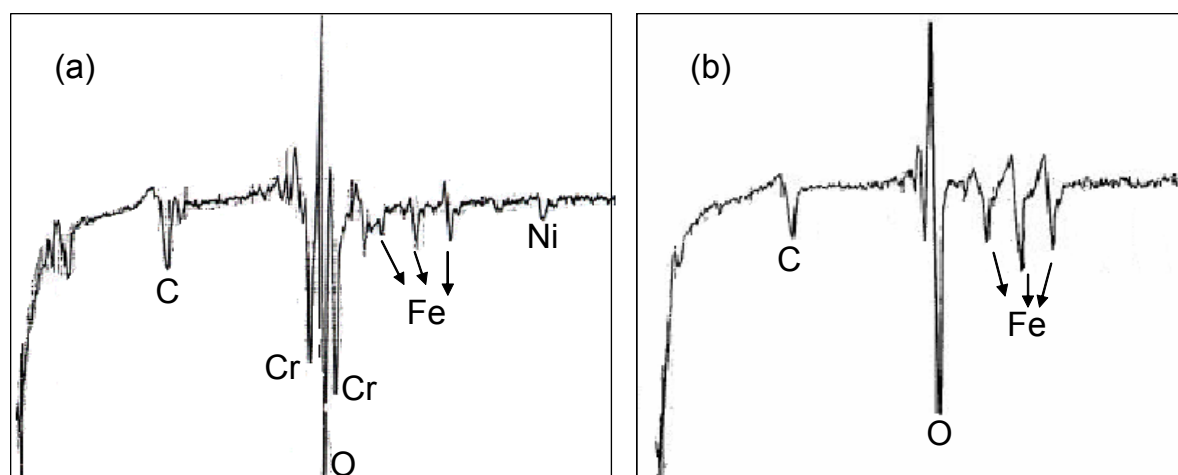


Figure 2.13 : Spectres Auger d'une surface d'inox 316L soumise à un traitement thermique (300°C)
(a) sous vide (10^{-7} torrs) ; (b) sous atmosphère d'air humide

(iii) la non dégradation du polymère au contact de matériaux tels que la silice, KBr et le Cu

Les résultats obtenus démontrent clairement que les substrats mous (Fe, Cr) caractérisés par des niveaux électroniques de part et d'autre du niveau de Fermi disponibles et facilement accessibles ($g(\varepsilon_F)$ grand, d'où η faible), peuvent donner lieu à des processus de « rétrodonation électronique » entre les deux protagonistes du couple acide-base de Lewis, et engendrer la fragmentation du polymère ; ces fragments pouvant eux-mêmes subir des dégradations thermiques tel que cela est détaillé dans le tableau 2.3. Par contre, les substrats de types « durs » (oxydes, matériaux ioniques) ne développent pas d'interactions privilégiées avec la phase organique.

En ayant ainsi identifié les facteurs responsables de la dégradation du polymère et expliqué les mécanismes d'interaction, il devient possible d'envisager une solution technologique au problème posé : pour éviter la formation des résidus solides sur les parois du réacteurs, il faut recouvrir celui-ci d'un matériau « dur » (type céramique) qui est inerte vis-à-vis du PA-6,6 et qui, en même temps, sert de couche barrière vis-à-vis de la diffusion des éléments métalliques. Le substrat qui s'est révélé au final le plus adéquat (inerte chimiquement vis-à-vis du PA-6,6, entraînant une faible adhérence du polymère fondu, résistant aux contraintes thermiques et dont le procédé de dépôt soit facilement industrialisable) est le dépôt SiO_x (fig. 2.14). Il a été préconisé de traiter par CVD les parois métalliques et cette technologie a été adoptée par l'industriel et appliquée sur les chaînes de filière en ligne du nylon.

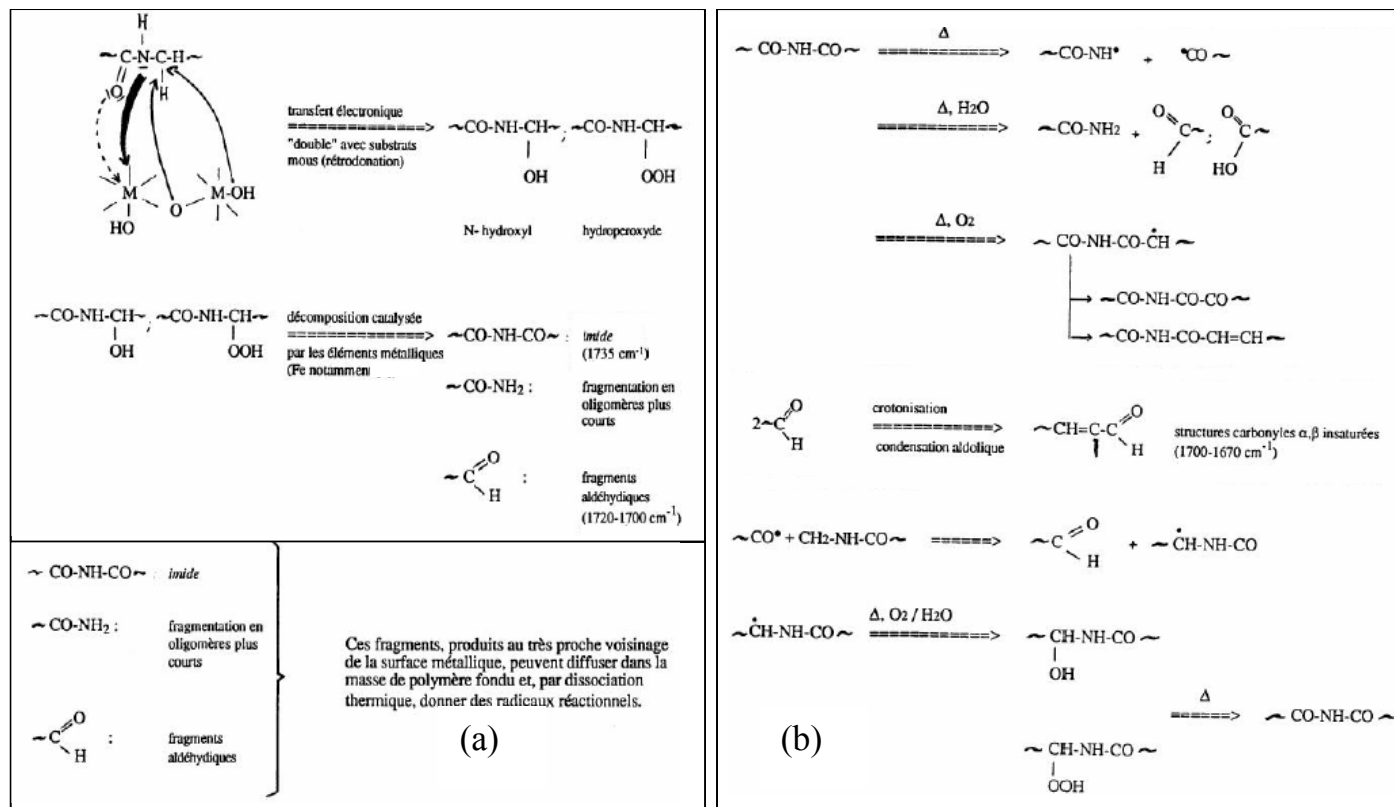


Tableau 2.3 : (a) Mécanismes de dégradations susceptibles de se développer à l'interface entre la paroi du réacteur et le PA-6,6 (ces schémas réactionnels sont issus des résultats obtenus dans notre étude et des données de la littérature [27-32] ; (b) propagation des défauts dans la masse de polymère fondu [27-32].

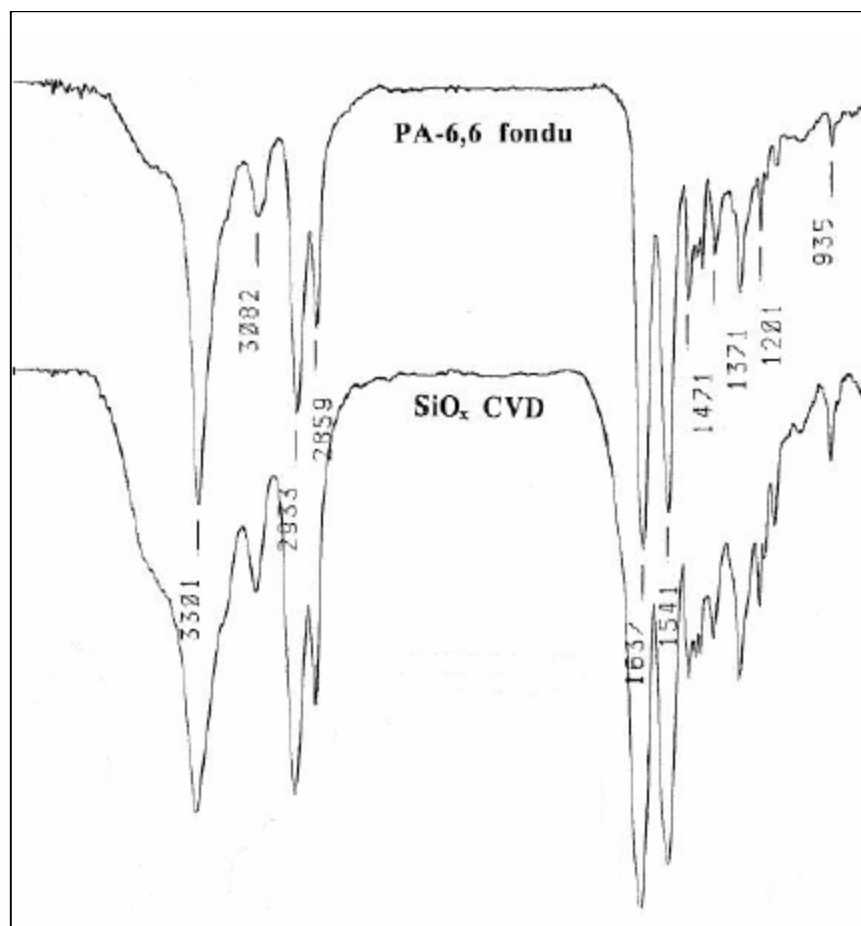


Figure 2.14 : Spectres FTIR, en transmission, du PA-6,6 fondu (référence) et du PA-6,6 fondu après contact prolongé sur SiO_x.

BIBLIOGRAPHIE

- [1]: X. Crispin, R. Lazzaroni, V.M. Geskin, N. Baute, P. Dubois, R. Jérôme, J.L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 176 (1999)
- [2]: X. Crispin, C. Bureau, V.M. Geskin, R. Lazzaroni, W.R. Salaneck, J.L. Brédas, *J. Chem. Phys.*, **111**, 3237 (1999)
- [3]: P.E. Laibinis, G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 9022 (1992)
- [4]: M. Itoh, H. Nishihara, K. Aramaki, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2018 (1994)
- [5]: M. Itoh, H. Nishihara, K. Aramaki, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1839 (1995)
- [6]: Z. Mekhalif, J. Riga, J.-J. Pireaux, J. Delhalle, *Langmuir*, **13**, 2285 (1997)
- [7]: S. Morin, B.E. Conway, G.J. Edens, M.J. Weaver, *Electroanal. Chem.*, **421**, 213 (1997)
- [8]: J.C. Hemminger, E.L. Muetterties, G.A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 62 (1979)
- [9]: K. Kishi, S. Ikeda, *Surf. Sci.*, **107**, 405 (1981)
- [10]: B. Bigot, F. Delbecq, V.H. Peuch, *Langmuir*, **11**, 3228 (1995)
- [11]: D.E. Gardin, A. Barbieri, J.D. Batteas, M.A. Vanhove, G.A. Somorjai, *Surf. Sci.*, **304**, 316 (1994)
- [12]: I. Villegas, M.J. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 458 (1996)
- [13]: V. Geskin, R. Lazzaroni, M. Mertens, R. Jérôme, J.L. Brédas, *Chem. Phys. Lett.*, **105**, 3278 (1996)
- [14]: X. Crispin, V. Geskin, R. Jérôme, R. Lazzaroni, J.L. Brédas, *Proceedings of the Second International Conference on Polymer-Solid Interfaces: From Model to Real Systems*, J.J. Pireaux, J. Delhalle, P. Rudolf, Eds., Presses Universitaires de Namur, Namur, p.53 (1996)
- [15]: C. Vasset, *Thèse de Doctorat*, Paris XI, Orsay (1998)
- [16]: Z.X. Xie, J. Charlier, J. Cousty, *Surface Science*, **448**, 201 (2000)
- [17]: J.S. Chen, J. Cousty, J. Charlier, G. Lécayon, *Langmuir*, **12**, 3252 (1996)
- [18]: J. Charlier, V. Detalle, F. Valin, C. Bureau, G. Lécayon, *J. Vac. Sc. Technol. A*, **15**, 353 (1997)
- [19]: (a) R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3533 (1963); (b) R.G. Person, *Science*, **151**, 172 (1966)
- [20]: R.G. Parr, W. Yang, *"Density Functional Theory of Atoms and Molecules"* (Oxford University Press), New York (1989)
- [21]: W. Yang and R.G. Parr, *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, **82**, 6723 (1985)
- [22]: M. Berkowitz, R.G. Parr, *J. Chem. Phys.*, **88**, 2554 (1988)
- [23]: L.H. Lee, *"Acid and base interactions"*, K.L. Mittal and H.R. Anderson Jr., Eds (VSP), Utrecht (1991)
- [24]: L.H. Lee, *"Fundamentals of Adhesion"*, L.H. Lee Ed. (Plenum Press), New York (1990)
- [25]: W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A*, **137**, 1697 (1965)
- [26]: C. Bureau, G. Deniau, P. Viel, G. Lécayon, *J. Adhesion*, **58**, 101 (1996)
- [27]: N.S. Allen, *Polym. Degrad. Stab.*, **8**, 55 (1984); *ibid.*, **23**, 165 (1989)
- [28]: N.S. Allen, *Eur. Polym. J.*, **21**, 517 (1985); *ibid.*, **26**, 237 (1990); *ibid.*, **28**, 23 (1992)
- [29]: J. Lemaire, *Macromolecules*, **18**, 1771 (1985); *ibid.*, **19**, 579 (1986)
- [30]: J. Lemaire, *Makromol. Chemie*, **188**, 1815 (1987)
- [31]: J. Lemaire, *Die Angew. Makromolek. Chemie*, **170**, 71 (1989)
- [32]: V. Rossbach, T. Karstens, *Chemiefasern, Textilindustrie*, **40/92**, 603 (1990)

CHAPITRE 3

De la compréhension
des mécanismes vers des applications
technologiques

Comme nous l'avons déjà dit, n'importe quel matériau interagit avec son environnement par sa surface externe. Il est ainsi d'une importance cruciale pour toute une série d'applications allant des procédés de dépollution à la microélectronique, des surfaces biocompatibles à l'électronique moléculaire, de trouver comment concevoir et construire des surfaces artificielles capables d'agir avec ce monde externe de façon prédéfinie. De plus en plus, à la notion de dépôt se substitue celle de *fonctionnalisation de surface*. C'est dans cette perspective que les travaux ci-après ont été entrepris en collaboration avec B. Mouanda, spécialiste en synthèse organique.

1. Les monomères aux groupements fonctionnels protiques

Jusqu'à présent, les monomères couramment utilisés au laboratoire sont des monomères vinyliques activés aprotiques (AN, MAN, MMA, BUMA, NVP, 4-VP). En effet, nous avons démontré que l'obtention de films polymères par électrogreffage de monomères vinyliques activés sur les surfaces conductrices procède grâce à une électro-initiation de la réaction de polymérisation à partir de la surface, suivie d'une croissance des chaînes, monomère par monomère (chapitre 1). La formation de ces chaînes greffées s'effectue donc par polymérisation purement chimique et est, par conséquent, sensible à la présence d'inhibiteurs chimiques de cette croissance : par exemple, dans le cas d'une polymérisation anionique, la propagation des chaînes peut être interrompue notamment par la présence dans le milieu réactionnel de protons. Notons, qu'avant même que les mécanismes réactionnels de l'électrogreffage de monomères vinyliques aient été compris, ce point technique bloquant avait été clairement identifié [1]. Par la suite, il a été démontré que la teneur en protons constitue même le paramètre majeur qui pilote la formation du polymère en solution [2].

Ainsi, les traces d'eau et plus généralement les protons labiles des solvants protiques et/ou des monomères semblent préjudiciables à la croissance des chaînes greffées. Du fait de ces limitations portant à la fois sur les solvants et les types de monomères de synthèse, l'électrogreffage a été considéré pendant longtemps comme un procédé ne permettant que le greffage de polymères relativement peu intéressants (faible réactivité intrinsèque des groupements nitriles, par exemple) du point de vue de la fonctionnalisation chimique des surfaces.

Un besoin existe cependant de pouvoir réaliser la fonctionnalisation de surfaces conductrices ou semi-conductrices par des couches organiques présentant une grande variété de groupements fonctionnels, en grand nombre par unité de surface, de façon à assurer des réactions de post-fonctionnalisation, plus rapides que celles disponibles actuellement. Toutefois, il n'est pas nécessaire d'assurer une croissance de chaînes longues sur la surface pour pouvoir bénéficier de la fixation des groupements fonctionnels portés par les monomères vinyliques fonctionnalisés. Dans cette optique, les réactions parasites, voire les réactions de terminaison, qui peuvent apparaître du fait de la présence – sur le monomère vinylique initial – de groupements fonctionnels protiques ou réactifs par rapport à l'extrémité en croissance, sont de peu d'importance pour autant qu'elles ne consomment pas la totalité des groupements fonctionnels présents sur les précurseurs. De ce point de vue, cette technique permet alors d'obtenir en une étape ce que l'on pouvait obtenir en deux étapes minimum en passant par la fabrication au préalable d'une couche d'oxyde suivie d'une fonctionnalisation chimique par un primaire d'adhésion bi-fonctionnel [3-8] et assure en plus la fabrication d'une couche ayant une contribution importante à la solidité de l'interface.

C'est pourquoi il nous a paru malgré tout intéressant d'étudier le comportement électrochimique de monomères protiques ou comportant un groupement fonctionnel susceptible de réagir avec l'extrémité en croissance.

1.1 Electropolymérisation du Méthacryloyl-succinimide (MASU)

La molécule de méthacryloylsuccinimide (fig. 3.1) contient un groupement fonctionnel (le groupe succinimide) ayant un caractère électrophile, donc susceptible de réagir avec l'extrémité anionique en croissance lors de l'électropolymérisation.

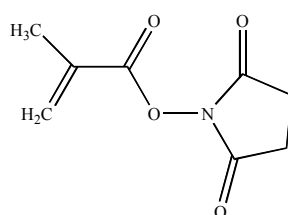


Figure 3.1 : Structure moléculaire de la molécule de méthacryloylsuccinimide (MASU)

Dans un premier temps, nous avons étudié le comportement électrochimique de cette molécule en solution diluée. Les voltamogrammes obtenus sur substrats métalliques pour une solution $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ dans la DMF en présence de $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ de TEAP sont reportés à la figure 3.2 pour un éventail de vitesses de balayage allant de 20 mV.s^{-1} à 1 V.s^{-1} . L'évolution linéaire de la densité de courant du pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage traduit bien le comportement diffusionnel de la molécule dans cette gamme de concentrations.

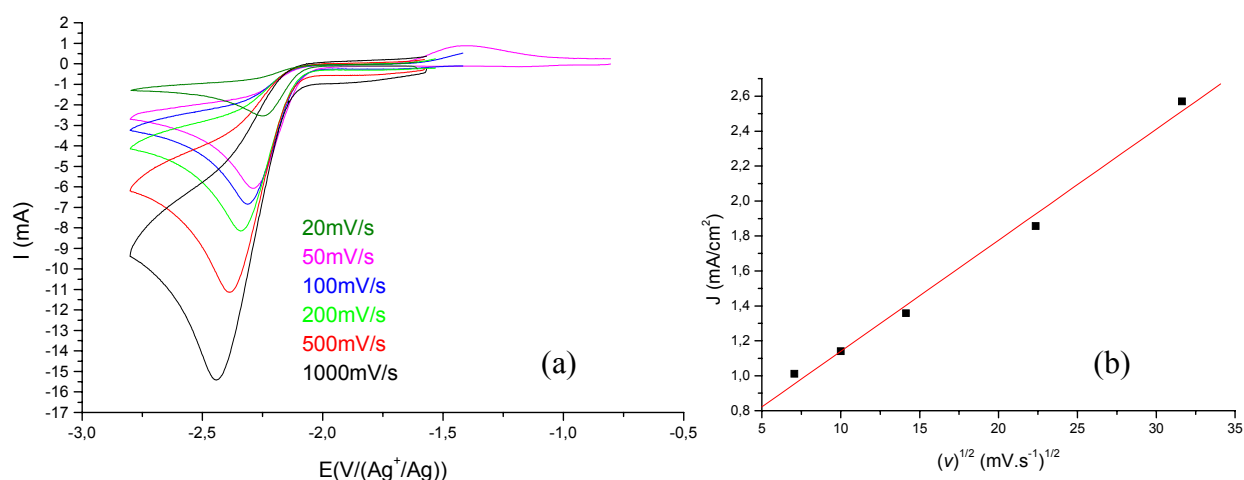


Figure 3.2 : (a) courbes voltampérométriques obtenues pour une concentration en méthacryloylsuccinimide de $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ dans la DMF, pour des vitesses de balayages du potentiel allant de 20 mV.s^{-1} à 1 V.s^{-1}
 (b) évolution la densité de courant du pic de diffusion en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

Par une succession de balayages voltamétriques appliqués à une solution concentrée de MASU (0.18 à 0.5 mol.l⁻¹ dans la DMF), on obtient un film de poly-méthacryloyl-succinimide, comme le prouve le spectre IRRAS repris à la figure 3.3. Celui-ci présente les bandes caractéristiques des groupements méthacryloyle (1782 cm⁻¹) et succinimide (1746 cm⁻¹). Ainsi, les groupements initialement présents sur le monomère sont préservés sur le polymère électrogreffé. Suivant les conditions de synthèse (nombre de balayages et potentiel final), on obtient des films dont l'épaisseur varie de 10 à 50 nm (mesures profilométriques).

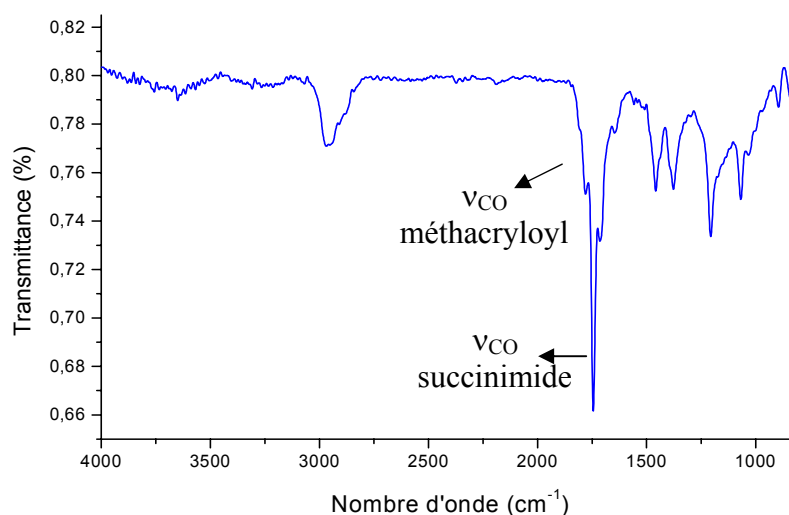


Figure 3.3 : Spectre IRRAS d'une surface d'or recouverte par un film de poly-méthacryloyl-succinimide.

Que les groupements fonctionnels soient préservés lors de la synthèse électrochimique est une chose, qu'ils soient accessibles et donc utilisables en vue d'une post-fonctionnalisation en est une autre. Ce point est vérifié *via* la réaction d'amines (nucléophiles) sur les groupements succinimide du polymère greffé. En traitant ce film, à température ambiante, avec une solution de poly-allyl-amine (à 20 % en poids dans l'eau désionisée), on observe par IRRAS (Fig. 3.4) la diminution des bandes correspondant aux groupements succinimide au profit des bandes caractéristiques de la poly-allyl-amine : la bande amide ν_{CO} à 1656 cm⁻¹, les bandes d'élongation ν_{CN} et de déformation δ_{NH} à 1574 cm⁻¹, et la bande d'élongation ν_{NH} à 3254 cm⁻¹. La réaction de post-fonctionnalisation polymère-polymère a donc bien eu lieu, ce qui montre la grande accessibilité des groupements succinimide du revêtement électrogreffé.

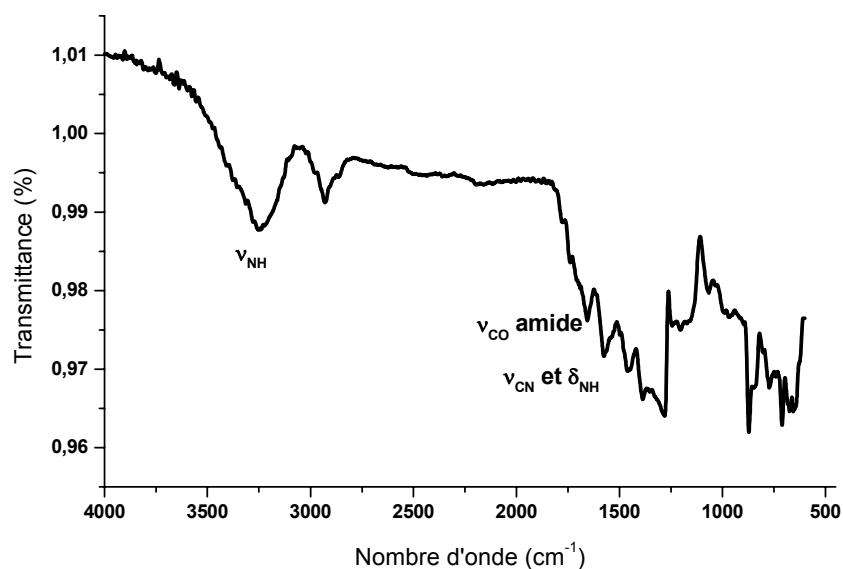


Figure 3.4 : *Spectre IRRAS d'une surface d'or recouverte par un film de poly-méthacryloyl-succinimide, post-fonctionnalisée par de la polyallylamine.*

1.2 Electropolymérisation de l'hydroxyéthylméthacrylate (HEMA)

La figure 3.5 représente un exemple de courbes voltamétriques obtenues pour des solutions diluées ($<10^{-2}$ mol.l⁻¹) de HEMA dans la DMF en présence de $5 \cdot 10^{-2}$ mol.l⁻¹ de TEAP, soit une allure « classique » pour la réduction de monomères vinyliques activés sur substrats métalliques.

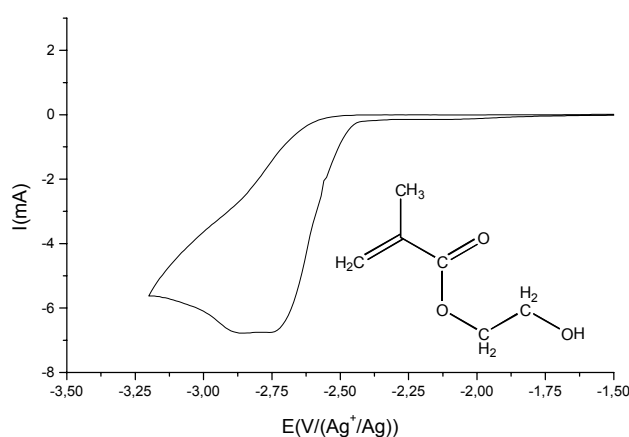


Figure 3.5 : *courbe voltamétrique obtenue pour une concentration en hydroxyéthylméthacrylate de 10^{-2} mol.l⁻¹ dans la DMF, pour une vitesse de balayage du potentiel de 100 mV.s⁻¹*

Par voltamétrie cyclique (10 balayages entre le potentiel d'équilibre et $-2.4V/(Ag^+/Ag)$), il est possible d'obtenir un film de PHEMA comme en témoigne le spectre IRRAS de la figure 3.6 sur lequel on peut nettement distinguer les bandes de vibration dues aux groupements OH (3500 cm^{-1}). Les épaisseurs des dépôts obtenus sont de l'ordre de 20 nm.

Ainsi, un monomère porteur de groupements hydroxyles non protégés peut malgré tout être électropolymérisé. Toutefois, il faut signaler qu'un monomère aprotique (le MAN, par exemple), polymérisé dans les mêmes conditions, conduit à des films électrogreffés environ quatre fois plus épais.

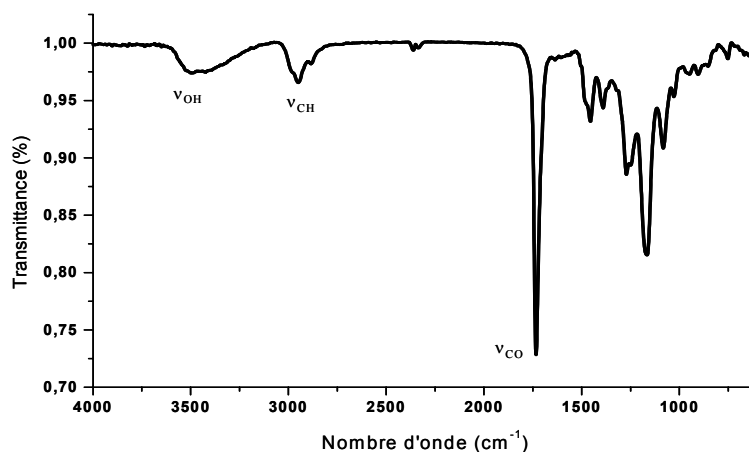


Figure 3.6 : spectre IRRAS d'un film de PHEMA obtenu par électrogreffage du HEMA ($2.5\text{ mol.l}^{-1}/\text{DMF}/\text{TEAP } 5 \cdot 10^{-2}\text{ mol.l}^{-1}$) sur or (10 balayages entre -0.8 et $-2.4V/(Ag^+/Ag)$, 50 mV.s^{-1})

La réactivité des groupements hydroxyles pendants du PHEMA électrogreffé est testée en les faisant réagir avec les groupements isocyanate du diisocyanatohexane pour former un carbamate (fig. 3.7).

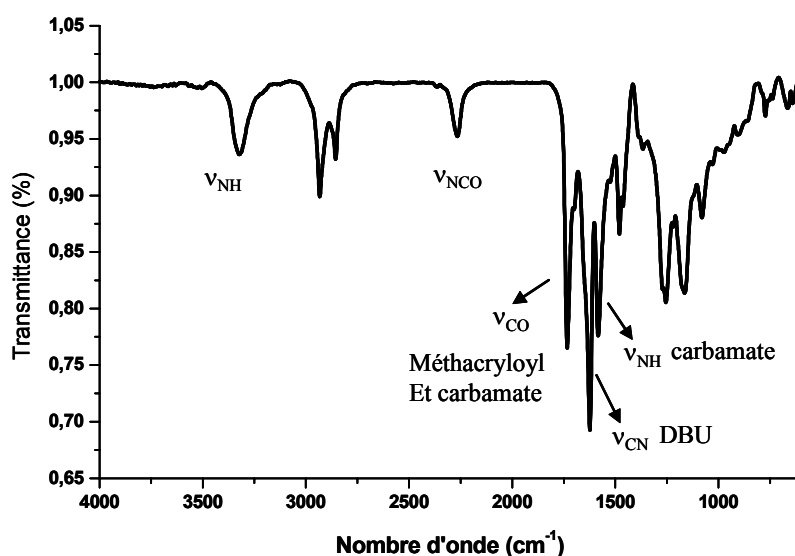


Figure 3.7 : spectre IRRAS d'une lame d'or recouverte d'un film de PHEMA électrogreffé après réaction avec le diisocyanatohexane et formation du carbamate.

Sur le spectre de la figure 3.7, on observe l'apparition des bandes d'élongation ν_{NH} à 3330 cm^{-1} , de la bande isocyanate $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ à 2264 cm^{-1} . On remarque également la disparition de la bande vers 3500 cm^{-1} due aux groupements hydroxyle, ce qui montre que la conversion de ces groupements a été quantitative, et qu'ils étaient donc tous accessibles pour la molécule sonde.

En conclusion, la présence sur le monomère vinylique initial de groupements fonctionnels protiques ou réactifs par rapport à l'extrémité en croissance semble ne pas empêcher le processus d'électropolymérisation. Autrement dit, les réactions parasites et/ou les réactions de terminaison semblent de peu d'importance. Tout au plus, on observe une diminution de l'épaisseur des films électrogreffés. Les deux exemples précédents montrent aussi clairement qu'il n'est pas nécessaire d'assurer une croissance de chaînes longues sur la surface pour pouvoir bénéficier de la fixation des groupements fonctionnels portés par les monomères vinyliques fonctionnalisés et que ces groupements fonctionnels pendants restent facilement et en totalité accessibles en vue d'une post-fonctionnalisation.

2. Rôle de « velcro® moléculaire » du polymère électrogreffé

Comme nous l'avons vu précédemment, le procédé d'électrogreffage permet d'obtenir une couche organique solidement attachée à la surface métallique ou semi-conductrice, couche qui peut, à son tour, servir de point d'ancrage pour des réactions « classiques » de la chimie organique (« post-fonctionnalisation ») permettant de transformer des groupements fonctionnels peu intéressants en terme de réactivité chimique en fonctions plus réactives. On peut par exemple utiliser un film de PMAN électrogreffé comme précurseur de groupements amide ($\text{R-CN} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{R-CONH}_2$) et acide carboxylique ($\text{R-CONH}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{R-COOH}$) sur des surfaces métalliques. Cette transformation permet alors d'obtenir assez simplement des surfaces hydrophiles à partir de films électrogreffés hydrophobes.

La couche organique électrogreffée joue alors le rôle d'un véritable « velcro® moléculaire » qui permet une fonctionnalisation à façon de la surface, comme en témoignent les différents exemples reportés ci-après.

2.1 Obtention de groupements amine sur or par réduction des nitriles d'un film de PMAN électrogreffé.

Les fonctions nitriles d'un film de polyméthacrylonitrile (PMAN) peuvent servir de précurseurs de groupements amines, ce qui ouvre ainsi un grand champ de fonctionnalisation par la voie de la chimie organique. La réactivité de ces groupements amine est suivie par leur transformation en fonctions amide avec l'anhydride trifluoroacétique. Les spectres IRRAS de la figure 3.8 enregistrés aux différents stades de la transformation des fonctions nitriles montrent que cette fonctionnalisation est quantitative. On observe, en effet, la disparition de la bande d'élongation des nitriles à 2235 cm^{-1} , et l'apparition de la bande d'élongation ν_{NH} des groupements NH_2 entre 3250 et 3450 cm^{-1} , la bande d'élongation asymétrique des $\text{CH}_2(\text{NH}_2)$ à 2929 cm^{-1} , et la bande de déformation des NH_2 à 1642 cm^{-1} , caractéristiques de la formation de poly-allyl-amine.

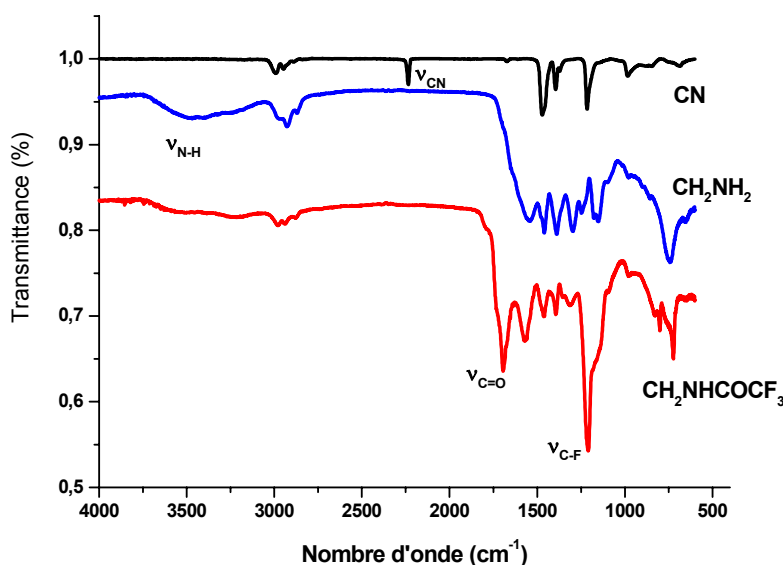


Figure 3.8 : spectres IRRAS d'une lame d'or recouverte d'un film de PMAN électrogreffé (haut), après réduction des groupements nitriles en amines par l'alumino-hydrure de lithium (milieu), et réaction de ces groupements amines avec l'anhydride trifluoroacétique pour former l'amide (bas).

A partir du moment où il est possible de réduire les fonctions nitrile du polymère en groupements amine, ces dernières peuvent à leur tour servir pour toute une série de post-fonctionnalisation. En particulier :

(i) le couplage avec un agent bi-fonctionnel (1,6-diisocyanatohexane), pour former en surface une urée, elle-même mise à profit pour y fixer un alcool et former ainsi un carbamate selon la séquence :

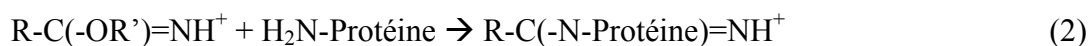


(ii) l'urée formée précédemment permet également la fixation d'hydroxyéthyl cellulose, et plus généralement des polysaccharides. Cette voie est particulièrement intéressante car elle ouvre la porte à la réalisation de surface bio-mimétiques (héparine, dextranes modifiés, acide hyaluronique...etc) sur métaux.

On peut aussi transformer les fonctions réactives du PMAN électrogreffé en fonctions acide carboxylique et utiliser ces dernières pour la fixation d'oligonucléotides (ADN) en faisant réagir les fonctions amines d'un ADN simple brin portant une fonction amine à son extrémité.

2.2 Fixation de protéines sur un film de PMAN électrogreffé.

Il est reporté dans la littérature [9] que, par un simple traitement en milieu basique, les fonctions nitrile peuvent être transformées en imino-éther suivant la réaction (1) et être ainsi utilisées pour la fixation covalente de protéines selon la réaction (2) [10].



Nous avons adapté la réaction (1) relativement méconnue à notre système en traitant des films de PMAN électrogreffé par de l'éthanol en milieu basique (NaOH, bicarbonate, phosphate). Les transformations chimiques ont été suivies par XPS. Si les niveaux de cœur C1s et N1s sont peu modifiés à la suite du traitement basique (fig. 3.9a, 3.9b), on détecte toutefois nettement la présence d'oxygène sur l'échantillon après traitement (fig. 3.9c).

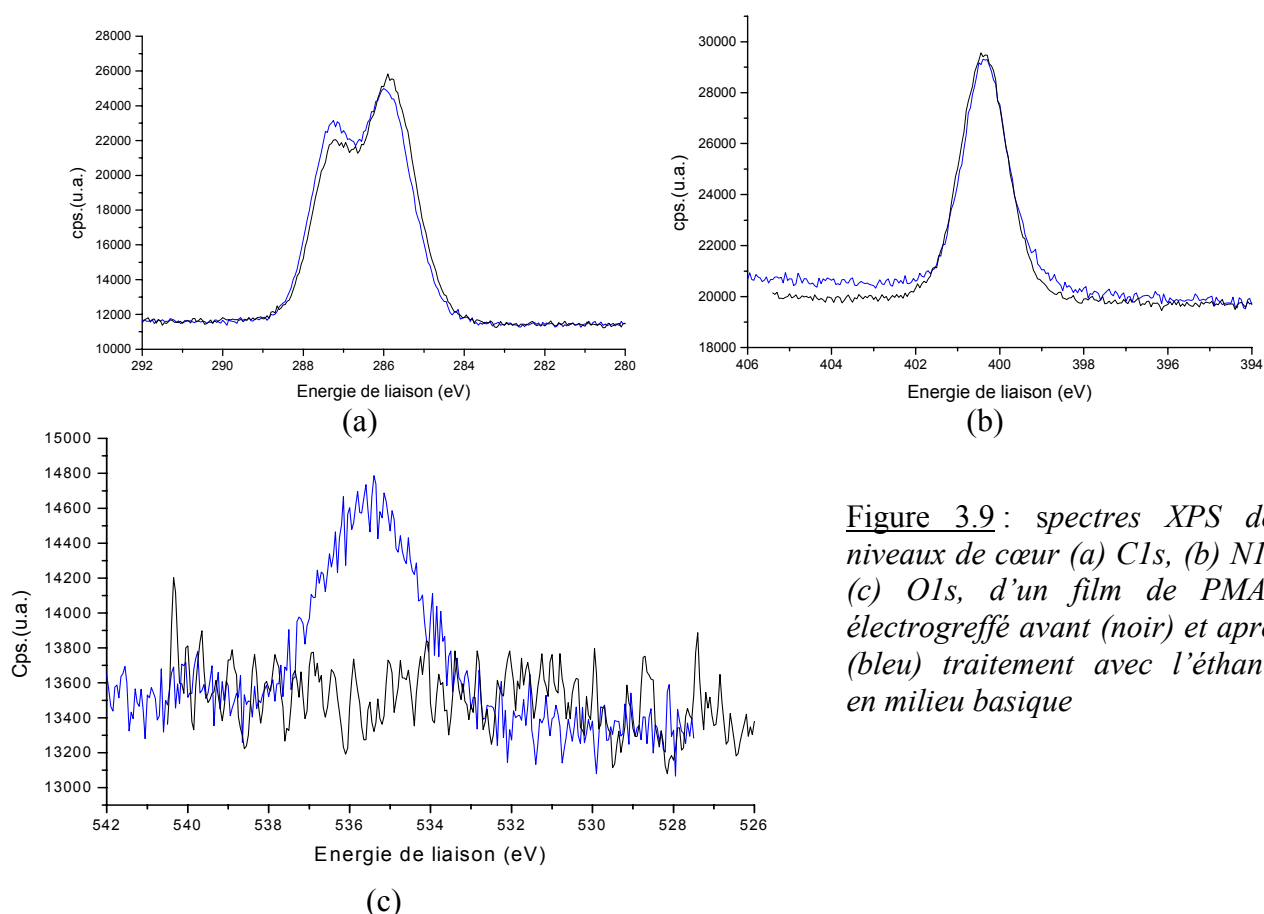


Figure 3.9 : spectres XPS des niveaux de cœur (a) C1s, (b) N1s, (c) O1s, d'un film de PMAN électrogreffé avant (noir) et après (bleu) traitement avec l'éthanol en milieu basique

Afin de déterminer sans ambiguïté l'origine de ces traces d'oxygène (produit de réaction – imino-éther proprement dit – ou solvant piégé dans le film), nous avons comparé nos résultats expérimentaux à des calculs précis des énergies de liaison des niveaux de cœur N1s et O1s pour le système (CH₃CN ; CH₃OH) : en considérant d'abord les deux molécules isolément, puis en prenant en compte le développement d'interactions de type hydrogène (CH₃CN----HOCH₃), et enfin en considérant le produit de réaction proprement dit (CH₃-C(-OR')=NH) (tableau 3.1). De ces calculs théoriques, il ressort clairement que l'écart énergétique entre les composantes O1s et N1s (Δ (O1s – N 1s)) est suffisamment différent suivant les cas pour que ce paramètre serve de critère déterminant quant à la formation ou pas d'espèces de type imino-éther.

	Δ (O1s – N 1s) (eV)
CH ₃ CN / CH ₃ OH	133.17
CH ₃ CN---HOCH ₃	131,72
CH ₃ C(-OCH ₃)=NH	134,81

Tableau 3.1 : Différence d'énergie (en eV) entre les énergies de liaison calculées des niveaux de cœur O1s et N1s pour le système (CH₃CN ; CH₃OH)

Les différents résultats expérimentaux sont repris au tableau 3.2. Dans chaque cas, le niveau de cœur N1s contient une composante minoritaire à basse énergie de liaison (~399 eV) dans une proportion proche de 1:1 par rapport à la composante oxygénée. Les valeurs expérimentales du paramètre Δ (O1s-N1s) calculées pour la composante minoritaire du niveau N1s, indiquent clairement la formation de fonctions de type imino-éther.

Milieu d'immersion	O1s (eV) *	N1s (eV) Composante majoritaire	N1s (eV) Composante minoritaire	Δ (O1s-N1s) **
MAN électrogreffé Réf.	-	400.33	-	-
MAN/EtOH pur	-	400.28	-	-
MAN/DMF/bicarbonate+ EtOH	533.84	400.33	398.78	135.06
MAN/DMF-H ₂ O (pH 9, NaOH) + EtOH	533.14	400.25	398.82	134.32
MAN/DMF-H ₂ O (pH 7, NaOH) + EtOH	533.85	400.37	399.12	134.73

Tableau 3.2 : Décompositions des spectres XPS des niveaux de cœur O1s et N1s avant et après traitement en présence d'éthanol en milieu basique.

* pic large, la valeur indiquée correspond au centre du pic

** C'est la valeur de la composante N1s minoritaire qui est prise en compte pour ce calcul.

La réaction (2) a été testée avec l'avidine. La protéine s'accroche, par voie chimique, au polymère électrogreffé (Fig. 3.10) dans une conformation où elle conserve son activité. En effet, l'avidine ainsi fixée sert de point d'ancrage d'un oligonucléotide (ADN) biotinylé. L'ADN utilisé est le 15-mer suivant :

Biotine – 5' – GCTTGCTGAAGTTCG – 3' (Biotine – SEQ ID N°1)

La présence de l'ADN est détectée par spectroscopie XPS (Fig. 3.11). La région P_{2p} montre la présence des atomes de phosphore des groupements phosphates des bases de l'ADN.

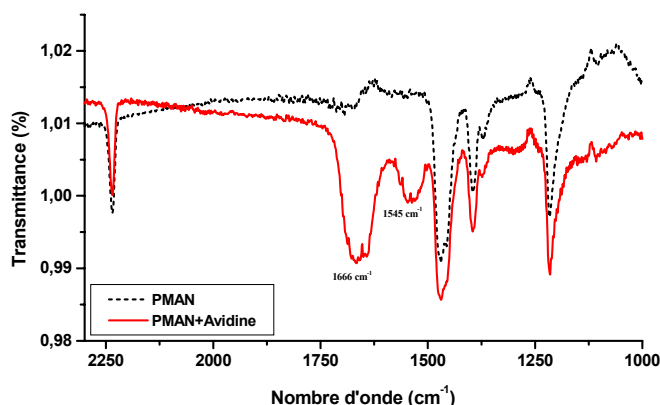


Figure 3.10 : Spectre IRRAS d'une lame d'or recouverte d'un film de PMAN électrogreffé sur laquelle on a fixé de l'avidine.

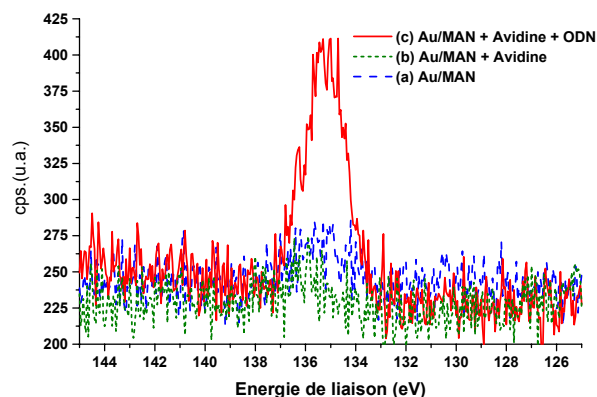


Figure 3.11 : Région P_{2p} du spectre XPS d'une surface d'or recouverte d'un film de PMAN électrogreffé (vert), après fixation d'avidine (bleu), et après fixation d'avidine et d'un ADN biotinylé à son extrémité 5' (rouge).

2.3 Fixation d'anti-corps sur un film de PMAN électrogreffé et vérification de son activité.

Pour fixer des anti-corps sur une surface (par exemple sur le transducteur d'un capteur), il est en général nécessaire de modifier au préalable l'électrode, en vue de créer des groupements superficiels assurant le couplage des immunoglobulines. Trois types de fonctions ont retenu notre attention : amine, alcool, cyano. Tandis que les fonctions amine et alcool, souvent utilisées pour fixer des anticorps sur une surface, nécessitent l'emploi d'agents de couplage, la fonction cyano permet la fixation directe de la biomolécule. Aussi, un film de PMAN électrogreffé sur une surface métallique peut à la fois assurer le rôle de primaire d'adhésion et offrir des groupements fonctionnels directement disponibles pour l'accrochage de molécules biologiques.

Ceci est illustré par l'accrochage d'un anti-corps, l'immunoglobuline anti-rabbit IgG, sur un film de PMAN électrogreffé. L'analyse de ces spectres IRRAS (Fig. 3.12) révèle les bandes amide I (1655 cm^{-1}) et II (1546 cm^{-1}), ainsi que les bandes du squelette de la protéine à 1469 cm^{-1} . Par ailleurs, l'activité et la spécificité de l'anti-corps sont vérifiées par réaction d'une part avec un anti-gène spécifique (rabbit IgG), et d'autre part avec un anti-gène non spécifique (sheep IgG). On observe une augmentation des bandes amide I (1655 cm^{-1}) et II (1546 cm^{-1}), et des bandes du squelette de la protéine à 1469 cm^{-1} , prouvant que la quantité de protéines fixées sur la surface a augmenté (on remarque un quasi doublement de l'intensité de ces bandes sous l'effet du couplage avec l'antigène, dont la taille est approximativement la même que celle de l'anti-corps). Ce résultat est d'autant plus probant que lorsque l'on traite dans les mêmes conditions une lame recouverte d'anti-corps (anti-rabbit IgG) dans une solution contenant un anti-gène non spécifique (sheep IgG), on n'observe qu'une très faible augmentation des bandes caractéristiques ci-dessus (probablement du fait d'adsorptions non spécifiques, Fig. 3.13).

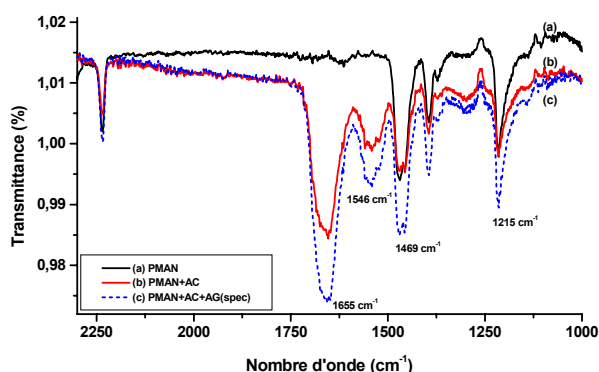


Figure 3.12 : spectres IRRAS d'un film de PMAN électrogreffé (noir), sur lequel on a fixé un anti-corps (anti-rabbit IgG, (rouge)), traité par une solution d'anti-gène spécifique (rabbit IgG, (bleu)).

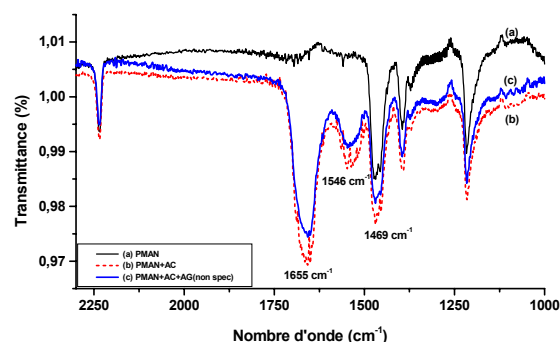


Figure 3.13 : spectres IRRAS d'un film de PMAN électrogreffé (noir), sur lequel on a fixé un anti-corps (anti-rabbit IgG, (rouge)), traité par une solution d'anti-gène non spécifique (sheep IgG, (bleu)).

Ce travail a donc montré que (i) le procédé d'électrogreffage est assez souple pour s'adapter à différents types de monomères ou macromères. Ainsi, par un ajustement précis des conditions expérimentales, il est possible d'électropolymériser des monomères protiques afin d'obtenir des dépôts électrogreffés présentant un tapis de groupements fonctionnels dont une grande partie ($\geq 90\%$) reste accessible pour des réactions de post-fonctionnalisation (liaison covalente, ionique ou hydrogène avec un groupement complémentaire); (ii) les films organiques électrogreffés constituent un véritable « velcro® moléculaire » fonctionnalisable à façon par l'intermédiaire de traitements chimiques simples, sur lequel on peut fixer divers objets (chimiques ou biochimiques) de complexité variable. Cette étude a fait l'objet d'un dépôt de brevet [12].

3. Greffage organique localisé sur des portions conductrices ou semi-conductrices de surfaces composites.

Le greffage localisé, à une échelle micronique ou sub-micronique, de substances organiques sur des surfaces est une première étape souvent nécessaire dans beaucoup d'essais biologiques, un passage obligé pour la conception des dispositifs bioélectroniques. Les approches existantes exposent généralement des surfaces macroscopiques d'un substrat à de très faibles quantités de solution pour lier de façon localisée un type de molécule à cette surface, localisation parfois assistée par la lumière et/ou une chimie spécialisée [13-19]. Ainsi, l'adressage localisé peut être obtenu sous rayonnement électronique ou photochimique [20], par micropipetage et robot dispenseur [21], par électrophorèse bidimensionnelle [22], ou encore grâce à la technique d'impression par microcontact [23-27]. Toutefois, la plupart de ces techniques requièrent de nombreuses étapes de transformation et leur mise en œuvre est souvent onéreuse. On peut trouver dans la littérature des exemples de « nanopatterning » basés sur le dépôt électrolytique sélectif de polymères conducteurs utilisant la microscopie à effet tunnel pour réaliser la localisation [28, 29] mais, habituellement, en raison de son mode

de croissance, le film conducteur ainsi déposé « déborde » de son aire de localisation. S'il a déjà été montré qu'il est possible de déposer localement, par voie électrochimique, des métaux sur des substrats composites [30-33], le dépôt électrolytique direct d'un polymère non conducteur sur un substrat composite conducteur/semi-conducteur permettant d'obtenir un échantillon organique « patterné » n'a pas été encore démontré et c'est l'objet du travail que nous avons entrepris.

Il s'agit d'obtenir, en une seule étape et sans utiliser une quelconque technique de masquage, une fonctionnalisation localisée de portions conductrices ou semi-conductrices de surfaces composites par des revêtements organiques. La régio-sélectivité du dépôt est obtenue par la réaction de greffage elle-même. La résolution est celle du pavage pré-existant et autorise un trempage massif indifférencié de la surface à traiter. Nous avons appliqué cette procédure au greffage électro-initié du PMAN sur des substrats composites Si (p) ou (n) /Au et la localisation du greffage organique a été suivie par XPS, IRRAS et microscopie AFM.

3.1 Régio-sélectivité du greffage

Nos électrodes de travail étant constituées de deux matériaux aux propriétés conductrices différentes (Si avec son oxyde natif/Au, fig. 3.14), nous avons dans un premier temps regardé l'influence du mode d'imposition du potentiel (connexion par la face dorée ou connexion par la face silicium) sur la régio-sélectivité de l'électrogreffage. Lorsque l'électrode composite est connectée par son côté doré (fig. 3.14b) et portée au potentiel seuil de $-2.4V/(Ag^+/Ag)$ (fig. 3.14a, condition de potentiel qui permet d'obtenir des films épais (> 100 nm), électrogreffés de PMAN sur une électrode d'or seul), on obtient un dépôt uniquement sur la partie dorée de l'échantillon composite bien que ce dernier soit immergé totalement dans la solution électrolytique, comme le confirment les analyses XPS et IRRAS (fig. 3.15). En effet, la composition chimique superficielle de la partie silicium avec oxyde natif ne change pas de façon significative avant et après électrolyse (tableau 3.3) ce qui signifie qu'aucun dépôt organique ne se forme sur la partie semi-conductrice de l'échantillon. Par ailleurs, les images AFM enregistrées au niveau du bord de la marche Au/Si montrent que cette marche reste abrupte, même après l'électrolyse, tendant ainsi à prouver que le dépôt organique formé sur la partie dorée ne s'étale pas au-delà de la région conductrice (fig. 3.16).

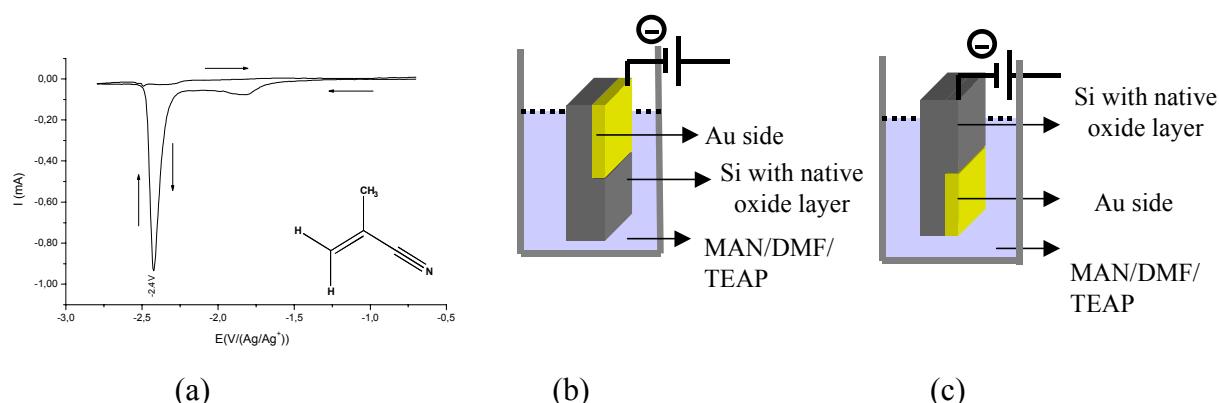


Figure 3.14 : (a) Voltamogramme obtenu pour un balayage de 100 mV.s^{-1} , pour une concentration de MAN de 5 mol.l^{-1} dans la DMF+TEAP ($5\text{ }10^{-2}\text{ mol.l}^{-1}$) ; (b) et (c) montage expérimental pour l'électropolymérisation sur substrats composites polarisés par la face dorée et la face silicium, respectivement.

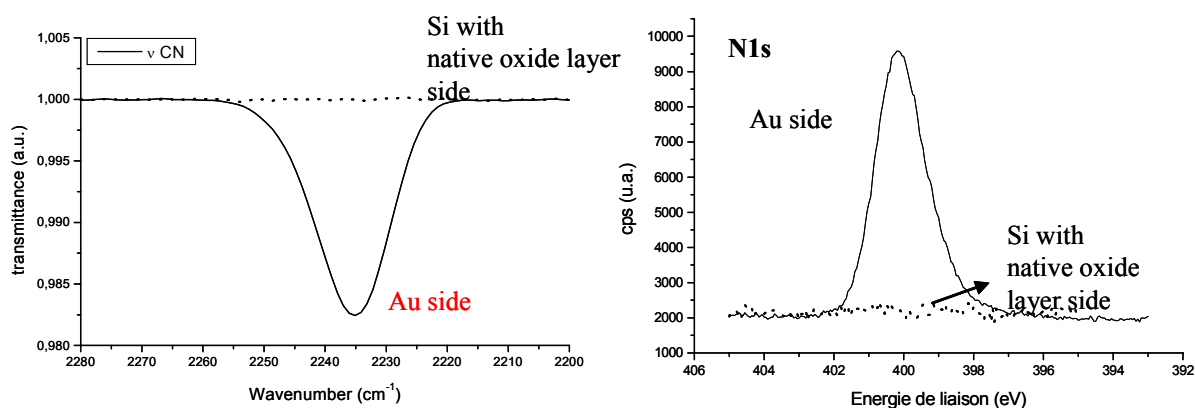


Figure 3.15 : Spectres IRRAS de la région des CN (à gauche) et XPS du niveau 1s de l'azote (à droite) enregistrés sur les deux parties de l'échantillon composite Si avec oxyde natif/Au. Polarisation par la face dorée, PMAN obtenu après 10 balayages entre $-0.5V/(Ag^+/Ag)$ et $-2.4V/(Ag^+/Ag)$ à 100 mV.s^{-1} .

Composition superficielle Côté Si+oxyde natif	Avant électrolyse (% atomique)	Après électrolyse (% atomique)
C	3.8	4.0
N	-	-
O	21.2	20.9
Si	74.9	75.1

Tableau 3.3 : Composition chimique superficielle de la partie Si+oxyde natif de l'échantillon composite Si/Au avant et après électrogreffage.

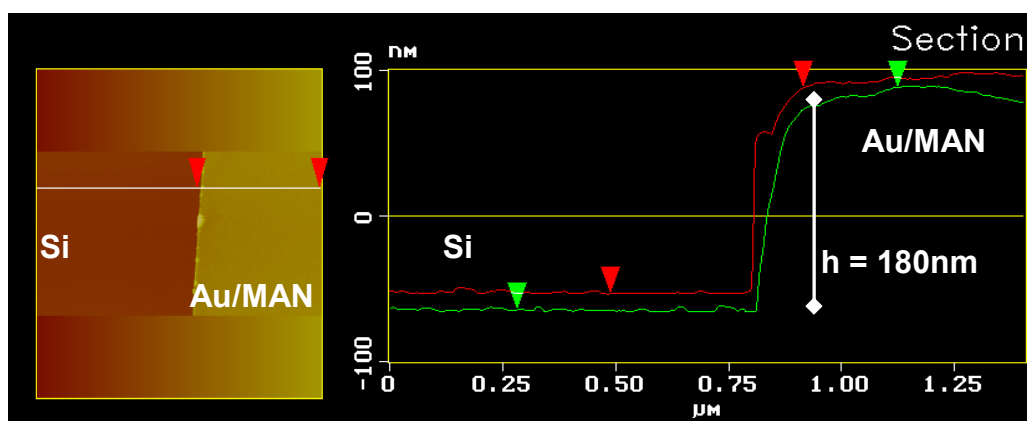


Figure 3.16 : image AFM de la bordure de marche Au/Si après électropolymérisation

Les résultats obtenus lorsqu'on polarise ces mêmes échantillons par la face silicium sont plus inattendus (fig. 3.14c). Comme le montre la figure 3.17 qui reprend le signal XPS du niveau de cœur N1s pour différents substrats à base de silicium, PMAN peut être électrogreffé avec succès sur des échantillons homogènes de Si. Toutefois, le potentiel seuil qu'il faut atteindre pour amorcer le greffage de façon significative est de $-3.2V/(Ag^+/Ag)$ (spectre rouge sur la figure 3.17). Lorsque l'échantillon composite Si/Au est polarisé jusqu'à $-3.2V/(Ag^+/Ag)$ par la face silicium, l'électrogreffage est également initié mais, cette fois-ci, uniquement sur

la zone dorée de l'échantillon alors que l'entièreté du substrat a été immergé dans le milieu (spectre bleu pour le côté Si, spectre violet pour le côté doré, fig. 3.17). Cette couche de polymère, localisée uniquement du côté doré de l'échantillon, est légèrement moins épaisse que le film de PMAN obtenu sur la partie dorée de l'échantillon lorsque celui-ci est directement polarisé par la face Au (comparaison des spectres violet et vert sur la fig. 3.17).

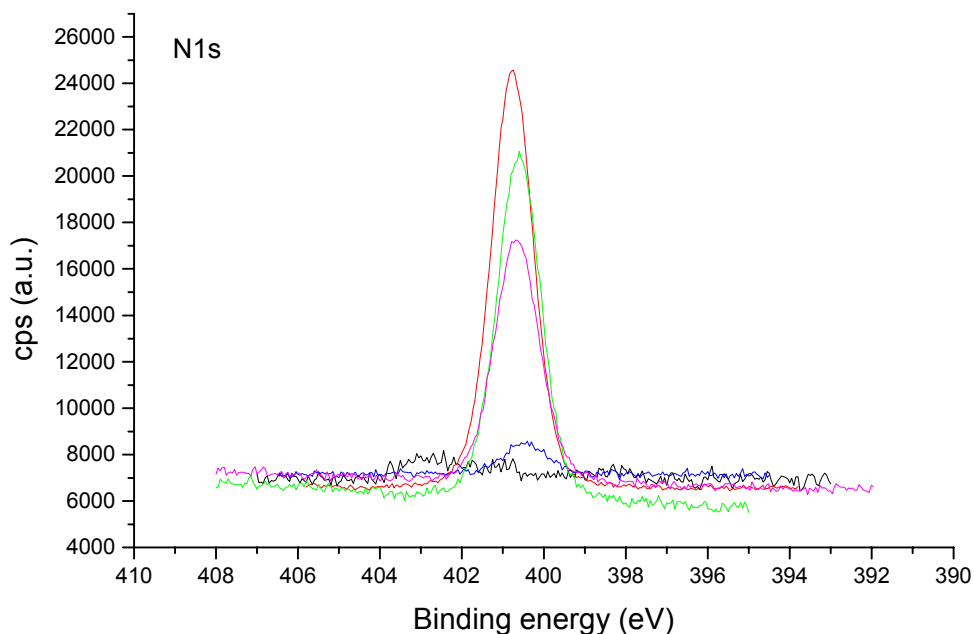


Figure 3.17 : spectres XPS du niveau de cœur 1s de l'azote enregistrés sur différents substrats silicium :

Noir : surface de silicium avec son oxyde natif avant électrogreffage (EG)

Rouge : EG du PMAN à $-3.2V/(Ag^+/Ag)$ sur silicium

Bleu : EG du PMAN à $-3.2V/(Ag^+/Ag)$ sur la partie silicium de l'échantillon composite Au/Si (contact électrique côté Si)

Mauve : EG du PMAN à $-3.2V/(Ag^+/Ag)$ sur la partie dorée de l'échantillon composite Au/Si (contact électrique côté Si)

Vert : EG du PMAN à $-2.4V/(Ag^+/Ag)$ sur la partie dorée de l'échantillon composite Au/Si (contact électrique côté Au)

3.2 La régio-sélectivité de l'électrogreffage suit le schéma de pavage pré-existant

Une vue schématique des échantillons composites utilisés dans ces expériences est représentée sur la figure 3.18a. La face avant de l'échantillon présente des zones dorées pré-définies, non reliées entre elles. Une couche d'or a été évaporée sur la face arrière par laquelle on applique le potentiel. Cette couche métallique face arrière, qui assure un contact ohmique, est recouverte d'un film époxy inerte, sur une hauteur correspondant à la hauteur d'immersion de l'échantillon dans la solution, pour empêcher le processus d'électrodéposition en face arrière.

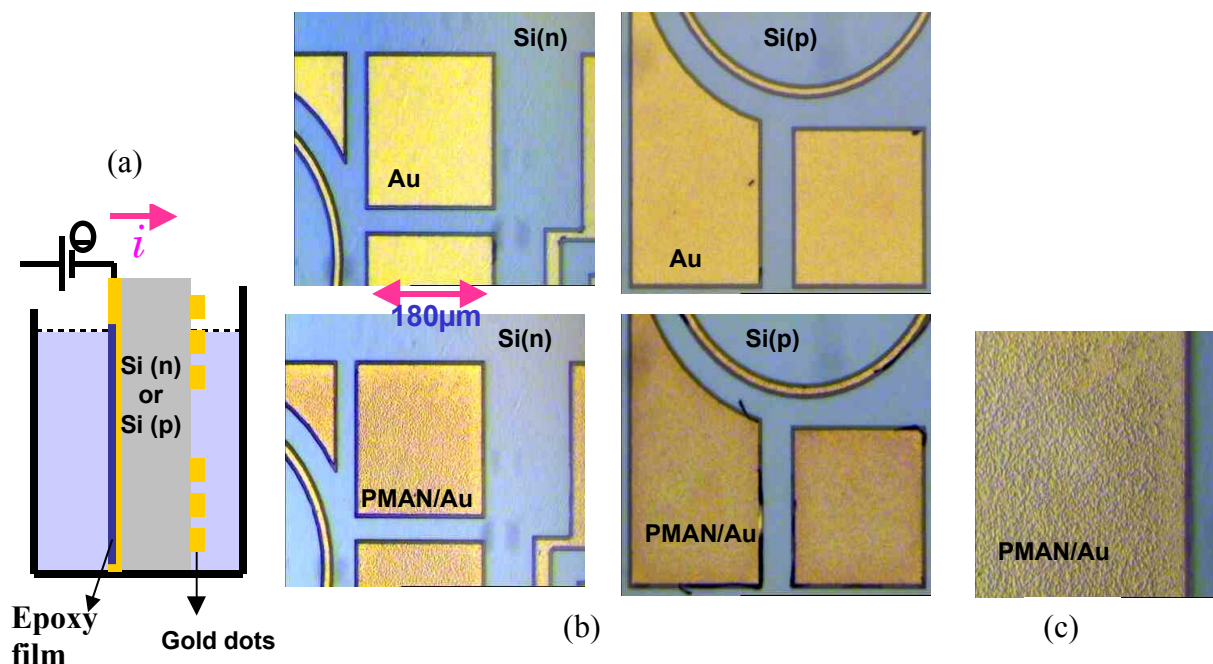


Figure 3.18 : (a) vue schématique du montage expérimental ; (b) images en microscopie optique des plots d'or avant (au-dessus) et après (en-dessous) électrogreffage du PMAN à $-3.0V/(Ag^+/Ag)$; (c) zoom sur les plots d'or greffés.

Les images enregistrées en microscopie optique et montrées sur la figure 3.18 révèlent clairement la présence d'une couche organique uniquement sur les plots dorés de l'échantillon. De plus, ce dépôt suit parfaitement la géométrie du dessin pré-existant. L'épaisseur de la couche organique est de l'ordre de 25 nm et est homogène sur toute la hauteur de l'échantillon (mesures profilométriques).

3.3 Résolution latérale de l'électro- greffage régio-sélectif

Pour évaluer la résolution latérale du procédé, nous l'avons appliqué à des échantillons de tailles microniques constitués de peignes dorés interdigités dont la distance entre les dents varie de 128 μm à 0.5 μm . Dans ces expériences, le potentiel est directement appliqué sur les peignes dorés. Une vue du montage expérimental est représentée à la figure 3.19. En polarisant les deux peignes interdigités au potentiel seuil du MAN sur l'or ($-2.4V/(Ag^+/Ag)$), nous obtenons un film de polymère électrogreffé sur les seules parties dorées de l'échantillon et ce quelle que soit la distance entre les dents du peigne (fig. 3.20). Le montage expérimental nous permet aussi de ne polariser qu'un seul des deux peignes (l'autre étant court-circuité avec la référence). Dans ces conditions évidemment, le dépôt ne se forme que sur le peigne polarisé, comme en attestent les images AFM de la figure 3.21.

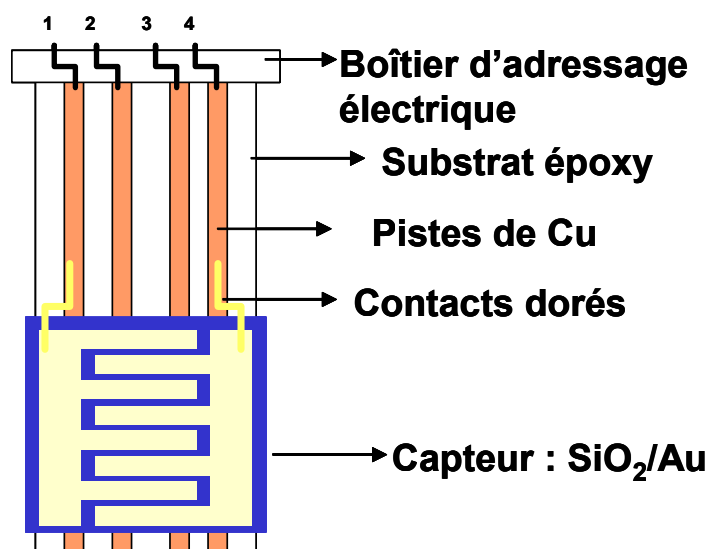


Figure 3.19 : vue schématique du montage expérimentale pour la connexion des peignes dorés évaporé sur SiO_2 .

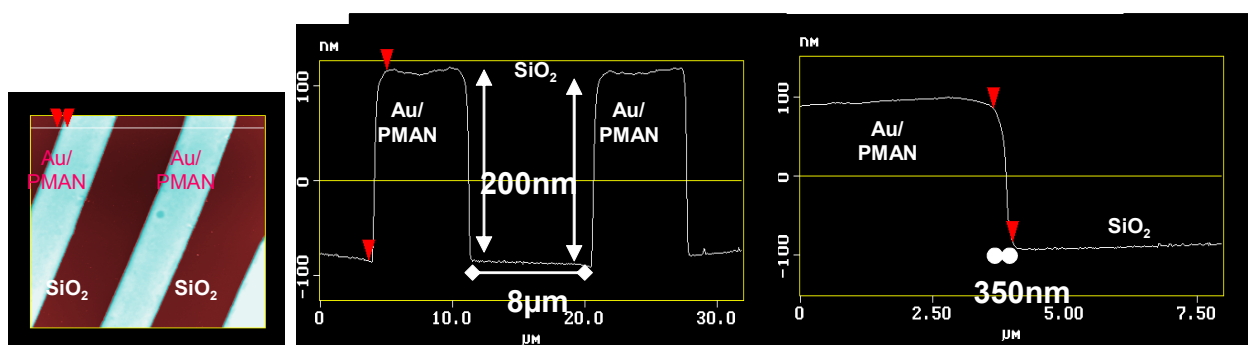


Figure 3.20 : images AFM des électrodes d'or interdigitées évaporées sur SiO_2 . Les deux peignes sont polarisés, PMAN obtenu après 10 balayages entre $-0.5\text{V}/(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ et $-2.4\text{V}/(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ à 100 mV.s^{-1} .

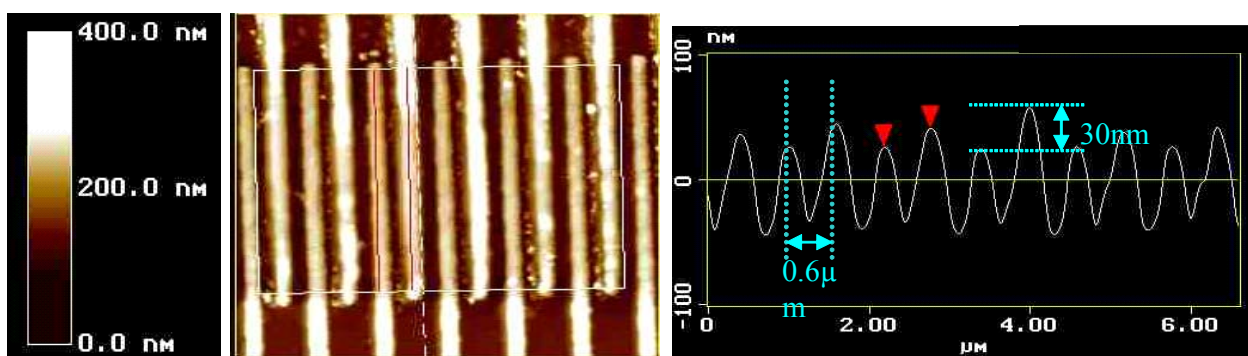


Figure 3.21 : images AFM des électrodes d'or interdigitées évaporées sur SiO_2 . Un seul des deux peignes est polarisé, PMAN obtenu après 10 balayages entre $-0.5\text{V}/(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ et $-2.4\text{V}/(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ à 100 mV.s^{-1} .

3.4 La réaction d'électrogreffage elle-même est à l'origine de la localisation

Ces différents résultats montrent clairement qu'il est possible de greffer sélectivement l'électropolymère sur des zones spécifiques d'un substrat composite métal/semi-conducteur pour autant que le potentiel de travail soit correctement choisi.

L'électropolymérisation n'avait encore jamais été considérée jusqu'ici pour le greffage localisé de matériaux organiques. Cet aspect nouveau du procédé trouve sa source dans l'élucidation des mécanismes des réactions de greffage que nous avons rappelé dans le premier chapitre de ce manuscrit. Néanmoins, de façon à comprendre comment on peut localiser le greffage sur une surface composite, il faut détailler la manière dont le transfert électronique a lieu. Il a été démontré que la description du transfert électronique métal/molécule peut être avantageusement effectuée dans le cadre d'un modèle acide-base de Lewis [34-36]. Dans ce modèle, chaque antagoniste (la surface métallique polarisée et la molécule de monomère en regard) possède un potentiel chimique global, μ . Celui-ci peut être défini de façon très rigoureuse du point de vue mathématique mais est également mesurable [34, 37]. Pour une surface métallique, le potentiel chimique est égal à l'opposé du travail de sortie du métal. On démontre également que le potentiel chimique est égal, en toute généralité, à l'opposé de l'électronégativité, notion plus intuitive – mais strictement synonyme, au signe près – pour la description des transferts électroniques.

La propension à l'échange électronique entre les deux systèmes est simplement reliée à ces potentiels chimiques. On peut l'évaluer semi-quantitativement au travers du nombre d'électrons ΔN échangés du fait de cette différence de potentiels chimiques :

$$\Delta N = K_{AB}(\mu_B - \mu_A) \quad (1)$$

Il a été démontré que lorsqu'un métal est relié à un potentiel extérieur (une pile, par exemple), alors le potentiel chimique du métal est linéairement relié au potentiel d'électrode imposé expérimentalement, ΔE [34, 36]:

$$\mu_{\text{métal}} = -\Delta E + \text{cste}(\text{Réf}, \text{solvant}) \quad (2)$$

où la constante ne dépend que du solvant utilisé et de la nature de l'électrode de référence :

$$\text{cste} = \Delta E_{PZC} - \phi \quad (3)$$

avec ΔE_{PZC} , le potentiel de charge nulle du métal dans la solution et Φ son travail de sortie dans le vide.

En rapprochant le contenu des relations (1) et (2), on en conclut que la polarisation du métal tend à promouvoir ou à exacerber les écarts de potentiel chimique entre la surface et la molécule, et donc à augmenter la propension à l'échange électronique (fig. 3.22).

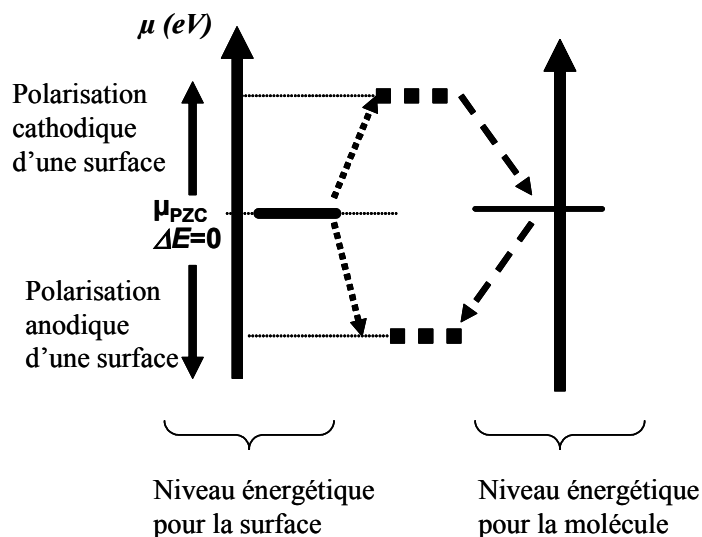


Figure 3.22 : évolution des niveaux énergétiques d'une surface métallique et d'une molécule sous polarisation.

Considérons les composantes Au (S_1) et Si (S_2) du substrat composite Au/Si, avec leur travail de sortie ϕ_1 (-5.1 eV [38]) et ϕ_2 (-4.85 eV [38]) respectivement et leur potentiel de charge nulle respectif ΔE_{PZC1} et ΔE_{PZC2} (fig. 3.23). Sur la figure 3.23a, nous représentons la position des potentiels chimiques lorsque les deux substrats sont à leur potentiel de charge nulle : l'or (un métal) ayant un travail de sortie (en solution) plus faible que celui du Si (un semi-conducteur), est placé au-dessus du silicium sur l'échelle des potentiels. Ces deux niveaux sont situés à un potentiel plus élevé que celui de la molécule de méthacrylonitrile ($\mu_{MAN} = -5.4$ eV [34]). Pourtant, au potentiel correspondant au PZC, aucun courant ne traverse la cellule car les barrières d'activation (E_a) sont trop hautes aussi bien pour un transfert $Au \rightarrow MAN$ (barrière E_a^1) que pour un transfert $Si \rightarrow MAN$ (barrière E_a^2).

Lorsque la surface composite est polarisée négativement ($\Delta E < 0$), les potentiels chimiques des deux composants (en contact électrique) deviennent de plus en plus élevés. Le potentiel chimique de la molécule pouvant être considéré, en première approximation, comme inchangé sous polarisation, les barrières d'activation correspondant au transfert de charge diminuent dans les deux cas, sous polarisation cathodique. La diminution relative des deux barrières d'activation est difficile à estimer quantitativement. Toutefois, si on suppose que cette décroissance est du même ordre de grandeur pour les deux substrats, la barrière d'activation correspondant au transfert de charge depuis l'or vers la molécule (E_a^1) sera abaissée la première et on parviendra à promouvoir le transfert Au/MAN alors que le transfert Si/MAN sera toujours inopérant (fig. 3.23b). Le courant alors mesuré au travers de la cellule provient essentiellement des événements électrochimiques qui se produisent sur la partie dorée de la surface de l'échantillon composite. Il est donc important de constater que le greffage localisé utilisant les réactions d'électropolymérisation procède d'une sélectivité cinétique : on obtient du polymère greffé sur S_1 et pas sur S_2 , parce que la transfert électronique et donc la croissance du film greffé sont plus rapides sur S_1 que sur S_2 , et non parce qu'ils sont impossibles sur S_2 . Autrement dit, la « cinétique de sortie » des électrons est imposée par la position relative des travaux de sortie en solution des différents matériaux de la surface composite.

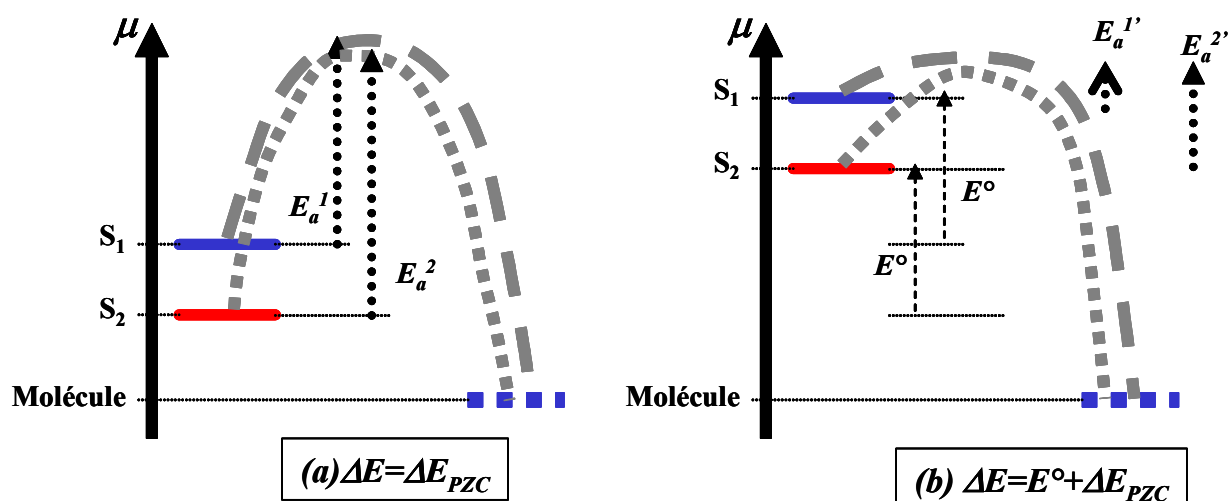


Figure 3.23 : diagramme énergétique des niveaux accessibles aux électrons lorsque deux composants, en contact électrique, sont plongés dans une solution électrolytique. (a) le potentiel imposé aux deux composants correspond au PZC ; (b) on applique un potentiel négatif E° aux deux composants de la surface.

La pertinence de ce modèle est bien illustrée par les résultats expérimentaux : bien que de l'or soit polarisé par l'intermédiaire du substrat de silicium, le processus de greffage peut tout de même être initié sur l'or. Cette expérience principale prouve (i) qu'il est possible d'obtenir un électrogreffage sélectif quelle que soit la manière dont nous imposons le potentiel à l'électrode conductrice composite; (ii) que le résultat de la première expérience (contact électrique pris sur la face dorée et dépôt formé uniquement sur l'or) ne provient pas d'une isolation à la jonction semi-conducteur/métal, et (iii) que le potentiel chimique nécessaire pour initier l'électropolymérisation peut être atteint sur l'or tandis qu'il reste toujours au-dessous de la valeur seuil sur le silicium. En d'autres termes, la partie silicium de l'électrode composite est suffisamment conductrice pour apporter le potentiel aux zones dorées. La formation d'un film épais de PMAN sur l'or (lorsque le potentiel est appliqué par le silicium) est cependant limitée car le potentiel réel appliqué sur les secteurs dorés est en fait abaissé par la chute ohmique au travers du silicium massif, paramètre que nous n'avons pas compensé dans l'ensemble de ces expériences.

Par ailleurs, si nous polarisons le côté doré du substrat à un potentiel plus cathodique ($-2.6 \text{ V}/(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ au lieu de $-2.4 \text{ V}/(\text{Ag}^+/\text{Ag})$), la sélectivité de l'électrogreffage diminue comme prévu par le modèle théorique: le potentiel chimique de la surface de silicium augmente assez pour atteindre la valeur seuil et engendrer un transfert électronique du silicium vers le monomère. Mais le rendement de la réaction sur la zone Si demeure néanmoins très faible (fig. 3.24).

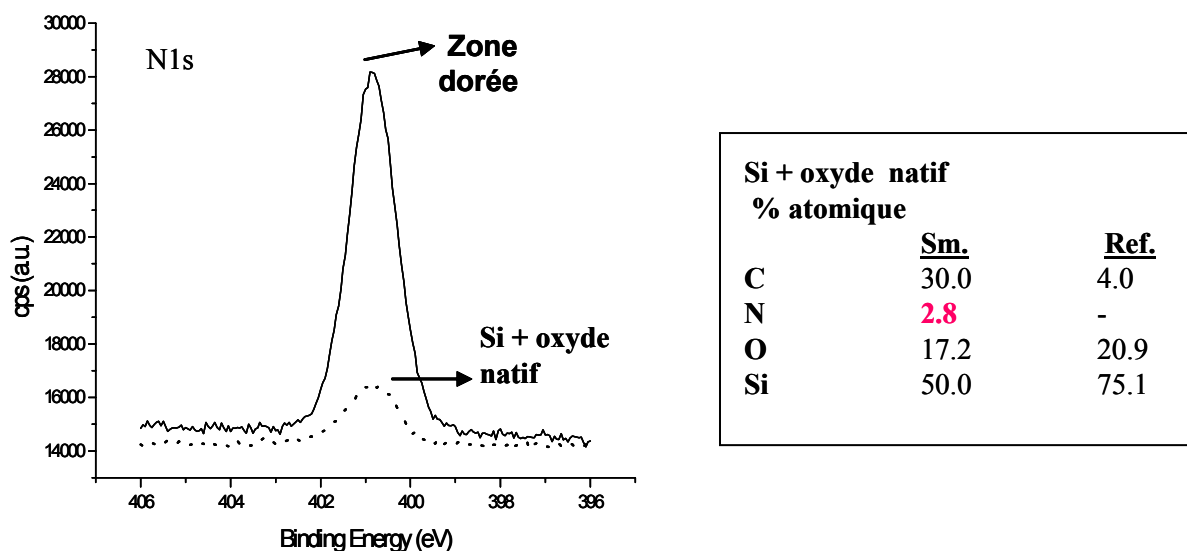


Figure 3.24 : (a) spectres XPS du niveau $1s$ de l'azote enregistrés sur les deux parties de l'échantillon composite Si avec oxyde natif/Au. Polarisation par la face dorée, PMAN obtenu après 10 balayages entre $-0.5V/(Ag^+/Ag)$ et $-2.6V/(Ag^+/Ag)$ à 100 mV.s^{-1} ; (b) composition chimique superficielle de la partie Si+oxyde natif de l'échantillon composite Si/Au avant (Réf.) et après électrogreffage (Sm).

Dans cette étude, nous avons donc montré qu'un dépôt organique non conducteur peut être greffé seulement sur des secteurs spécifiques d'un matériau composite conducteur/semi-conducteur, même lorsque tout le substrat est plongé dans le milieu électrolytique. La fonctionnalisation est réalisée par l'intermédiaire du greffage électro-initié de précurseurs choisis. Etant donné que l'électrogreffage est initié *à partir* de la surface, le polymère ne peut se développer que sur les parties du matériau où le transfert électronique est le plus efficace. Ainsi, lorsqu'on polarise deux surfaces quelconques reliées électriquement, pour peu qu'elles présentent des travaux de sortie suffisamment différents, il devient possible, en jouant uniquement sur le potentiel imposé, de promouvoir le transfert électronique (et donc le greffage du polymère) vers l'une des surfaces *à l'exclusion* de l'autre, même si l'on a trempé la totalité de la surface composite dans la solution d'électrolyse. La sélectivité dépend de la différence entre les fonctions de travail des matériaux composites. Ces dispositifs nous permettent d'atteindre une résolution latérale élevée (seulement limitée par l'épaisseur de l'enduit), même lorsque tout le substrat est plongé dans le milieu. Cette technique ouvre un large champ d'applications en microélectronique, en chimi- et bio-technologie entre autres. Ce travail a été supporté par le Ministère Français de la Recherche (Projet EMATI N°99S0351) et a fait l'objet d'un dépôt de brevet [39].

Dans le cadre de ce même projet et en collaboration avec la société Tronic's, nous avons également été amené à nous intéresser aux micro-capteurs implantables, et plus particulièrement à l'encapsulation des micro-systèmes. Les mesures de paramètres physiologiques *in vivo* combinent en effet certaines contraintes (biocompatibilité, compacité, grande précision...) qui rendent spécifique le problème de l'encapsulation. Le plus souvent, le contact entre deux micro-connecteurs est assuré par un point de micro-soudure à l'indium (technologie dite de « connectique par bille d'indium » ou « flip chip » qui utilise des billes fusibles métalliques à base de plomb et d'indium). Toutefois, ce type d'assemblages nécessite

des températures de soudure élevées et produit des jonctions mécaniquement fragiles parce que cassables sous contraintes. Des technologies analogues à base de polymère tendent à se développer (« connectique par bille de polymère » ou « polymer flip chip » - PFC) mais elles présentent l'inconvénient majeur d'aboutir, du fait de l'absence de vraies liaisons d'interface entre les matériaux à souder, à des assemblages mécaniquement peu solides, surtout lorsqu'ils sont soumis à des contraintes de vibrations, torsions ou analogues. De plus, toute localisation du dépôt à petite échelle nécessite l'utilisation de robots dispenseurs aptes à venir pipeter à l'endroit voulu une solution de polymère ou des opérations d'ablation laser propres à enlever de la surface une couche de polymère ayant été déposée de manière uniforme.

Dans ce contexte, la méthode de synthèse de films de polymère par électropolymérisation a des atouts à faire valoir : comme on l'a illustré précédemment, l'électrogreffage permet d'obtenir des films de polymères localisés à l'échelle micronique ou sub-micronique, fortement adhérents au substrat, d'une grande homogénéité et reproductibles. En choisissant alors judicieusement le monomère précurseur en fonction des contraintes imposées par l'utilisation du micro-capteur (comportement mécanique, propriétés électriques, biocompatibilité,...), il devient possible de réaliser, assez simplement et de façon localisée, des joints collés souples à basse température en appliquant la technique de la thermofusion. Un monomère tel que le butylméthacrylate (BuMA) par exemple (monomère vinylique activé électropolymérisable, dont le polymère correspondant présente une faible température de transition vitreuse ($< 21^{\circ}\text{C}$) et est biocompatible) est particulièrement bien adapté pour ce type d'application. Une fois l'électrogreffage du film organique effectué, il peut alors être procédé à l'opération de soudage des surfaces ainsi « pré-encollées », par thermo-fusion (par chauffage ou rayonnement électromagnétique). La faisabilité de ce process a été validée à l'échelle macroscopique (fig. 3.25) et plusieurs exemples d'applications sont développés dans le brevet qui a été déposé [40].



Figure 3.25 : image, par microscopie optique (grossissement 100x), du soudage par thermofusion d'un fil d'or recouvert de PBMA sur une lame d'or, elle-même recouverte de PBMA.

Nous avons montré qu'un dépôt organique non conducteur pouvait être électrogreffé uniquement sur des secteurs spécifiques d'un matériau composite conducteur/semi-conducteur, même lorsque tout le substrat est plongé dans le milieu électrolytique. Nous voudrions maintenant nous abstraire de l'étape préalable de « patterning » du substrat composite afin d'offrir un procédé de fabrication alternatif aux méthodes actuellement usitées dans l'industrie des microsystemes, qui sont essentiellement basées sur une ou plusieurs étapes de lithographie. Nous visons maintenant la mise au point d'un procédé qui permette la localisation, en une seule étape, d'un greffage organique sur des substrats initialement homogènes. Une voie possible pour la réalisation de cet objectif est de mettre à profit le dopage localisé du silicium. L'idée sous-jacente à cette entreprise est que, si la justification de la localisation de l'électrogreffage sur un substrat composite « patterné » tient bien à une différence de travail de sortie des deux matériaux en présence, on peut supposer que si nous disposons d'un substrat homogène en composition chimique mais inhomogène en conductivité électrique, il soit possible de greffer préférentiellement le polymère sur les zones les plus conductrices de l'échantillon.

C'est dans ce but que nous avons fait fabriquer des wafers de silicium présentant des zones fortement dopées. Celles-ci sont obtenues par implantation ionique au travers d'un masque dont le schéma est repris à la figure 3.26. Cette première étape sur la route de la localisation sans technique de masquage est nécessaire pour nous permettre de dégager les paramètres importants de l'électrogreffage localisé sur substrat de silicium. Dans un second temps, nous envisagerons d'induire le dopage local *in situ* pendant l'étape d'électrogreffage par l'application d'une irradiation lumineuse.

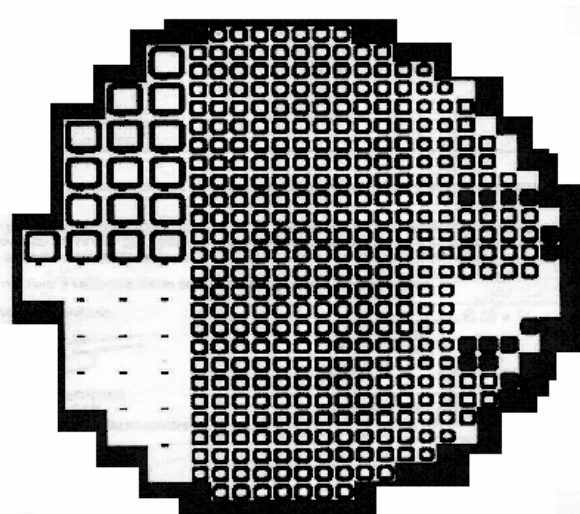


Figure 3. 26: wafer de Si (100) de type n présentant en surface des zones fortement dopées (en noir) ; implantation ionique $P^{+}31$, 50KeV, 10^{15} atome/cm²

BIBLIOGRAPHIE

- [1]: C. Boiziau, G. Lécayon, *La Recherche*, **19**, 888 (1988)
- [2]: C. Bureau, *J. Electroanal. Chem.*, **479**, 43 (1999)
- [3]: F. Nitschke, *J. Adhesion Technol.*, **4**, 41 (1990)
- [4]: P. Benoist, G. Legeay, R. Morello, F. Poncin-Epaillard, *Eur. Polym. J.*, **28**, 1383 (1992)
- [5]: K. Doblofer, *Bull. Electrochem.*, **87**, 73 (1992)
- [6]: R. W. Murray, *Acc. Chem. Res.*, **13**, 135 (1980)
- [7]: E. Katz, H. L. Schmidt, *J. Electroanal. Chem.*, **360**, 337 (1960)
- [8]: M. S. Wrighton, *Science*, **231**, 32 (1986)
- [9]: P.L. Compagnon, M. Miocque, *Annales de Chimie*, **5**, 23 (1970)
- [10]: J.K. Inman, G.C. Dubois, E. Appella, in *Methods in Enzymology*, C.H. Hirs and S.N. Timasheff (eds), 91, 559 (1983)
- [11]: C. Bureau, J. Charlier, S. Ameer, résultats non publiés
- [12]: C. Bureau, B. Mouanda, S. Ameer, J. Charlier, S. Palacin, « *Support solide comportant une surface conductrice ou semi-conductrice de l'électricité fonctionnalisée, son procédé de préparation et ses utilisations* », Brevet FR02.08381 du 04/07/2002.
- [13]: S.P. Fodor, J.L. Read, M.C. Pirrung, L. Stryer, A.T. Lu, D. Solas, *Science*, **251**, 767 (1991)
- [14]: C.S. Dulcey, J.H. Jr. Georger, V. Krauthamer, D.A. Stenger, T.L. Fare, J.M. Calvert, *Science*, **252**, 551 (1991)
- [15]: D. A. Stenger, J.H. Georger, C.S. Dulcey, J.J. Hickman, A.S. Rudolph, T.B. Nielsen, S.M. McCort, J.M. Calvert, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 8435 (1992)
- [16]: R. Singhvi, A. Kumar, G.P. Lopez, G.N. Stephanopoulos, D.I. Wang, G.M. Whitesides, D.E. Ingber, *Science*, **264**, 696 (1994)
- [17]: S. A. Sundberg, R.W. Barrett, M. Pirrung, A.L. Lu, B. Kiangsoontra, C.P. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 12050 (1995)
- [18]: L. M. Tender, R. L. Worley, H. Fan, G. P. Lopez, *Langmuir*, **12**, 5515 (1996)
- [19]: M. Mrksich, C.S. Chen, Y. Xia, L.E. Dike, D.E. Ingber, G.M. Whitesides, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **93**, 10775 (1996)
- [20]: G. Buss, M.J. Schöning, J.W. Schultze, *Electrochim. Acta*, **44**, 3899 (1999)
- [21]: B.A. Grzybowski, R. Haag, N. Bowden, G.M. Whitesides, *Anal. Chem.*, **70**, 4645 (1998)
- [22]: G. Sreenivas, S.S. Ang, I. Fritsch, W.D. Brown, G.A. Gerhardt, D.J. Woodward, *Anal. Chem.*, **68**, 1858 (1996)
- [23]: A. Kumar, G.M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 2002 (1993)
- [24]: B. Michel, A. Bernard, A. Bietsch, E. Delamarche, M. Geissler, D. Juncker, H. Kind, J.-P. Renault, H. Rothuizen, H. Schmid, *IBM J. Res. Dev.*, **45**, 697 (2001)
- [25]: M. Geissler, A. Bernard, A. Bietsch, H. Schmid, B. Michel, E. Delamarche, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6303 (2000)
- [26]: A. Bernard, J.-P. Renault, B. Michel, H. R. Bosshard, E. Delamarche, *Adv. Mater.*, **12**, 1067 (2000)
- [27]: E. Delamarche, A. Bernard, H. Schmid, A. Bietsch, B. Michel, H. Biebuyck, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 501635 (1998)
- [28]: R. Yang, D.F. Evans and W.A. Hendrickson, *Langmuir*, **11**, 211 (1995)
- [29]: K. Isobe, T. Fukunaga, W. Takashima, K. Kanato, *Synthetic Metals*, **85**, 1435 (1997)
- [30]: S. Karmalkar, N. Venkatasubramanian, S. Oak, *J. Electrochem. Soc.*, **149**(8), C429 (2002)
- [31]: P. Schmuki, L.E. Erickson, G. Champion, *J. Electrochem. Soc.*, **148**(3), C177 (2001)
- [32]: A. Spiegel, L. Staemmler, M. Döbeli, P. Schmuki, *J. Electrochem. Soc.*, **149**(8), C432 (2002)

- [33]: L. Santinacci, T. Djenizian and P. Schmuki, *Appl. Phys. Lett.*, **79**(12), 1882 (2001)
- [34]: C. Bureau, G. Deniau, P. Viel, G. Lécayon, J. Delhalle, *J. Adhes.*, **58**, 101 (1996)
- [35]: C. Bureau, Thèse de Doctorat, Université Paris VI, Paris (1994)
- [36]: C. Bureau, G. Lécayon, *J. Chem. Phys.*, **106**, 8821 (1997)
- [37]: C. Bureau, J. Delhalle, *J. Surf. Anal.*, **6**, 159 (1999)
- [38]: H. B. Michaelson, *IBM J. Res. Dev.*, **22** (1), 72 (1978)
- [39]: C. Bureau, S. Palacin, J.P. Bourgoïn, S. Ameer, J. Charlier, « *Procédé de greffage organique localisé sans masque sur des portions conductrices ou semiconductrices de surfaces composites* », Brevet FR01.0288 du 02/03/2001
- [40]: C. Bureau, J. Charlier, « *Procédé de soudage d'une surface polymère avec une surface conductrice ou semi-conductrice et ses applications* », Brevet FR02.10565 du 26/08/2002

CONCLUSIONS

ET

PERSPECTIVES

Au terme de cette revue de mes activités de recherche au sein du laboratoire « Chimie des Surfaces et des Interfaces », il apparaît nettement qu'une très large part de mon travail a porté sur l'étude de l'*électrogreffage* : les réactions de greffage de polymères sur des surfaces minérales (conductrices et semi-conductrices), par réaction d'électropolymérisation de monomères vinyliques en milieu organique contrôlé. Par cette méthode, on parvient à faire pousser des « cheveux » de polymères sur les métaux, rigidement attachés par *des liaisons chimiques d'interface*, identifiées expérimentalement.

Les travaux de recherche fondamentale ont permis de démontrer que le film pousse bien à partir de la surface, et qu'il ne résulte pas de la précipitation d'une glue formée en solution au moment de la synthèse. L'appui théorique pionnier développé par Christophe Bureau a ensuite permis de proposer un modèle global cohérent, permettant d'interpréter sur une base solide les courbes de courant expérimentales accompagnant les synthèses, restées longtemps énigmatiques.

C'est à ce stade de compréhension globale des mécanismes réactionnels qu'ont émergé les premières perspectives de procédé de fonctionnalisation de surface, associé aux synthèses par électrogreffage.

L'intérêt majeur du procédé d'électrogreffage est de résoudre le vieux problème des interfaces organiques/métal. Un isolant est un matériau avec des états de surface localisés : en termes chimiques, on dit qu'il possède des *groupements fonctionnels*, tout comme une molécule organique. En ce sens, faire de la chimie sur une surface d'isolant est « simple » : qu'un groupement hydroxyle (OH) soit sur une molécule d'éthanol ou sur l'oxyde d'un wafer de silicium, il donnera toujours un ester avec un acide carboxylique. La situation est tout autre pour les surfaces de conducteurs. La surface des métaux est faite d'états électroniques délocalisés (à part les défauts de surface) : en termes chimiques, la notion même de groupement fonctionnel disparaît, et on ne peut plus traiter la chimie de surface des métaux ou des semi-conducteurs à la lumière de l'expérience acquise en chimie organique.

Il faut alors :

- (i) soit improviser de nouveaux réactifs chimiques ayant une réactivité spécifique pour les métaux ;
- (ii) soit revenir en terrain connu, par exemple en recouvrant préalablement la surface avec un mince revêtement organique, si possible greffé, pouvant ensuite servir de « velcro® moléculaire ».

L'électrogreffage est en mesure d'apporter des réponses dans les *deux* directions. Il permet en effet :

- (i) de garantir une interface métal/polymère d'une très grande solidité (les liaisons polymère/métal obtenues par électrogreffage n'ont - à ce jour - jamais pu être rompues) ;
- (ii) d'offrir une capacité de fonctionnalisation « à façon » du film de polymère greffé, ouvrant la porte à l'élaboration de surfaces « intelligentes ».

Sur le plan de l'élucidation des mécanismes, notre démarche fondamentale recouvrant un faisceau d'expériences assez fourni nous a permis de poser des jalons importants en vue de mettre un terme à la controverse sur le sujet. Pour étayer encore davantage nos hypothèses mécanistiques nous pouvons envisager quelques études complémentaires :

- (i) Comme nous l'avons expliqué dans le premier chapitre de ce manuscrit, le mécanisme proposé repose sur l'hypothèse d'une chimisorption préalable du monomère sur le substrat. Nous avons développé une instrumentation couplant réacteur en phase liquide sous atmosphère hautement contrôlée et méthodes d'analyse sous UHV permettant de suivre quasi à l'échelle moléculaire les interactions qui sont susceptibles de se développer à l'interface métal/monomère. On dispose ainsi d'un outil précieux pour suivre les adsorptions compétitives monomères-solvant/substrats permettant de sonder la trace « gelée » des premières étapes de l'électrogreffage.
- (ii) L'approche théorique des voltamogrammes expérimentaux a montré qu'il n'était pas possible d'y déceler la trace de la réaction de greffage proprement dite. La signature voltamétrique résulte essentiellement des phénomènes majoritaires qui se produisent en solution. Aussi, si nous voulons réellement suivre *in situ* la réaction de greffage, il va falloir se tourner vers des mesures externes, optiques notamment. Le phénomène à détecter se produisant sur la surface, on envisage d'utiliser la spectroscopie de Génération de Fréquence Somme (GFS) pour suivre, en temps réel, les modifications de la zone interfaciale. De plus, le laser IR pouvant être pulsé à la femto-seconde, nous pensons pouvoir suivre, avec la résolution temporelle voulue, les premières étapes chimiques suivant la réaction de transfert de charge.
- (iii) Des tentatives de suivi des premières étapes de l'électrogreffage par microscopie à champ proche (STM notamment) ont été réalisées sans être couronnées du succès escompté. Toutefois, ne disposant pas à l'époque d'un STM pouvant fonctionner en mode SECM (Scanning ElectroChemical Microscope), notre démarche expérimentale était rendue particulièrement délicate et limitée à l'observation de la surface métallique avant et après électrolyse. Aussi on a été vite confronté au problème « de retrouver une aiguille dans une botte de foin », regardant avec une sonde locale un phénomène (les étapes initiales de l'électrogreffage) qui, par définition, se produit de façon aléatoire sur la surface. Néanmoins, la mise en évidence de la polymérisation des molécules de NVP sous la pointe STM ouvre la porte à des expériences de « manipulations » des molécules pouvant être utiles en vue d'une localisation du greffage à très faibles échelles. Ce sont deux domaines d'étude que nous voudrions explorer et développer dans un proche avenir suite à l'acquisition par notre groupe de l'appareillage adéquat.

L'axe « fonctionnalisation à façon » a été également exploré ces dernières années au laboratoire, notamment par la réalisation de « velcro® moléculaire » et les résultats importants obtenus montrent les apports décisifs de la combinaison des compétences du chimiste de synthèse et du surfaciste. C'est de cette culture de la chimie de surface qu'ont émergé les actions de transfert de technologie.

- (i) Une étude de l'ordre de grandeur du coût de fabrication des films de polymères électrogreffés, selon les protocoles et matériels actuellement utilisés dans le laboratoire de recherche fondamentale, complétée par une étude marketing (toutes deux capitales pour envisager un positionnement de la technologie en termes économiques) a conduit un collègue, Christophe Bureau, à envisager plus globalement la création d'une entreprise d'ingénierie en chimie fine pour la fonctionnalisation de surfaces. La mission de cette start-up (« Alchimer ») est de concevoir, de fabriquer et de réaliser des molécules chimiques à façon, en association avec des procédés de greffage de ces molécules et de leurs fonctionnalités, sur des surfaces. Cette société convoite des applications à haute valeur ajoutée comme le biomédical (relargage de substances actives pour implants, surfaces anti-corrosion biologique, couches isolantes, couches conductrices...) ; la micro-électronique, l'environnement (traitement des effluents, revêtements de sûreté...) ; les micro-systèmes (packaging, capteurs, biopuces...).
- (ii) En vue des futures mises sur le marché, il est nécessaire de développer des moyens de caractérisation et de contrôle des revêtements greffés qui « garantissent » la qualité des dépôts obtenus. Les critères retenus pour une telle démarche sont notamment le % de points d'ancrage du film greffé sur le substrat (ou taux de greffage), l'accessibilité à l'interface (ou compacité du film) et l'homogénéité du revêtement (ou taux de couverture).

La détermination du taux de greffage des polymères électrogreffés par spectroscopie d'impédance électrochimique rentre dans cette perspective. Cette technique est une méthode largement utilisée, notamment dans le domaine de la corrosion, pour tester le comportement des revêtements. Elle permet de déterminer les caractéristiques électriques des substrats vierges et revêtus, caractéristiques à partir desquelles on peut calculer des données telles que le taux de greffage d'un revêtement ou encore le taux de couverture des films.

La démarche envisagée ici est de coupler cette méthode spectroscopique à l'emploi de molécules « sondes » pour qualifier la structure interfaciale des matériaux. Les molécules « sondes » (par exemple, les quinones) sont choisies pour leur comportement électrochimique réversible rapide ce qui permet de réaliser les mesures d'impédance à un potentiel bien défini et centré sur le couple redox de la sonde. Par ailleurs, il est possible de choisir dans une même famille, des molécules de taille variable. On peut ainsi espérer « qualifier » la structure même de l'interface métal/polymère en terme de compacité ou réticulation des films greffés.

Les premières expériences prometteuses menées sur ce sujet ont montré que si cette technique était bien adaptée pour suivre des taux de greffage et/ou de couverture, évaluer la compacité des films était plus délicat et demandait en tout état de cause l'utilisation de sonde de structure moléculaire plus complexe (quinones ramifiées) que celle envisagée jusqu'à présent (benzoquinone, anthraquinone, naphthoquinone).

- (iii) La demande croissante de surfaces aux propriétés pilotables a conduit le laboratoire à se doter d'une expérience sur d'autres procédés de fonctionnalisation de surfaces, pouvant constituer des alternatives ou des améliorations de l'électrogreffage en fonction des contraintes du marché :
- Greffage de polymères par voie chimique ;
 - Greffage électrochimique d'initiateurs dormants (surfaces pré-encollables) ;
 - Greffage de copolymères.
- (iv) Pour nombre d'applications technologiques, il devient souhaitable de pouvoir ancrer localement, à une échelle micronique ou sub-micronique, des substances organiques. Ce greffage localisé est, par exemple, un passage quasi obligé pour la conception de dispositifs bioélectroniques. Nous avons vu que le procédé d'électrogreffage, de par son principe même, permettait d'assurer cette localisation sur un échantillon composite métal/semi-conducteur présentant un pavage pré-défini, par un choix judicieux du potentiel appliqué à l'ensemble de l'échantillon totalement immergé dans la cellule. Cette localisation ne nécessite donc pas l'utilisation d'une technique de masquage pour autant que le substrat composite de départ présente, lui, des inhomogénéités de conduction.

Nous voudrions maintenant nous affranchir de cette étape de « patterning » du substrat initial afin d'offrir un procédé de fabrication alternatif aux méthodes actuellement usitées dans l'industrie des microsystèmes, qui sont essentiellement basées sur une ou plusieurs étapes de lithographie. Nous visons donc la mise au point d'un procédé qui permette la localisation d'un greffage organique sur des substrats initialement homogènes (donc peu chers) et ce en une seule étape. Pour ce faire, nous pouvons envisager deux voies de réalisation :

- La mise à profit du dopage localisé du silicium (utilisé comme substrat de référence en vue de l'utilisation de ces procédés en micro-électronique) pour induire la localisation du polymère électrogreffé. Ce dopage sera dans un premier temps réalisé avant le greffage par implantation ionique afin de dégager les paramètres importants de l'électrogreffage localisé sur substrat de silicium. Dans un second temps, le dopage local sera induit in situ pendant l'étape d'électrogreffage par l'application d'une irradiation lumineuse. On cherchera donc à tirer parti des propriétés photoconductrices du silicium.
- Utiliser des effets de pointe ou de proximité. L'objectif est la mise au point d'une technique de "contre-électrode structurée", qui pourrait induire le greffage localisé par effet de pointe. Cette idée sera dans un premier temps testée dans l'environnement du microscope à effet tunnel afin de mettre au point les paramètres de travail, notamment l'influence de la distance électrode de travail/contre-électrode sur le greffage localisé. Par la suite, des contre-électrodes structurées réalisées par lithographie seront utilisées, l'objectif étant la mise au point d'un procédé rapide et reproductible de greffage localisé.

Au cours de ces dix ans de recherche, mes travaux ont donc essentiellement porté sur la compréhension et le développement des interactions molécules organiques/solide. Dans ce manuscrit, je me suis efforcée de présenter les différents enjeux (scientifiques, techniques et économiques) que recouvre la liaison carbone/métal et j'ai mis en avant un mode (électrochimique) de réalisation de cet assemblage « contre nature ».

Ce sujet est à la frontière de plusieurs disciplines : physico-chimie des matériaux, chimie des interfaces, chimie moléculaire, chimie analytique, ce qui en fait toute sa richesse mais aussi toute sa complexité. De par sa nature même, il doit épouser les problématiques industrielles.

Pour nombre d'entre elles, pouvoir fonctionnaliser une surface, c'est-à-dire *lui conférer une ou des propriété(s) ciblée(s) (hydrophile, hydrophobe, anti-allergie, adhérente, anti-adhérente, biocompatible, bio-active...etc), en y fixant des molécules ayant une fonction spécifique, de manière à ce qu'elles conservent - une fois greffées sur la surface – leurs propriétés originales*, revêt un intérêt majeur.

Les performances demandées aux matériaux ne cessant de se complexifier, atteindre les objectifs de la fonctionnalisation ciblée requiert de travailler de plus en plus sur les moyens permettant de localiser, à l'échelle micronique ou sub-micronique, cette fonctionnalisation.

L'outil électrochimique seul ou couplé à d'autres techniques (microscopie en champ proche, photochimie, ...) applicable à des substrats variés (métaux, semi-conducteurs) et le concours de la chimie organique devraient assurément nous permettre de progresser sur le plan des connaissances fondamentales (électronique moléculaire, électrochimie des semi-conducteurs). Il nous apportera aussi des solutions innovantes pour différentes applications dans les domaines dont les champs d'explorations demeurent immenses, tels que le bio-médical, la micro-électronique ou encore l'environnement pour ne citer qu'eux.