



Université de Montréal

Synthèse de brosses de polyelectrolytes par polymérisation  
initiée depuis une surface de mica et étude de leur réponse en  
fonction du pH et de la force ionique

par

Béatrice Lego

Département de Chimie

Faculté des Arts et des Sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures  
en vue de l'obtention du grade de Philosophiae Doctor (Ph.D.)  
en Chimie

Novembre, 2009

© Béatrice Lego, 2009

Université de Montréal  
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée :

Synthèse de brosses de polyélectrolytes par polymérisation  
initiée depuis une surface de mica et étude de leur réponse en  
fonction du pH et de la force ionique

présentée par :  
Béatrice Lego

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes :

Pr. A. Badia, président-rapporteur (Université de Montréal)  
Pr. S. Giasson, directeur de recherche (Université de Montréal)  
Pr. W. Skene, co-directeur (Université de Montréal)  
Pr. C. Pellerin, membre du jury (Université de Montréal)  
Pr. H. D.H. Stöver, examinateur externe (Mc Master University)  
Pr. A. Caille, représentant du doyen de la FES (Université de Montréal)

## Résumé

Cette thèse rapporte le greffage chimique de brosses de polymères neutres de poly(acrylate de *tert*-butyle) (*PtBA*) et de brosses chargées d'acide polyacrylique (PAA) sur des substrats de mica afin d'étudier leur conformation en fonction de la densité de greffage, du pH et de la force ionique. Le greffage est réalisé par polymérisation contrôlée par transfert d'atome (ATRP) initiée depuis la surface de mica afin de contrôler la croissance du polymère et sa densité de greffage. L'étude de la conformation des brosses de *PtBA* et de PAA a été menée avec la technique AFM en mesurant les épaisseurs des films à sec et gonflés sous différentes conditions de solvant, de pH et de force ionique.

Une monocouche d'amorceurs est tout d'abord greffée sur du mica porteur de groupes hydroxyles créés par plasma (Ar/H<sub>2</sub>O). Cette couche a été caractérisée par des mesures d'angle de contact et par la technique TOF-SIMS. L'amorceur greffé a ensuite permis d'initier l'ATRP directement depuis la surface pour former des brosses neutres de *PtBA* liés de façon covalente au mica. La croissance linéaire de l'épaisseur du film avec la masse molaire du polymère en solution et le taux de conversion montre que la polymérisation est contrôlée. De plus, la ré-initiation des chaînes greffées atteste du caractère vivant de la polymérisation. L'hydrolyse des brosses de *PtBA*, confirmée par des mesures d'angle de contact, d'épaisseur et par FT-IR, conduit à des brosses de PAA. Les différentes couches greffées sont stables à l'air, en milieu organique et en milieu aqueux et leur gonflement est réversible. Le degreffage de la couche de PAA est observé suite à une longue exposition à pH basique. Cette étude représente le premier exemple de brosses greffées chimiquement sur du mica par polymérisation initiée depuis la surface.

La variation des paramètres de la réaction de greffage de l'amorceur, tels que la concentration et la durée de réaction, a permis de contrôler le taux de recouvrement de l'amorceur et la densité de greffage du polymère. Une grande gamme de taux de recouvrement de l'amorceur est accessible et se traduit par un intervalle de densités de greffage allant de faibles à élevées (e.g. 0,04 chaîne/nm<sup>2</sup> à 0,5 chaîne/nm<sup>2</sup>). L'étude de la conformation des chaînes de PtBA dans le DMF montre que cet intervalle de densités recouvre le régime crêpe au régime brosse.

Le gonflement de brosses de PAA et la variation de la hauteur de la brosse  $L$  ont été étudiés en fonction de la densité de greffage  $\sigma$ , du pH et du sel ajouté  $c_s$  (NaCl). Une transition brusque de collapsée à étirée est observée avec l'augmentation du pH, indépendamment de la densité de greffage. A pH neutre, les brosses sont collapsées et se comportent comme des brosses neutres en mauvais solvant. A pH basique, les brosses sont gonflées et chargées et se trouvent dans un régime de Pincus ( $L \propto \sigma^{0,87}$ ) caractéristique des polyélectrolytes forts. En présence de sel, les charges sont partiellement écrantées et les répulsions électrostatiques dominent toujours dans la brosse ( $L \propto \sigma^{1,09} c_s^{-0,17}$ ). Cette étude contribue à une meilleure compréhension du comportement complexe des brosses de polyélectrolytes faibles et apporte un soutien expérimental à la théorie sur le comportement de ces brosses.

**Mots-clés** : greffage chimique, polymérisation initiée depuis une surface, ATRP, mica, brosses de polymère, acide polyacrylique, densité de greffage, conformation, stabilité, AFM

## Abstract

Neutral polymer brushes of poly(*tert*-butyl acrylate) (*PtBA*) and polyelectrolyte brushes of poly(acrylic acid) (*PAA*) were chemically grafted on mica in order to study their conformation as a function of grafting density, pH and ionic strength. The brushes were prepared via surface-initiated atom-transfer radical polymerization (SI-ATRP). This approach allows the control of the polymer growth and of the polymer grafting density. The study of brush conformation was investigated by measuring the dry and the swollen film thicknesses by Atomic Force microscopy (AFM) under various environmental conditions.

Mica substrates were activated by a plasma method leading to OH-functionalized surfaces to which a radical initiator was covalently bound using standard siloxane protocols. The initiator grafting on the mica substrate was confirmed by water contact angle measurements and time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS). The covalently immobilized initiator successfully underwent SI-ATRP with *tert*-butyl acrylate, yielding end-grafted *PtBA* brushes that are covalently linked to mica. A linear relationship of the polymer thickness with respect to the molecular weight of the free polymer and with respect to the monomer conversion is obtained confirming that SI-ATRP is well controlled. The *PtBA* brushes were then hydrolyzed to *PAA* as confirmed by water contact angle measurements, polymer thickness measurements and FT-IR. The grafted layers show a good stability in air, organic solvent and aqueous solution and a reversible swelling. Film cleavage is observed for long exposure time in basic solution. This study represents the first example of chemically grafted brushes on mica via SI-ATRP.

The polymer grafting density of poly(*tert*-butyl acrylate) was controlled by tuning the initiator surface coverage. By adjusting parameters such as the immobilization reaction time and concentration of the initiator, a wide range of initiator surface coverages and hence polymer densities on mica were possible ranging from 0.04 chain/nm<sup>2</sup> to 0.5 chain/nm<sup>2</sup>).

The swelling behavior of PAA brushes was investigated as a function of the polymer grafting density  $\sigma$ , pH and ionic strength  $c_s$  (NaCl). A sharp transition from collapsed to stretched conformation was found with increasing pH. At neutral pH, the brushes are collapsed and behave like neutral brushes in poor solvent. At high pH, the brushes are swollen and charged and belong to the Pincus regime ( $L \propto \sigma^{0.87}$ ). In the presence of salt, the Coulombic repulsions are screened ( $L \propto \sigma^{1.09} c_s^{-0.17}$ ). The observed behavior of PAA brushes resembles the one of strong polyelectrolyte brushes. This study contributes to a better understanding of the complex behaviour of weak polyelectrolyte brushes and brings experimental support to theoretical studies.

**Keywords:** graft from, surface-initiated polymerization, ATRP, mica, polymer brush, poly(acrylic acid), grafting density, conformation, stability, AFM

## Table des matières

Résumé.....	iii
Abstract.....	v
Liste des tableaux.....	xiii
Liste des figures et schémas.....	xiv
Listes des sigles et abréviations.....	xxi
Avant-propos.....	xxvi
Remerciements.....	xxvii
Chapitre 1 Introduction.....	1
1.1 Introduction générale.....	1
1.2 Contexte du projet.....	4
1.3 Objectifs et structure de la thèse.....	5
1.4 Références.....	7
Chapitre 2 Les polymères greffés aux surfaces.....	9
2.1 Méthodes de greffage de polymère sur une surface.....	9
2.1.1 Greffage par physisorption.....	10
2.1.2 Greffage par chimisorption.....	12
2.1.2.1 Méthode « greffage sur ».....	12
2.1.2.2 Méthode « greffage à partir de ».....	14
2.2 Polymérisation Radicalaire par Transfert d'Atome (ATRP).....	16
2.2.1 Principe de l'ATRP.....	17
2.2.2 ATRP initiée depuis une surface.....	21



2.2.2.1	Addition d'espèces désactivantes.....	22
2.2.2.2	Addition d'amorceur libre en solution .....	23
2.2.2.3	Aspects cinétiques.....	24
2.2.2.4	Détermination de la masse molaire du polymère greffé .....	27
2.2.2.5	Contrôle de la densité de greffage.....	28
2.3	Greffage chimique d'amorceur sur gaufre de silicium et sur mica.....	29
2.3.1	Greffage chimique sur des gaufres de silicium.....	30
2.3.2	Greffage chimique sur le mica.....	32
2.3.2.1	Le mica.....	32
2.3.2.2	Le mica activé par plasma.....	33
2.4	Théorie du comportement des brosses de polymères.....	36
2.4.1	Les polymères neutres.....	36
2.4.1.1	Chaîne isolée en solution diluée.....	37
2.4.1.2	Les brosses de polymères neutres .....	39
2.4.2	Les brosses de polymères chargés .....	43
2.4.2.1	Les brosses de polyélectrolytes forts .....	44
a)	sans ajout de sel.....	44
b)	avec ajout de sel.....	47
2.4.2.2	Les brosses de polyélectrolytes faibles .....	47
2.5	Références.....	51
Chapitre 3 Méthodologie et partie expérimentale.....		59
3.1	Préparation des films de polymères greffés .....	59
3.1.1	Synthèse de l'amorceur 3-(chlorodiméthylsilyl)propyl-2-bromoisobutyrate .....	59
3.1.2	Greffage de l'amorceur 1 sur gaufre de silicium et mica activé .....	61
3.1.2.1	Etude de différentes conditions de greffage de l'amorceur sur gaufre de silicium.....	62
a)	Influence de l'ajout d'une base azotée .....	62

b) Différence de réactivité entre l'amorceur chlorosilane <b>1</b> et l'amorceur silanol <b>2</b> .....	63
c) Influence de la température sur la réaction de greffage sur gaufre de silicium et sur mica .....	65
3.1.2.2 Optimisation des conditions d'activation au plasma pour le greffage sur le mica .....	67
a) Puissance du générateur .....	68
b) Durée d'exposition.....	69
c) Pression totale de la chambre.....	70
3.1.2.3 Protocole optimisé pour le greffage de l'amorceur sur une surface de mica activé .....	73
3.1.3 Polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) du <i>t</i> BA initiée depuis une surface de mica fonctionnalisée.....	75
3.1.3.1 Polymérisation radicalaire par transfert d'atome du <i>t</i> BA en solution.....	76
3.1.3.2 Polymérisation par transfert d'atome du <i>t</i> BA initiée depuis une surface de mica fonctionnalisée.....	77
3.1.4 Hydrolyse du PtBA en PAA .....	79
3.2 Techniques de caractérisation .....	79
3.2.1 Mesure de l'angle de contact .....	79
3.2.1.1 Principe .....	79
3.2.1.2 Détermination du taux de recouvrement.....	82
3.2.2 La microscopie à force atomique .....	83
3.2.2.1 Principe de l'AFM .....	84
3.2.2.2 Détermination de l'épaisseur du film polymère.....	87
3.2.3 La spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol .....	88
3.2.3.1 Principe .....	88
3.2.3.2 Imagerie .....	89
3.3 Références.....	90

Chapitre 4 Unprecedented Covalently Attached ATRP Initiator onto OH-Functionalized Mica Surfaces.....	92
4.1 Abstract .....	92
4.2 Introduction.....	93
4.3 Results and Discussion.....	94
4.4 Acknowledgment .....	102
4.5 Supporting Information.....	102
4.5.1 General Methods Materials.....	102
4.5.2 Synthetic Protocols .....	103
4.5.2.1 Initiator Synthesis .....	103
4.5.2.2 Initiator Immobilization on a Mica Surface .....	104
4.5.2.3 Surface-Initiated Polymerization of <i>tert</i> -butyl Acrylate .....	104
4.5.3 Measurements .....	105
4.6 Résultats complémentaires non publiés .....	106
4.7 References.....	108
 Chapitre 5 Polymer Brush Covalently Attached to OH-Functionalized Mica Surface via Surface-Initiated ATRP: Control of Grafting Density and Polymer Chain Length.....	109
5.1 Abstract .....	109
5.2 Introduction.....	110
5.3 Experimental Section.....	112
5.3.1 General Methods Materials.....	112
5.3.2 Surface Preparation and Initiator Immobilization on a Mica Surface .....	113
5.3.3 Surface-Initiated Polymerization of <i>tert</i> -Butyl Acrylate with Added Deactivator.....	113
5.3.4 Surface-Initiated Polymerization of <i>tert</i> -Butyl Acrylate with Added Free Initiator.....	114
5.3.5 Characterization Techniques.....	115

5.4 Results and Discussion.....	117
5.4.1 Control of Initiator Surface Coverage on Mica .....	117
5.4.2 Controlled Brush Polymerization from Initiator-Functionalized Mica Surfaces.....	121
5.4.3 Polymer Grafting Density Control.....	127
5.5 Conclusions .....	132
5.6 Acknowledgment .....	132
5.7 References .....	133

Chapitre 6 Swelling Study of Responsive Polyelectrolyte Brushes grafted from mica substrates: Effect of pH, Salt and Grafting Density .....	135
6.1 Abstract .....	135
6.2 Introduction .....	136
6.3 Experimental section.....	139
6.3.1 General Methods and Materials .....	139
6.3.2 Surface Preparation and Polymer Hydrolysis .....	140
6.3.3 Swelling Study as a Function of pH and Salt Concentration.....	140
6.3.4 Characterization Techniques.....	141
6.4 Results and Discussion.....	143
6.4.1 Synthesis of End-grafted PAA on Mica.....	143
6.4.2 Swelling Study as a Function of pH and Grafting Density .....	148
6.4.3 Swelling Study as a Function of Salt Concentration and Grafting Density.....	155
6.5 Conclusions .....	160
6.6 Acknowledgment .....	161
6.7 Supporting Informations .....	161
6.7.1 Surface Preparation and Polymer Hydrolysis .....	161
6.7.2 Step-height Measurement .....	162
6.8 References .....	163

Chapitre 7 Conclusion et perspective.....	166
7.1 Préparation de brosses greffées sur une surface de mica et contrôle de la densité de greffage .....	166
7.2 Conformation des chaînes de PAA en fonction de la densité de greffage, du pH et de la concentration en sel .....	173
7.3 Perspectives.....	177
7.4 Références.....	182

## Liste des tableaux

<b>Tableau 3.1.</b> Comparaison du taux de recouvrement d'une couche d'amorceur greffée sur du mica activé à 300 mTorr et à 380 mTorr ( $[\text{amorceur}] = 8 \times 10^{-3} \text{ M}$ , 40 W, durée d'exposition = 5 minutes).....	70
<b>Table 5.1.</b> Maximum Water Contact Angle ( $\theta_{\text{max}}$ ) and Surface Coverage ( $f_1$ ) on the Mica Substrate and on the Silicon Wafer Obtained for Different Initial Initiator Concentrations.....	120
<b>Table 5.2.</b> Influence of the Grafted Polymer Film Thickness as a Function of Free ATRP Initiator Concentration.....	123
<b>Table 5.3.</b> Increase in Film Thickness under Various Conditions to Reinitiate ATRP. ...	127
<b>Table 5.4.</b> Effect of Initiator Surface Coverage on the Film Thickness of P $t$ BA Grafted onto Mica. ....	128
<b>Table 6.1.</b> Water Contact Angle and Film Thickness Prior to and after Hydrolysis.....	144
<b>Table 6.2.</b> Thickness in the Dry State and in Water at pH 6 for Different Molecular Weight of PAA Chains.....	156

## Liste des figures et schémas

<b>Figure 1.1.</b> Conformations possibles que peut adopter une chaîne de polymère greffée par une seule extrémité sur une surface. ....	3
<b>Figure 2.1.</b> Illustration de différentes techniques de dépôt physique d'un film polymérique sur un substrat solide : a) adsorption à partir d'une solution, b) dépôt à la tournette, c) dépôt Langmuir-Blodgett, d) adsorption d'un copolymère à blocs, e) dépôt couche par couche de polyélectrolytes.....	11
<b>Figure 2.2.</b> Représentation schématique de la méthode « greffage sur » : adsorption libre d'une chaîne polymère porteuse d'un groupement terminal fonctionnel suivie de la formation d'une barrière stérique de polymères limitant l'adsorption de nouvelles chaînes. ....	13
<b>Figure 2.3.</b> Représentation schématique de la méthode « greffage à partir de » : formation de la couche d'amorceurs suivie de la polymérisation initiée depuis la surface. Dans le cas d'une polymérisation vivante, l'extrémité de la chaîne reste active. ....	15
<b>Figure 2.4.</b> Exemples d'architectures de polymères greffés. ....	15
<b>Figure 2.5.</b> Equilibre réactionnel et processus d'oxydo-réduction de l'ATRP. Dissociation homolytique de l'halogénure d'alkyle et formation de la liaison Br-Cu <sup>(II)</sup> . ....	18
<b>Figure 2.6.</b> Confinement spatial a) d'une brosse sphérique et b) d'une brosse plane. La zone de confinement estimée des bouts de chaîne est délimitée par un cercle en pointillé.....	25

- Figure 2.7.** Greffage chimique sur gaufre de silicium : a) réaction de silanisation entre un monochlorosilane et les silanols de la silice : formation du lien siloxane avec la surface, b) réactions de condensation possibles dans le cas des trichlorosilanes : auto-assemblage, formation du lien siloxane avec la surface et réseau tridimensionnel..... 31
- Figure 2.8.** Représentation schématique de la structure cristalline d'un feuillet de mica... 33
- Figure 2.9.** Schéma de la chambre à plasma utilisée pour l'activation du mica. .... 34
- Figure 2.10.** Création de sites hydroxyles sur une surface de mica chimiquement inerte suite à l'exposition à un plasma d'argon et de vapeur d'eau. Les atomes K et Al sont éjectés de la surface par le traitement à l'argon. Seule la couche de la structure cristalline est représentée. .... 35
- Figure 2.11.** Représentation schématique des différentes conformations d'une chaîne greffée : a) crêpe, b) champignon et c) brosse. .... 40
- Figure 2.12.** Représentation schématique d'une brosse de polymères neutres selon la description d'Alexander et de de Gennes..... 41
- Figure 2.13.** Les deux régimes principaux de comportement d'une brosse chargée en l'absence de sel décrits selon le modèle de Pincus : a) régime osmotique (OsB) et b) régime de Pincus (PB)..... 46
- Figure 3.1.** Evolution de l'angle de contact en fonction de la quantité de base ajoutée lors de la réaction de silanisation entre l'amorceur **1** et une gaufre de silicium. La concentration en amorceur est de  $\sim 1 \times 10^{-2}$  M. Les lignes pleine et en pointillée sont un guide pour l'œil..... 62
- Figure 3.2.** Influence de la concentration en amorceur **2** sur l'angle de contact lors de la réaction de greffage sur gaufre de silicium. Les concentrations totales sont de l'ordre de  $2 \times 10^{-2}$  M. Les lignes pleine et en pointillée sont un guide pour l'œil. .... 64



- Figure 3.3.** Evolution de l'angle de contact de la couche d'amorceur **1** à une concentration donnée de  $\sim 1 \times 10^{-4}$  M et à différentes températures : a) sur gaufre de silicium, b) sur mica activé à 380 mTorr. Les lignes pleine et en pointillée sont un guide pour l'œil. .... 66
- Figure 3.4.** Evolution de l'angle de contact de la couche d'amorceur greffée sur le mica en fonction de la puissance du générateur appliquée pour l'activation au plasma ( $[\text{amorceur}] = 4,5$  M,  $P_{\text{tot}} = 380$  mTorr, durée d'exposition = 5 minutes). La ligne pleine est un guide pour l'œil..... 68
- Figure 3.5.** Evolution de l'angle de contact de la couche d'amorceur greffée sur le mica en fonction de la durée d'exposition au plasma ( $[\text{amorceur}] = 4,5$  M,  $P_{\text{tot}} = 380$  mTorr, 40 W). La ligne pleine est un guide pour l'œil. .... 69
- Figure 3.6.** Photos AFM d'une couche d'amorceur greffée sur une surface de mica activé à : a) 300 mTorr (rms ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) = 0,081 nm), b) 380 mTorr (rms ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) = 0,085 nm), c) mica clivé (rms ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) = 0,086 nm)..... 71
- Figure 3.7.** Particules de contaminants parfois observés sur des surfaces de mica : a) couche d'amorceur greffée et b) zone du masque de mica. .... 73
- Figure 3.8.** Réacteurs de verre utilisés pour la réaction de greffage de l'amorceur. Les réacteurs A et B peuvent contenir respectivement 8 surfaces et 4 surfaces au maximum..... 75
- Figure 3.9.** Evolution de la masse molaire du PtBA pour une ATRP réalisée dans l'acétone ou dans le DMF à 60 °C ( $[\text{tBA}] / [\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}] / [\text{PMDETA}] / [\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2] / [\text{amorceur}] = 465 / 1 / 1,3 / 0,03 / 2$ ). Les lignes pleine et en pointillée sont un guide pour l'œil. .... 76
- Figure 3.10.** Représentation schématique de l'angle de contact  $\theta_{\text{obs}}$  pour : a) un mouillage total, b) un mouillage partiel et c) une surface non mouillante..... 80
- Figure 3.11.** Représentation schématique de la mesure de l'angle de contact. .... 81
- Figure 3.12.** Représentation schématique du dispositif de l'AFM.<sup>36</sup> ..... 84
- Figure 3.13.** Cellule à liquide en Téflon utilisée pour les mesures d'AFM. .... 86

- Figure 3.14.** Mesure de l'épaisseur du film polymère par AFM : a) représentation schématique de la différence de hauteur entre la zone protégée par le masque de mica et la surface fonctionnalisée, b) Image AFM en 3D et sur la tranche de la différence de hauteur. .... 87
- Figure 3.15.** Représentation schématique du principe d'émission des ions secondaires suite au bombardement par un faisceau d'ions primaires.<sup>37</sup> ..... 89
- Figure 4.1.** TOF-SIMS image of immobilized initiator on mica substrate (field of view  $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ ) for samples a) after a reaction time of 18 h at 25 °C with an original water contact angle of 50° and b) after a reaction time of 29 h at 25 °C with an original water contact angle of 65°. The Br/Si ratio is equal to 20 % (A) and 64 % (B). i) Si; ii) <sup>79</sup>Br; iii) <sup>81</sup>Br. .... 97
- Figure 4.2.** AFM images of a) a freshly cleaved mica; b) ATRP initiator layer; c) poly(*tert*-butyl acrylate) layer. .... 98
- Figure 4.3.** AFM images showing the step-height difference between the mica surface from which the mask was removed and a) initiator **1**, b) polymerization after 2 hours and c) 4 hours with *tert*-butyl acrylate leading to step-heights of 0.7, 13, and 17 nm, respectively..... 101
- Figure 4.4.** Evolution de l'angle de contact de la couche d'amorceur greffée en fonction du temps pour des surfaces de mica stockées dans l'air, le toluène anhydre et l'azote. Les lignes pleines et en pointillée sont un guide pour l'œil. .... 107
- Figure 5.1.** Water contact angle as a function of reaction time for different initiator concentrations on the (a) mica substrate and (b) silicon wafer. The dotted lines are guides for the eyes. Data are mean values of at least two independent experiments, and the reported errors refer to the standard deviation of the independent experiments..... 119
- Figure 5.2.** Polymer film thickness versus polymerization time for surface-initiated ATRP ( $\theta_1 = 44^\circ$ ) with  $\text{Cu}^{(\text{II})}\text{Br}_2$  added as a deactivator. .... 122

- Figure 5.3.** Molecular weight of free polymer versus monomer conversion for surface-initiated ATRP with 5 mM added initiator at two different initiator surface coverages. The dotted line is a guide for the eyes..... 124
- Figure 5.4.** Growth of polymer film on mica at two different surface coverages of immobilized initiator. (a) Dry film thickness of the grafted PtBA versus molecular weight of free polymer and (b) dry film thickness of the grafted PtBA versus monomer conversion. The dotted lines are guides for the eyes. 125
- Figure 5.5.** AFM images ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) of a PtBA layer for an initial initiator coverage of 81% in (a) the dry state (rms = 1.2 nm) and (b) the swollen state in DMF (rms = 1.4 nm)..... 126
- Figure 5.6.** AFM images of a PtBA layer for an initial initiator coverage of 22%: (a) in the dry state (rms = 2 nm) and (b) in the swollen state in DMF (rms = 0.4 nm). ..... 129
- Figure 5.7.** AFM images showing the step-height difference between the unreacted mica from which the mask was removed and the polymer functionalized surface for initial initiator coverage of 38%: (a) in the dry state and (b) in the swollen state in DMF. .... 131
- Figure 6.1.** AFM and cross-section images in air of polymer films prior and after acid hydrolysis for two different grafting densities: a)  $0.04 \text{ chain/nm}^2$  and b)  $0.38 \text{ chain/nm}^2$ . The cross sections corresponding to the black line shown in the AFM images are given below each image. .... 146
- Figure 6.2.** IRRAS spectra recorded in air: a) PtBA film and PAA film chemically grafted on a silicon wafer, b) PAA film grafted on a silicon wafer that were immersed in pH 6 (solid line) and pH 9 (dotted line) solutions for 15 min (only the carbonyl region is shown)..... 147
- Figure 6.3.** Swelling ratio ( $Q$ ) and film thickness as a function of grafting density for different pH: dry state (opened triangles), pH 6 (solid squares), pH 7 (opened squares), pH 7.5 (closed triangles) and pH 9 (opened circles)..... 149

- Figure 6.4.** AFM Images of a PAA brush with a grafting density of 0.34 chain/nm<sup>2</sup> exposed to different pH conditions. The AFM image of the layer in air is presented as a reference for the topography of a collapsed PAA layer..... 151
- Figure 6.5.** Reversibility of the PAA swelling behavior, as indicated by the arrows, for two grafting densities: 0.15 chain/nm<sup>2</sup> (solid squares) and 0.34 chain/nm<sup>2</sup> (opened circles). ..... 154
- Figure 6.6.** Wet film thickness of PAA layers at pH 6.0 as a function of salt concentration and grafting densities. The dry thicknesses were 4.3 nm (solid squares), 12 nm (opened circles) and 14 nm (solid triangles)..... 155
- Figure 6.7.** Swelling behavior of PAA layers with various grafting densities as a function of salt concentration at pH 9.0: a) Wet film thickness of the PAA layers (the dry thicknesses were 2.3 nm (solid circles), 2.5 nm (opened circles), 5.6 nm (opened triangles), 5.5 nm (opened stars) and 17 nm (solid squares); the arrows indicate samples used for the reversibility study). b) Wet film thickness versus salt concentration and grafting density plotted logarithmically for the salted brush regime (above  $1 \times 10^{-3}$ M). The experimental law of the brush height obtained by least-square fit is  $L \propto \sigma^{1.09} C_s^{-0.17}$ . ..... 157
- Figure 6.8.** AFM images of a PAA layer with a grafting density of 0.15 chain/nm<sup>2</sup> exposed to a) a pH 9 solution, b) a  $1 \times 10^{-2}$  M NaCl pH 9 solution after 1 week and c) AFM image of a bare mica. .... 160
- Figure 6.9.** AFM image of a typical step used for the height measurements: a) Cross-section AFM image and b) 3D step-height AFM image..... 162
- Scheme 4.1.** Synthesis of ATRP initiator **1** and polymerization of poly(*tert*-butyl acrylate) grafted onto activated mica substrates. .... 95
- Scheme 4.2.** Schematic representation of a self-adhered mica mask protecting the freshly cleaved surface from subsequent reactions followed by its removal. ... 99

<b>Scheme 5.1.</b> Adsorption Reaction of the ATRP Initiator on Activated Mica and Surface-Initiated ATRP of <i>tert</i> -Butyl Acrylate from Covalently Bound Initiator Molecules on a Mica Substrate. ....	118
<b>Scheme 6.1.</b> Illustration of the Formation of Grafted PAA Film on Mica Substrates. ....	145

## Liste des sigles et des abréviations

### Symboles scientifiques

$\alpha$	Degré de dissociation d'une brosse chargée
$\alpha_S$	Degré de dissociation d'une chaîne chargée libre en solution
$\epsilon_0$	Permittivité du vide
$\epsilon$	Permittivité du solvant
$\gamma$	Tension de surface
$\lambda_{GC}$	Longueur de Gouy-Chapman
$\nu$	Paramètre de volume exclu
$\theta_a$	Angle de contact d'avancée
$\theta_{obs}$	Angle de contact à l'équilibre
$\theta_r$	Angle de contact de reculée
$\rho$	Masse volumique
$\sigma$	Densité de greffage
$\Sigma$	Densité surfacique de charge
$a$	Longueur d'une unité de répétition
$c_{H^+}$	Concentration des protons en solution
$c_S$	Concentration molaire en sel monovalent ajouté à la solution
$c_S^*$	Concentration molaire seuil en sel monovalent ajouté à la solution
$d$	Epaisseur de la couche greffée
$DP_n$	Degré de polymérisation moyen en nombre
$e$	Charge élémentaire
$f_1$	Fraction d'amorceurs greffés sur une surface
$f_2$	Fraction de molécules hydrophiles greffées sur une surface

$F$	Energie libre d'une chaîne de polymère
$F_{electro}$	Energie libre d'une chaîne associée aux interactions électrostatiques
$F_{ent}$	Energie élastique d'une chaîne de polymère
$F_{int}$	Energie d'interaction entre les unités de répétition
$H$	Hystérèse de l'angle de contact
IP	Indice de polymolécularité
$k$	Constante de Boltzmann
$K_a$	Constante de dissociation d'un acide
$k_{act}$	Constante de vitesse d'activation de l'ATRP
$k_{deact}$	Constante de vitesse de désactivation de l'ATRP
$K_{eq}$	Constante d'équilibre de l'ATRP
$k_i$	Constante de vitesse d'amorçage de l'ATRP
$k_p$	Constante de vitesse de propagation
$k_t$	Constante de vitesse de terminaison
$l_B$	Longueur de Bjerrum
$L$	Hauteur à l'équilibre d'une brosse de polymère
$L_c$	Longueur d'étirement maximale d'une chaîne
$M_n$	Masse molaire moyenne en nombre d'un polymère
$M_p$	Masse molaire moyenne en poids d'un polymère
$N$	Nombre d'unités de répétition d'une chaîne polymérique
$N_A$	Nombre d'Avogadro
$pH$	Potentiel hydrogène
$pK_a$	Constante de dissociation aide
$P_{tot}$	Pression totale dans la chambre plasma
$R$	Rayon d'une pelote
$R_F$	Rayon de Flory
$R_g$	Rayon de giration
$R_p$	Vitesse de polymérisation

$s$	Distance de séparation entre deux points d'ancrage
$T$	Température
TA	Température ambiante
$V(r)$	Potentiel d'interaction entre deux unités de répétition séparés d'une distance $r$

### Produits chimiques

CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Dichlorométhane
DMF	N,N'-Diméthylformamide
PAA	Acide polyacrylique
PMAA	Acide poly(méthacrylique)
PMDETA	N,N,N',N',N''-pentaméthyl-diéthylènetriamine
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
PS	Polystyrène
P <i>t</i> BA	Poly(acrylate de <i>tert</i> -butyle)
P <i>t</i> BMA- <i>b</i> -PGMAS	Poly(méthacrylate de <i>tert</i> -butyle)- <i>b</i> -poly(méthacrylate de glycidyle de sulfonate de sodium)
<i>t</i> BA	Acrylate de <i>tert</i> -butyle
THF	Tétrahydrofurane
TFA	Acide trifluoroacétique

### Polymérisation

ATRP	Atom transfer radical polymerization Polymérisation radicalaire par transfert d'atome
NMP	Nitroxide-mediated polymerization
RAFT	Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization
SI-ATRP	Surface-initiated atom transfer polymerization



**Techniques de caractérisation**

AFM	Microscopie à force atomique
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
IRRAS	Spectroscopie infra-rouge de réflexion-absorption
MALDI-TOF	Désorption-ionisation laser assistée par matrice à temps de vol
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SIMS	Spectroscopie de masse d'ions secondaires
SFA	Appareil de mesure de forces de surface
XPS	Spectroscopie de photoélectron <i>X</i>

*A mon mari, à ma famille et à ceux qui m'ont encouragée.*

## Avant-propos

Le corps de cette thèse est composé de deux articles publiés et d'un article soumis. Ces articles ont été rédigés par l'auteure sous la supervision du Pr. Suzanne Giasson et en co-supervision du Pr. Will Skene. Les expériences ainsi que les traitements de données ont été en majorité réalisées par l'auteure. La stagiaire Marion François a effectué une partie des expériences sur le contrôle de l'amorceur sur le mica.

Les trois articles mentionnés sont :

Chapitre 4 : **Lego, B.**, W.G. Skene, and S. Giasson, "Unprecedented Covalently Attached ATRP Initiator onto OH-Functionalized Mica Surfaces." *Langmuir*, **2008**, 24, 379-382.

Chapitre 5 : **Lego, B.**, M. François, W.G. Skene, and S. Giasson, "Polymer Brush Covalently Attached to OH-Functionalized Mica Surface via Surface-Initiated ATRP: Control of Grafting Density and Polymer Chain Length." *Langmuir*, **2009**, 25, 5313-5321.

Chapitre 6 : **Lego, B.**, W.G. Skene, and S. Giasson, "Swelling Study of Responsive Polyelectrolyte Brushes grafted from mica substrates: Effect of pH, Salt and Grafting Density.", *Macromolecules*, **2010**, ma902588j.

## Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de thèse, Suzanne Giasson, et mon co-directeur de thèse, Will Skene, pour m'avoir accueillie dans leurs laboratoires et pour m'avoir accordé leur confiance dans la réalisation de ce nouveau projet de recherche. Grâce à eux, j'ai pu découvrir et apprécier le potentiel que représente la chimie de surface.

Ensuite, je voudrais remercier tous les membres de leurs groupes avec qui j'ai travaillé pendant ces années de recherche. J'ai apprécié leur soutien, leur complicité, leur aide et leurs discussions scientifiques qui m'ont permis d'avancer dans la réalisation de ce projet. Je tiens donc à remercier : Alexandre Bourque, Andréanne Bolduc, Benoît Liberelle, Franck Petriat, Kathy Vuillaume, Marie Bourgeaux, Mohan Sabesan, Olga Borozenko, Sergio Perez, Stéphane Dufresne et Xavier Banquy. Je remercie Marion François pour sa contribution fortement apprécié à ce projet.

Je désire également remercier les membres du personnel de l'Université de Montréal qui m'ont gentiment formé et transmis leur savoir sur les différents appareils que j'ai pu utiliser. Merci donc à Patricia Moraille pour l'AFM, à Jacquie Sanchez pour l'ellipsométrie, à Alexandra Furtos pour le MALDI-TOF et à Julie Boivin pour la SEC. Merci à Pierre Ménard-Tremblay et Sylvain Essiembre pour avoir répondu à mes questions diverses. Merci à Suzie Poulin de Polytechnique pour m'avoir initiée aux techniques d'XPS et de TOF-SIMS. Je remercie également Martin Lambert, de l'atelier mécanique, pour avoir confectionné la cellule liquide AFM et Cédric Ginart pour avoir créé deux beaux réacteurs en verre.

J'aimerais exprimer ma gratitude aux Pr. Robert E. Prud'homme et Julian Zhu pour m'avoir permis d'utiliser les instruments scientifiques de leur laboratoire. Je tiens aussi à remercier le Pr. Christian Pellerin et Damien Mauran pour leur aide quant à la réalisation des études par IR.

Je remercie toutes les personnes qui ont pris le temps de lire cette thèse et d'apporter leur contribution à son amélioration. Merci à Béatrice Garcia, Carole Frascini, Emilie Ducharme et Eric Charrault.

Je remercie les membres du jury qui ont évalué mon travail et apporté leurs corrections.

Je me dois de remercier l'Université de Montréal pour m'avoir octroyé une bourse de fin d'études pour la rédaction de cette thèse.

Finalement, merci à ma famille et mes amis qui m'ont soutenue pendant toutes ces années et qui ont cru en moi. Merci à mon mari pour m'avoir épaulée tout au long de ce processus et pour son amour.

# Chapitre 1

## Introduction

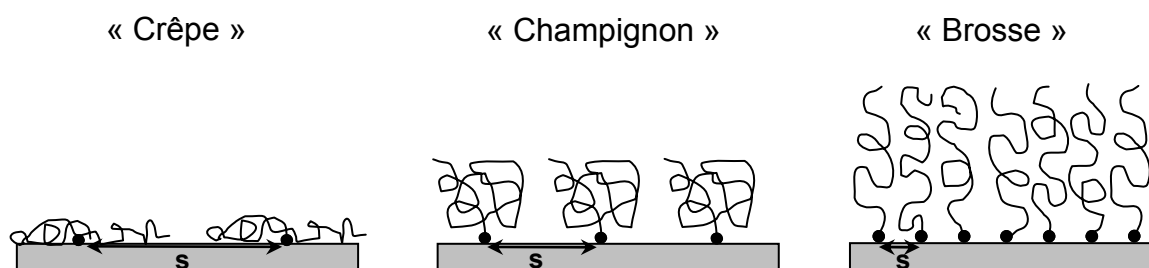
### 1.1 Introduction générale

La plupart des matériaux que nous utilisons sont très souvent recouverts d'un revêtement jouant le simple rôle de couche protectrice ou décoratrice, comme dans le cas des peintures et vernis. Les polymères greffés à la surface d'un matériau connaissent actuellement un grand essor car, suivant leur nature chimique, ils ont la capacité de modifier les propriétés de surface en réponse à des stimuli environnementaux (e.g. qualité du solvant, température, lumière) ouvrant ainsi la voie vers de nouvelles surfaces intelligentes (*stimuli-responsive surfaces*).<sup>1-5</sup> Les propriétés de surface qui peuvent être ainsi modifiées sont par exemple, l'adhésion, la mouillabilité, la lubrification et la friction, si bien que leur utilisation est envisagée dans des domaines aussi divers que la microélectronique, les matériaux composites, les biomatériaux et la microfluidique.<sup>2, 6, 7</sup> Citons comme exemples d'applications potentielles les surfaces antisalissures (contre l'adsorption de protéines),<sup>8, 9</sup> les surfaces autolubrifiantes,<sup>10, 11</sup> et les membranes sensibles au pH.<sup>12, 13</sup>

Un film mince de polymères peut être déposé sur une surface soit par greffage physique, soit par greffage chimique. Le principe du greffage physique repose sur l'adsorption du polymère formant ainsi un ou plusieurs liens physiques non-covalents entre la surface et la chaîne polymère. Le greffage chimique, à l'inverse, implique la formation d'un lien covalent entre la surface et la chaîne polymère. Parmi les méthodes de greffage

chimique, la méthode de « greffage à partir de » est largement utilisée.<sup>14-16</sup> Elle consiste à polymériser le monomère *in-situ* directement depuis la surface du matériau. L'utilisation d'une polymérisation vivante et contrôlée permet d'obtenir des polymères greffés ayant les propriétés désirées, en termes de masse molaire, de polymolécularité et de nature chimique.<sup>17</sup>

Les polymères greffés sur une surface par une seule de leurs extrémités sont communément appelés brosses. Cependant cette définition n'est pas rigoureuse dans le sens original du terme. Le terme « brosse », défini selon de Gennes, s'applique lorsque les chaînes, immergées dans un bon solvant, se trouvent en conformation étirée perpendiculairement au plan de surface.<sup>18</sup> De par leur point d'ancrage unique sur la surface, les polymères greffés peuvent adopter différentes conformations (crêpe, champignon, brosse) en fonction des propriétés intrinsèques du polymère et de la couche greffée (e.g. nature chimique, masse molaire, épaisseur, densité de greffage) et des conditions environnementales (e.g. solvant, pH, force ionique, température) (Figure 1.1). Dans le cas des polymères neutres greffés, la conformation brosse est réservée pour des densités de greffage élevées, c'est-à-dire lorsque la distance entre deux points d'ancrage est plus petite que la taille du polymère gonflé en solution.<sup>18, 19</sup> Dans le cas des polymères chargés, la conformation brosse peut être obtenue à des densités de greffage plus faibles à cause des interactions électrostatiques répulsives entre les chaînes qui favorisent leur étirement.<sup>20, 21</sup> Un des intérêts de l'utilisation des brosses chargées comparativement aux brosses neutres est que leur conformation peut varier en réponse à des changements de pH et/ou de force ionique.<sup>22, 23</sup>



**Figure 1.1.** Conformations possibles que peut adopter une chaîne de polymère greffée par une seule extrémité sur une surface.

Chaque type de conformation possède des propriétés de surface qui lui sont spécifiques. Par exemple, la conformation brosse présente la propriété unique d'autophobicité, où les chaînes de polymère en conformation étirée ne seront pas mouillées par les chaînes libres du même polymère.<sup>24-26</sup> La relation entre conformation et propriétés se reflète également dans les performances physiques d'un revêtement. Une étude comparative a démontré que des polyélectrolytes en conformation brosse offraient de meilleures propriétés de lubrification que des brosses neutres plus flexibles ou des polymères physisorbés en conformation train-boucle-queue<sup>27</sup> (i.e. conformation constituée de plusieurs points de contact avec le substrat).<sup>11</sup> Dans le domaine des surfaces bioactives, plusieurs études ont montré que la conformation brosse défavorise l'adhésion de cellules ou de protéines comparativement aux conformations champignon ou crêpe.<sup>28, 29</sup> L'utilisation de brosses de poly(éthylène glycol) (PEG) pour la préparation de surfaces anti-salissures en est un bon exemple.<sup>30, 31</sup>



## 1.2 Contexte du projet

Comme nous avons vu précédemment, les propriétés de surface d'un matériau peuvent être modifiées par le greffage chimique ou physique de chaînes polymères. La nature chimique du polymère, la masse molaire, la polydispersité des chaînes, la densité de greffage ainsi que les conditions environnementales (e.g. qualité du solvant, pH, force ionique, température, lumière) peuvent altérer la conformation du système et donc les propriétés de surface.<sup>18-21</sup> Parmi les paramètres cités, la densité de greffage est probablement celui ayant la plus grande influence sur la conformation des chaînes greffées car il définit l'aire par chaîne disponible à la surface. Plus le nombre de chaînes greffées augmente, plus l'aire par chaîne disponible à la surface diminue si bien que les chaînes vont tendre vers une conformation de plus en plus étirée.

L'appareil de mesure de forces de surface (SFA) constitue une technique de choix pour étudier le comportement et les propriétés de surface des polymères greffés.<sup>11, 32-34</sup> Cette technique permet de mesurer précisément les forces d'interaction qui agissent entre deux surfaces et d'en déduire la distance qui les sépare. Cette technique utilise un interféromètre basé sur les franges d'égale ordre chromatique (FECO) pour une mesure absolue de la distance de séparation. Le substrat de choix est le mica de par les propriétés spécifiques qu'il possède telle que la flexibilité et la transparence, en plus d'être plat à l'échelle atomique. Dans la plupart des études SFA, les films de polymères sont simplement physisorbés sur le substrat, rendant difficile la corrélation entre les propriétés de surface et la conformation des chaînes car la densité de greffage est susceptible de varier en fonction des conditions environnementales et de l'application de forces mécaniques (e.g. compression, cisaillement).<sup>35-38</sup> Dans des conditions de forte compression et cisaillement, les chaînes de polymères peuvent même se détacher du substrat de mica.<sup>11, 39</sup> Afin de

remédier à ces problèmes de désorption, il est nécessaire de greffer chimiquement les chaînes de polymères sur le substrat.

Pour réaliser un tel greffage, il est préalablement nécessaire de modifier la surface de mica par l'introduction de groupements fonctionnels en utilisant, par exemple, la technique d'activation au plasma.<sup>40-42</sup> Des gaz à l'état plasma bombardent le substrat, ce qui crée des sites actifs qui peuvent à leur tour réagir et former un lien covalent avec les groupes d'ancrage des molécules à greffer. Un procédé en présence de gaz argon et de vapeur d'eau a été mis au point dans notre laboratoire dans le but de créer des sites hydroxyles sur le mica qui pourront ensuite réagir avec des composés organosilanes.<sup>42, 43</sup>

### **1.3 Objectifs et structure de la thèse**

Le contexte général de la présente thèse est de corrélérer et de déterminer les facteurs clés permettant de contrôler les propriétés de surface des matériaux obtenus. L'objectif global est d'étudier le changement de conformation de polyélectrolytes chimiquement greffés sur des substrats de mica en fonction de différents paramètres tels que le pH, la force ionique et la densité de greffage. Afin de répondre à cet objectif, le système étudié devra satisfaire les critères suivants:

- 1) il devra être suffisamment robuste pour éviter la désorption des chaînes,
- 2) la conformation des chaînes polymères devra être contrôlée et réversible,
- 3) le système devra être électriquement chargé pour être sensible aux variations de pH et de force ionique.

Le polyélectrolyte choisi est l'acide poly(acrylique) (PAA) qui est obtenu par hydrolyse du poly(acrylate de *tert*-butyle) (PtBA).

Ce manuscrit est constitué de sept chapitres, la présente introduction faisant l'objet du premier chapitre. Le deuxième chapitre est consacré, tout d'abord, à une revue de la littérature des différentes méthodes de préparation des polymères greffés, en particulier la méthode « greffage à partir de » par polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP), puis à la présentation des concepts théoriques liés au comportement des brosses de polymères neutres et chargés. Le troisième chapitre rapporte la méthodologie, l'ensemble des protocoles expérimentaux et décrit les techniques utilisées pour la caractérisation des films greffés. Le quatrième chapitre présente la réaction de greffage de l'amorceur sur le mica, qui a fait l'objet d'un premier article publié. Le cinquième chapitre fait suite au précédent en rapportant le premier exemple d'ATRP initiée depuis un amorceur chimiquement greffé sur une surface de mica pour la synthèse de brosses neutres de PtBA. Ce chapitre expose également la méthode de contrôle de la densité de greffage à partir du taux de recouvrement de l'amorceur sur le mica. Les résultats de ce chapitre sont l'objet d'un deuxième article publié. Le sixième chapitre porte sur l'étude du comportement des brosses de PAA en fonction du pH, de la force ionique et de la densité de greffage et représente un troisième article soumis. Le septième chapitre conclue cette thèse en discutant les résultats importants obtenus et en exposant certaines perspectives sur des travaux futurs.

## 1.4 Références

1. Advincula, R. C., *et al.*, *Polymer Brushes: Synthesis, Characterization, Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., **2004**; p 501.
2. Uhlmann, P., *et al.* *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 732-740.
3. Santer, S., *et al.* *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2359-2362.
4. Comrie, J. E., *et al.* *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 539-546.
5. Minko, S. *J. Macro. Sci. Part C* **2006**, *46*, 397-420.
6. Fulghum, T. M., *et al.* *Macromolecules* **2008**, *41*, 5681-5687.
7. Caster, K. C., Applications of Polymer Brushes and Other Surface-Attached Polymers. In *Polymer Brushes: Synthesis, Characterization, Applications*, Advincula, R. C.; Brittain, W. J.; Caster, K. C.; R uhe, J., Eds. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, **2004**; pp 331-370.
8. Hollmann, O., *et al.* *Langmuir* **2007**, *23*, 1347-1353.
9. Rodriguez Emmenegger, C., *et al.* *Langmuir* **2009**, *25*, 6328-6333.
10. Chen, M., *et al.* *Science* **2009**, *323*, 1698-1701.
11. Raviv, U., *et al.* *Nature* **2003**, *425*, 163-165.
12. Ito, Y., *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2739-2740.
13. Park, Y. S., *et al.* *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2755-2758.
14. Zhao, B., *et al.* *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 677-710.
15. Edmondson, S., *et al.* *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 14-22.
16. Tsujii, Y., *et al.* *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *197*, 1-45.
17. Barbey, R., *et al.* *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1141-1276.
18. de Gennes, P. G. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1069-1075.
19. Alexander, S. *J. Phys. (Paris)* **1977**, *38*, 983-987.
20. Pincus, P. *Macromolecules* **1991**, *24*, 2912-2919.
21. Zhulina, E. B., *et al.* *Macromolecules* **1995**, *28*, 1491-1499.
22. Currie, E. P. K., *et al.* *Langmuir* **2000**, *16*, 8324-8333.

23. Konradi, R., *et al. Macromolecules* **2005**, *38*, 4345-4354.
24. Reiter, G., *et al. Macromolecules* **1996**, *29*, 2150-2157.
25. Reiter, G., *et al. Langmuir* **2000**, *16*, 6351-6357.
26. Epps, T. H., *et al. Langmuir* **2007**, *23*, 3355-3362.
27. Jenkel, E., *et al. Electrochem.* **1951**, *55*, 612-618.
28. Mei, Y., *et al. Langmuir* **2005**, *21*, 12309-12314.
29. Schroen, C., *et al. Langmuir* **1995**, *11*, 3068-3074.
30. Ma, H. W., *et al. Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 640-648.
31. Xu, F. J., *et al. Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 719-761.
32. Israelachvili, J. N., *Intermolecular and Surface Forces*. 2nd ed.; Academic Press, London, **1991**.
33. Liberelle, B., *et al. Langmuir* **2008**, *24*, 1550-1559.
34. Dunlop, I. E., *et al. J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 3947-3956.
35. Li, F., *et al. Langmuir* **2006**, *22*, 4084-4091.
36. Benz, M., *et al. J. Biomed. Mater. Res. Part A* **2004**, *71*, 6-15.
37. Abraham, T., *et al. Langmuir* **2000**, *16*, 4286-4292.
38. O'Shea, S. J., *et al. Langmuir* **1993**, *9*, 1826-1835.
39. Baker, S. M., *et al. Macromolecules* **2000**, *33*, 1120-1122.
40. Parker, J. L., *et al. J. Colloid Interf. Sci.* **1990**, *134*, 449-458.
41. Wood, J., *et al. Langmuir* **1994**, *10*, 2307-2310.
42. Liberelle, B., *et al. Langmuir* **2007**, *23*, 9263-9270.
43. Liberelle, B., *et al. Langmuir* **2008**, *24*, 3280-3288.

# Chapitre 2

## Les polymères greffés aux surfaces

Les polymères représentent un important potentiel pour la nanotechnologie et sont largement utilisés comme revêtement de surface pour ajuster et contrôler les propriétés de surface de divers substrats. Ce chapitre, consacré aux polymères greffés, passe tout d'abord en revue les différentes méthodes de greffage de films polymères en mettant l'emphase sur la méthode « greffage à partir de » combinée à la polymérisation par transfert d'atome (ATRP). Il détaillera ensuite la chimie de surface impliquée dans le greffage de molécules sur des gaufres de silicium et sur du mica activé au plasma. Ce chapitre se termine avec les différentes théories développées pour expliquer le comportement unique des brosses neutres et chargées.

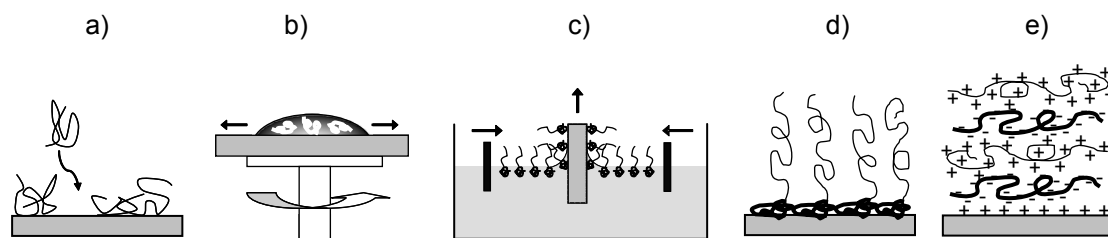
### 2.1 Méthodes de greffage de polymère sur une surface

Il existe deux stratégies pour déposer un film de polymère sur une surface, soit par physisorption, ce qui implique des interactions faibles entre le polymère et la surface, soit par chimisorption, ce qui implique la formation d'un lien covalent entre le polymère et le substrat. La formation du lien covalent peut être réalisée soit par la méthode de « greffage sur » ou la méthode de « greffage à partir de ». La nature du lien par lequel le film polymérique est attaché au substrat influence fortement les propriétés physiques du revêtement, sa stabilité et sa longévité. Il est donc important de sélectionner la méthode de dépôt appropriée en fonction de l'application envisagée. Cette section décrit les différentes voies utilisables pour greffer des chaînes de polymères sur une surface et expose les avantages et limites de chacune de ces méthodes.

### 2.1.1 Greffage par physisorption

Les polymères peuvent s'adsorber spontanément sur une surface à partir d'une solution si les interactions polymère-substrat sont plus favorables que les interactions solvant-substrat. L'adsorption et l'organisation des chaînes à la surface du substrat sont régies par un équilibre thermodynamique qui tient compte d'une réduction d'entropie, due à l'immobilisation de la chaîne sur le substrat, et d'un gain énergétique grâce aux interactions polymère-substrat. Les macromolécules s'adsorbent et interagissent avec le substrat solide par des forces physiques (e.g. forces de Van der Waals, forces hydrophobes, forces électrostatiques, liaisons hydrogène).<sup>1,2</sup>

Différentes techniques ont été développées pour déposer de manière plus ou moins contrôlée un film polymérique sur un substrat (Figure 2.1). La technique d'adsorption la plus simple consiste en l'immersion du substrat dans une solution de polymères ou au dépôt d'une goutte de la solution sur le substrat, le tout suivi de l'évaporation du solvant. Une variante de cette méthode est le dépôt à la tournette où un film mince est formé par l'étalement de la solution sur le substrat qui tourne à vitesse élevée.<sup>3,4</sup> Dans des conditions contrôlées de dépôt, des couches homogènes et d'épaisseurs désirées (de quelques nanomètres et plus) peuvent être obtenues de façon simple et reproductible. Des techniques plus élaborées telles que le dépôt par Langmuir-Blodgett,<sup>5-7</sup> l'adsorption d'un copolymère à blocs dont l'un des blocs est insoluble dans le solvant utilisé,<sup>8-10</sup> et le dépôt couche par couche de polyélectrolytes de charge opposée s'empilant les uns sur les autres par auto-assemblage,<sup>11-13</sup> permettent un meilleur contrôle de l'organisation de la couche déposée ainsi qu'une meilleure précision sur l'épaisseur du film.



**Figure 2.1.** Illustration de différentes techniques de dépôt physique d'un film polymérique sur un substrat solide : a) adsorption à partir d'une solution, b) dépôt à la tournette, c) dépôt Langmuir-Blodgett, d) adsorption d'un copolymère à blocs, e) dépôt couche par couche de polyelectrolytes.

Le greffage par physisorption peut être un phénomène réversible car l'adhérence du film sur le substrat repose sur des interactions faibles.<sup>1</sup> La déformation du film peut être causée par la désorption ou le déplacement des chaînes, par le phénomène de démouillage ou par le phénomène de délamination.<sup>14</sup>

La désorption et le déplacement de molécules sont des phénomènes qui peuvent être rencontrés lors de l'exposition du film à un bon solvant ou lors d'un changement des conditions environnementales (e.g. changement de pH, de force ionique ou de pression exercée sur le film).<sup>15-19</sup> Ces deux phénomènes ont également lieu quand des contaminants (e.g. eau, huile, alcanes, ions métalliques, particules solides) provenant de l'environnement, se déposent sur les surfaces.<sup>20-23</sup> Ces contaminants, en compétition avec les molécules du film lors du greffage, peuvent posséder une bonne affinité avec la surface et ainsi occuper des sites au même titre que les molécules du film. Le revêtement repose ainsi sur une couche de contaminants, ce qui le rend instable et modifie ses propriétés de surface.



Le phénomène de démouillage se traduit par un retrait du film en formant des défauts circulaires observables au microscope.<sup>21, 24, 25</sup> Ce phénomène est parfois observé lorsque des contaminants sont présents sur la surface.<sup>21</sup>

Le phénomène de délaminage correspond à une perte d'adhérence du film au substrat, ce qui conduit au décollement de la couche polymérique. Par exemple, ce phénomène se produit lorsque le film est sujet à un gonflement dû à son environnement sans que le substrat gonfle, comme dans le cas d'un film de PDMS déposé sur une surface d'or et exposé à une solution de méthanol.<sup>26</sup>

Pour éviter la déstabilisation du film déposé et pour augmenter sa longévité, il est possible de former un lien covalent entre le polymère et le substrat. Cette modification de surface par greffage chimique est aussi appelée chimisorption.

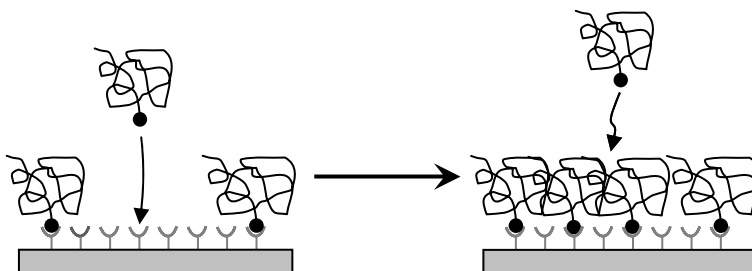
## **2.1.2 Greffage par chimisorption**

Contrairement au phénomène de physisorption, la chimisorption est un processus par lequel une chaîne polymère est greffée de façon covalente sur un substrat. Le film polymérique ainsi greffé est robuste et plus résistant aux conditions chimiques et physiques environnementales. Ce procédé permet de modifier les propriétés de surface d'un substrat de façon stable. Le greffage chimique peut se faire soit par la méthode « greffage sur », soit par la méthode « greffage à partir de ».

### **2.1.2.1 Méthode « greffage sur »**

La méthode « greffage sur » réfère à l'adsorption d'une macromolécule préformée ayant un groupe fonctionnel terminal pouvant réagir, dans les conditions adéquates, avec

les sites réactifs d'une surface pour former une monocouche de polymères greffés de façon covalente à un substrat (Figure 2.2).<sup>27-30</sup>



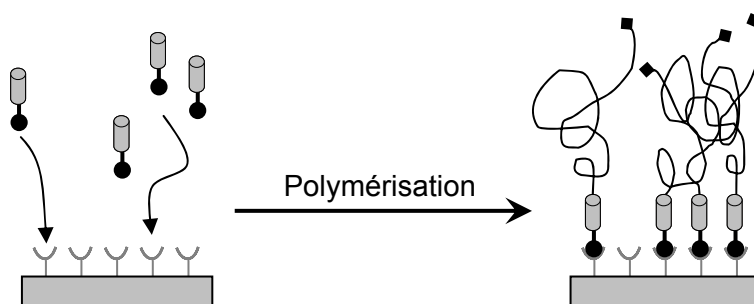
**Figure 2.2.** Représentation schématique de la méthode « greffage sur » : adsorption libre d'une chaîne polymère porteuse d'un groupement terminal fonctionnel suivie de la formation d'une barrière stérique de polymères limitant l'adsorption de nouvelles chaînes.

Les polymères utilisés sont souvent synthétisés par polymérisation vivante afin de contrôler leurs propriétés (e.g. masse molaire, polymolécularité).<sup>24, 31, 32</sup> Les groupes d'ancrage couramment utilisés pour réagir avec les sites d'une surface sont les fonctions hydroxyles,<sup>32, 33</sup> acides carboxyliques,<sup>34, 35</sup> thiols,<sup>36</sup> chlorosilanes ou alcoxysilanes,<sup>37-39</sup> et vinyliques.<sup>40</sup> L'application de cette méthode aux polymères fonctionnels peut être problématique. D'une part, les fonctions portées par la chaîne polymère sont en compétition avec le groupe fonctionnel terminal pour réagir avec les sites disponibles à la surface du substrat.<sup>41</sup> D'autre part, le groupe d'ancrage peut parfois réagir facilement avec les fonctions présentes sur les chaînes de polymère. C'est notamment le cas des groupes chlorosilanes qui réagissent avec les fonctions hydroxyles ou acides carboxyliques par réaction de condensation.<sup>42, 43</sup> Une alternative pour éviter ces réactions indésirables est de modifier chimiquement le polymère après le greffage, comme, par exemple, dans le cas de brosses de polyelectrolytes.<sup>35, 44</sup>

Des couches de seulement quelques nanomètres d'épaisseurs et de densité de greffage modérée de l'ordre de 0,001 à 0,05 chaînes/nm<sup>2</sup> sont obtenables par la méthode « greffage sur ». <sup>45</sup> La limite de la densité de greffage provient à la fois d'effets cinétiques et thermodynamiques. <sup>27</sup> Au début de la réaction d'adsorption, les chaînes diffusent librement vers la surface pour réagir avec les sites actifs. Avec l'avancement de la réaction, les chaînes déjà greffées sur la surface forment une barrière stérique qui limite la diffusion de nouvelles chaînes vers les sites actifs du substrat (Figure 2.2b). De plus, cet encombrement stérique défavorise le greffage de nouvelles chaînes car cela implique une diminution d'entropie due au changement de conformation, de pelote statistique en solution à une conformation étirée à la surface. <sup>46</sup> Des films épais et des densités de greffage élevées ne sont donc pas facile à obtenir par cette méthode.

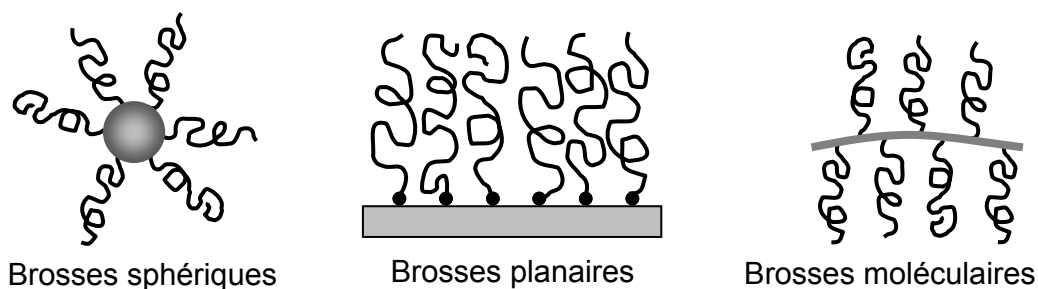
#### **2.1.2.2 Méthode « greffage à partir de »**

Pour contourner les restrictions inhérentes à la méthode « greffage sur », il est possible de synthétiser le polymère directement depuis une surface par la méthode « greffage à partir de ». <sup>28, 47-52</sup> Cette méthode implique, tout d'abord, le greffage chimique d'amorceurs sur un substrat suivi de la réaction de polymérisation *in situ* initiée depuis la surface (Figure 2.3).



**Figure 2.3.** Représentation schématique de la méthode « greffage à partir de » : formation de la couche d’amorceurs suivie de la polymérisation initiée depuis la surface. Dans le cas d’une polymérisation vivante, l’extrémité de la chaîne reste active.

L’amorceur est généralement immobilisé sur le substrat par formation d’une monocouche. Dans ce cas, la molécule d’amorceur est fonctionnalisée à ses deux extrémités avec, d’un côté, un groupe terminal pouvant réagir avec le substrat et, de l’autre, une fonction pouvant initier la polymérisation. La présence du groupe d’ancrage permet d’immobiliser l’amorceur sur des substrats de formes variées et permet ainsi d’obtenir des architectures diverses (Figure 2.4).<sup>53-55</sup> Lorsque les sites d’amorçage sont introduits sur des composés polymères, on parle alors de macroamorceurs.<sup>56-59</sup>



**Figure 2.4.** Exemples d’architectures de polymères greffés.

La méthode « greffage à partir de » a initialement été appliquée à la polymérisation radicalaire conventionnelle,<sup>60-62</sup> et a rapidement été adaptée aux polymérisations vivantes et contrôlées (e.g. NMP,<sup>50</sup> ATRP,<sup>51</sup> RAFT,<sup>49</sup> anionique et cationique<sup>63, 64</sup>). Le principal intérêt de la méthode « greffage à partir de », associée aux polymérisations vivantes, est que les propriétés intrinsèques du polymère greffé (e.g. masse molaire, polymolécularité, composition chimique) peuvent être contrôlées, ce qui permet d'obtenir un film dont les propriétés de surface sont ajustables. De par la croissance des chaînes depuis la surface, une grande variabilité de l'épaisseur du film est possible et des épaisseurs contrôlées d'une centaine de nanomètres sont ainsi accessibles.<sup>65-67</sup> Cependant, le fait de générer le polymère depuis une surface complique la détermination de la masse molaire. Différentes approches, détaillées à la section 2.2.2.4, ont été développées pour caractériser la masse molaire du polymère greffé.

En contrôlant les conditions expérimentales de dépôt de la couche d'amorceur, il est possible de varier la densité de greffage du polymère et d'atteindre des densités de greffage plus élevées ( $\geq 0,05$  chaînes/nm<sup>2</sup>)<sup>52</sup> que dans le cas de la méthode « greffage sur » (0,001 à 0,05 chaînes/nm<sup>2</sup>). Cet aspect de la méthode est abordé à la section 2.2.2.5.

De par ses attraits, le « greffage à partir de » est largement répandu pour synthétiser des brosses de polymères. Combinée à la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP), cette méthode offre un grand potentiel pour la synthèse de films polymériques ayant des propriétés de surface très diversifiées.

## 2.2 Polymérisation Radicalaire par Transfert d'Atome (ATRP)

Parmi les différentes techniques de polymérisation disponibles, l'ATRP (*Atom Transfer Radical Polymerization*) est largement utilisée pour le « greffage à partir de ».<sup>48, 51,</sup>

<sup>52</sup> La technique ATRP s'est avérée être très polyvalente pour synthétiser des polymères et des copolymères bien définis.<sup>68, 69</sup> Elle s'applique à une large gamme de monomères fonctionnels et peut être réalisée aussi bien en masse qu'en solution (e.g. milieu organique ou aqueux) ou dans des systèmes hétérogènes (e.g. suspension, émulsion). De plus, elle est tolérante aux impuretés et requière des conditions expérimentales moins drastiques que d'autres techniques de polymérisation. Cette section expose tout d'abord le principe de l'ATRP pour ensuite mettre l'accent sur l'ATRP appliquée au « greffage à partir de ».

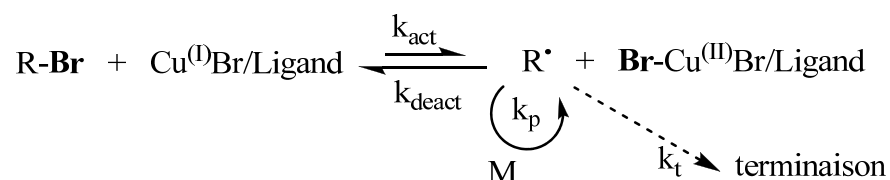
### 2.2.1 Principe de l'ATRP

L'ATRP est une polymérisation radicalaire « vivante » et contrôlée, ce qui sous-entend que la polymérisation a lieu en l'absence de réactions de terminaison et de réactions de transfert. De plus, une fois la réaction terminée, les extrémités des chaînes restent actives et la polymérisation peut reprendre si du monomère est à nouveau ajouté au mélange réactionnel.<sup>68, 70</sup> Une polymérisation contrôlée se caractérise par une croissance linéaire du poids moléculaire en fonction du taux de conversion.<sup>70</sup>

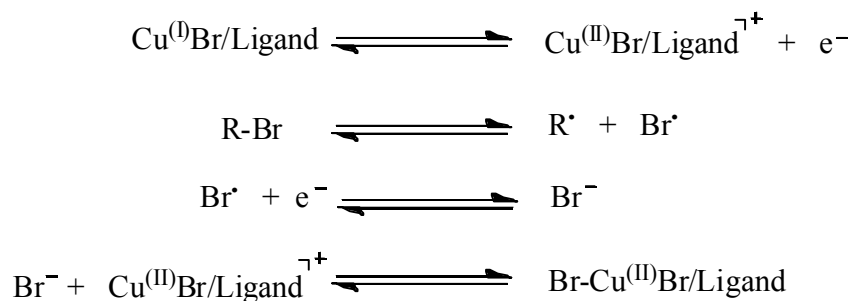
Une polymérisation radicalaire « vivante » et contrôlée est basée sur l'établissement d'un rapide équilibre dynamique entre une très faible quantité d'espèce active et une large quantité d'espèce dormante. Cet équilibre dynamique comprend une étape d'activation et une étape de désactivation. Dans le cas de l'ATRP, l'espèce active est un radical,  $R^\bullet$ , et l'espèce dormante est un halogénure d'alkyle (e.g. R-Br). Le radical  $R^\bullet$  est généré par une réaction rédox réversible catalysée par un complexe de métal de transition (e.g.  $Cu^{(I)}Br/Ligand$ ) qui subit une oxydation mettant en jeu un électron avec l'ajout concomitant d'un atome d'halogène venant de l'espèce dormante R-Br.<sup>68</sup> Ce processus a lieu selon les constantes de vitesse d'activation,  $k_{act}$ , et de désactivation,  $k_{deact}$  (Figure 2.5). Les chaînes polymères croissent par l'ajout de monomères  $M$  sur le radical intermédiaire, avec une

constante de vitesse de propagation,  $k_p$ . Dans le cas d'une ATRP contrôlée, un faible pourcentage ( $\sim 5\%$ ) des chaînes actives se terminent par recombinaison ou dismutation, selon une constante de terminaison  $k_t$ . Ce phénomène de terminaison des chaînes a principalement lieu en début de polymérisation afin de générer une quantité suffisante d'espèce désactivante, un complexe de métal oxydé (e.g.  $\text{Cu}^{\text{(II)}}\text{Br}_2/\text{Ligand}$ ). Cette espèce sert à réduire le temps de vie des radicaux en croissance afin de garder une concentration faible et stable ( $10^{-7} - 10^{-9} \text{ M}$ ) et d'ainsi minimiser les réactions de terminaison. En somme, un bon contrôle de l'ATRP sera garanti par un amorçage rapide et quantitatif des chaînes, une étape rapide de désactivation et une faible contribution des réactions de terminaison. Le succès de l'ATRP se traduit par la croissance uniforme des chaînes et l'obtention de faibles indices de polymolécularité.

Réaction générale de l'ATRP :



Réactions contribuant au mécanisme de l'ATRP :



**Figure 2.5.** Equilibre réactionnel et processus d'oxydo-réduction de l'ATRP. Dissociation homolytique de l'halogénure d'alkyle et formation de la liaison  $\text{Br-Cu}^{\text{(II)}}$ .

Dans des conditions d'ATRP contrôlée, le nombre de chaînes en croissance est constant et égal à la concentration initiale en amorceur. Il est possible de déterminer la masse molaire théorique ou le degré de polymérisation,  $DP_n$ , à partir des concentrations initiales en amorceur,  $[I]_0$ , et en monomère,  $[M]_0$ , selon l'expression suivante:<sup>68</sup>

$$DP_n = [M]_0 / [I]_0 \times p \quad (2.1)$$

avec  $p$  le taux de conversion. Ainsi, une croissance contrôlée du polymère se traduit par une augmentation linéaire de la masse molaire avec le taux de conversion.<sup>71-75</sup> Des polymères ayant des masses molaires contrôlées comprises entre 1 000 et  $\sim 200\,000$  g/mol peuvent être préparés par ATRP. Simultanément, l'indice de polymolécularité  $IP$  ( $IP = M_p/M_n$ ) diminue avec le taux de conversion (Equation 2.2) et de faibles distributions de masses molaires sont accessible ( $1 < M_p/M_n < 1,5$ ).<sup>68</sup>

$$\frac{M_p}{M_n} = 1 + \left( \frac{[I]_0 k_p}{k_{deact} [X - Cu^{(II)}]} \right) \left( \frac{2}{p} - 1 \right) \quad (2.2)$$

avec  $M_p$  la masse molaire en poids,  $M_n$  la masse molaire en nombre et  $[X-Cu^{(II)}]$  la concentration en espèce désactivante.

En supposant un équilibre rapide et que la contribution des réactions de terminaison est négligeable, la loi cinétique d'une ATRP se traduit par la relation suivante :<sup>68</sup>

$$R_p = k_p \frac{k_{act}}{k_{deact}} [M][I]_0 \times \frac{[Cu^{(I)}]}{[X - Cu^{(II)}]} \quad (2.3)$$

avec  $[M]$  la concentration en monomère au temps  $t$ ,  $[Cu^{(I)}]$  et  $[X-Cu^{(II)}]$  les concentrations des complexes métalliques. La vitesse de polymérisation  $R_p$  dépend de la constante d'équilibre  $K_{eq}$  ( $K_{eq} = k_{act} / k_{deact}$ ) et de la constante  $k_p$  qui sont spécifiques à chaque



monomère. Si  $K_{eq}$  est trop faible, l'ATRP n'aura pas lieu ou sera très lente. Si  $K_{eq}$  est trop élevée, la concentration en radicaux sera très élevée en début de réaction si bien que les réactions de terminaison ne seront plus négligeables. Afin de réguler le système, une concentration suffisante en espèce désactivante devra être atteinte par le biais de la consommation de l'amorceur et de l'espèce active, ce qui résultera en une vitesse de polymérisation plus lente.<sup>76</sup>  $R_p$  dépend aussi de la quantité et de la réactivité du catalyseur métallique utilisé.

Comme toute polymérisation radicalaire, l'ATRP comprend une étape d'amorçage, de propagation et de terminaison. Pour obtenir un bon contrôle lors de l'ATRP, des directives générales sont à considérer pour optimiser chaque étape de la polymérisation. Tout d'abord, il faut que l'étape d'amorçage soit rapide, c'est-à-dire que la constante de vitesse  $k_i$  soit plus élevée ou au moins similaire à la constante de vitesse de propagation  $k_p$ . Si  $k_i \ll k_p$ , les premières chaînes formées seront plus longues que les dernières chaînes formées. Il en résulte que les masses molaires et l'indice de polymolécularité seront plus élevés que les valeurs théoriques. Si l'étape d'amorçage est trop rapide et qu'une quantité importante de radicaux est générée pendant cette étape, des réactions de terminaison entre radicaux auront lieu, ce qui diminuera la concentration effective d'amorceurs et ralentira la polymérisation. Il est donc important de choisir l'amorceur correctement. Un bon amorceur devrait avoir une réactivité semblable à celle de la chaîne en croissance une fois formée. En général, si la structure chimique de l'amorceur est similaire à celle de l'espèce dormante, il est assuré que la vitesse d'amorçage sera comparable à la vitesse de propagation.<sup>68, 70</sup> Ensuite, il est crucial que le radical en croissance soit rapidement désactivé en espèce dormante afin d'obtenir des polymères bien définis ( $k_{deact} > k_{act}$ ). Les constantes d'activation et de désactivation dépendent de la structure chimique du monomère (aussi bien sous forme radicalaire que dormante), de l'atome d'halogène et du complexe de métal de transition. Typiquement, les constantes d'activation  $k_{act}$  sont de l'ordre de  $10^{-1}$  à  $10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  tandis que les constantes de désactivation  $k_{deact}$  valent autour de  $10^6$  à  $10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .<sup>68</sup>

Enfin, il est important de minimiser les réactions de terminaison. Ceci est généralement le cas une fois l'équilibre dynamique d'activation/désactivation établi. Toutefois, l'ajout d'une faible concentration en espèce désactivante (~ 10 mol %) au début de la polymérisation peut réduire la proportion de chaînes qui se terminent et aider à l'établissement d'une concentration faible et stable en radicaux. D'autre part, lorsque la concentration en monomère devient faible, notamment à des taux de conversion élevés, la vitesse de propagation diminue tandis que les réactions de terminaison ont toujours lieu à la même vitesse. Ainsi, il existe un intervalle de concentrations en monomère et de taux de conversion où la polymérisation est contrôlée.

En l'absence de réactions de terminaison et de réactions de transfert, les chaînes sont toujours actives en fin de réaction grâce à l'atome d'halogène présent en bout de chaîne et qui joue le rôle de « bouchon ». Ainsi les chaînes peuvent être ré-initiées et la polymérisation recommence, d'où le caractère vivant de l'ATRP. Cette spécificité permet la synthèse de polymères fonctionnalisés en bout de chaînes et la synthèse de copolymères à blocs. Les monomères couramment polymérisés par ATRP regroupent les styrènes, les (méth)acrylates, les (méth)acrylamides, les diènes et l'acrylonitrile.<sup>68</sup> Ces monomères possèdent des substituants qui stabilisent le radical en croissance.

### 2.2.2 ATRP initiée depuis une surface

Grâce à ses nombreux attraits, l'ATRP s'est imposée comme l'une des techniques usuelles de polymérisation pour synthétiser des films de polymères par la méthode « greffage à partir de ».<sup>48, 51, 52</sup> Son utilisation permet de synthétiser des brosses afin de modifier les propriétés de surface (e.g. mouillabilité,<sup>77-79</sup> friction,<sup>80</sup> propriétés électroniques,<sup>81, 82</sup> antialissure<sup>83-85</sup>), de façonner des surfaces structurées,<sup>86-89</sup> ou de créer des matériaux « intelligents » répondant à des stimuli.<sup>90-93</sup> L'ATRP a également permis de

préparer des polymères greffés d'architectures variées (e.g. brosses planaires,<sup>66</sup> nanoparticules de dimensions et de fonctionnalités précises,<sup>94-97</sup> des polymères en étoile,<sup>78, 98, 99</sup> des brosses cylindriques<sup>100, 101</sup>). Elle est reconnue pour être tolérante vis-à-vis d'une large gamme de substrats (e.g. particules de silice et gaufres de silicium,<sup>66, 79, 102</sup> mica et montmorillonite,<sup>57, 80, 103</sup> particules et nanotubes de carbone,<sup>104, 105</sup> cellulose,<sup>106</sup> surfaces métalliques<sup>83, 107-111</sup>). Ces surfaces sont facilement fonctionnalisées par des amorceurs porteurs de divers groupes d'ancrage (e.g. chlorosilyl-, alkoxy-silyl-, allyl-, thiols, ammoniums).<sup>112-115</sup> Ces amorceurs sont généralement synthétisés à partir d'alpha-halogénure d'esters disponibles commercialement.

Lorsque l'amorceur est greffé sur une surface plane, sa faible concentration est insuffisante pour générer suffisamment d'espèces désactivantes, ce qui limite le contrôle sur la cinétique de la polymérisation initiée depuis la surface. Ainsi, le contrôle sur la masse molaire des chaînes greffées est restreint. Ce problème peut être contourné soit par l'ajout d'espèces désactivantes (e.g.  $\text{Cu}^{(II)}\text{Br}_2/\text{Ligand}$ ), soit par l'ajout d'amorceur libre (i.e. amorceur non immobilisé) en début de réaction.

### 2.2.2.1 Addition d'espèces désactivantes

L'ATRP réalisée sans l'ajout d'espèces désactivantes se traduit par une augmentation de l'épaisseur du film en début de réaction, qui plafonne rapidement malgré l'avancement du temps de réaction car les radicaux en croissance ne sont pas désactivés adéquatement et donc subissent des réactions de terminaison.<sup>65, 66, 99, 116</sup> L'addition d'espèces désactivantes, au commencement de la réaction, facilite les réactions d'échange entre le radical et l'espèce dormante et stabilise ainsi la concentration en radicaux. L'ATRP, conduite en présence d'un complexe de  $\text{Cu}^{(II)}$  ajouté en quantité suffisante au système, donne lieu à une croissance linéaire de l'épaisseur du film avec le temps de polymérisation.<sup>65, 66, 99, 116, 117</sup> Ce comportement est typique d'une polymérisation contrôlée

initiée depuis une surface. Un meilleur contrôle de la croissance des chaînes est obtenu avec l'augmentation de la concentration en  $\text{Cu}^{(II)}$  ajouté.<sup>65, 99</sup> Cependant, la vitesse de polymérisation risque d'être ralentie en présence d'une plus grande quantité d'espèces désactivantes.<sup>99</sup> Cette méthode d'ATRP initiée depuis une surface avec l'addition d'espèce désactivante a tendance à donner des films plus épais que l'approche qui consiste à ajouter de l'amorceur libre en solution.<sup>99, 117</sup>

Des réactions de terminaison des radicaux immobilisés peuvent toujours avoir lieu, même en présence d'espèces désactivantes, notamment si la concentration en catalyseur  $\text{Cu}^{(I)}$  est trop élevée.<sup>99, 116, 117</sup> En diminuant la concentration de  $\text{Cu}^{(I)}$ , la concentration en radicaux est réduite, ce qui minimise les réactions de terminaison et permet un meilleur contrôle sur la croissance du film se traduisant par une augmentation progressive de l'épaisseur en fonction du temps de polymérisation. Cependant, la cinétique de polymérisation devient plus lente. Une étude a montré qu'il existe une concentration optimum en catalyseur  $\text{Cu}^{(I)}$  à laquelle correspond une épaisseur maximale du film pour un temps de polymérisation donné.<sup>116</sup>

#### **2.2.2.2 Addition d'amorceur libre en solution**

L'addition d'amorceur libre en solution permet de produire une quantité suffisante d'espèces désactivantes dans le milieu afin d'assurer le processus d'activation/désactivation. L'espèce désactivante est générée par réaction de terminaison des radicaux formés en solution. Le contrôle de l'ATRP initiée à la surface en présence d'amorceur libre se traduit par une croissance linéaire de l'épaisseur du film en fonction du taux de conversion du monomère et de la masse molaire du polymère libre en solution.<sup>99, 109, 112, 118</sup> Le taux de conversion du monomère et la masse molaire du polymère formé en solution sont facilement déterminées par les techniques usuelles telles que la SEC et la RMN. Ainsi, l'épaisseur du film, et donc la masse molaire du polymère greffé, sont

proportionnelles à la masse molaire du polymère formé en solution. Il a été observé que l'épaisseur du film dépendait de la concentration en amorceur libre ajouté au système en début de réaction.<sup>99, 118</sup> Pour une même durée de polymérisation ou un même taux de conversion, plus la concentration en amorceur libre est faible, plus l'épaisseur du film est grande, pour une densité de greffage donnée. La masse molaire du polymère en solution est inversement proportionnelle à la concentration en amorceur libre (Equation 2.1). Elle sera d'autant plus grande que la concentration en amorceur sera faible. D'après la relation de proportionnalité décrite précédemment, l'épaisseur du film se comporte de la même façon que la masse molaire en solution en fonction de la concentration en amorceur libre.

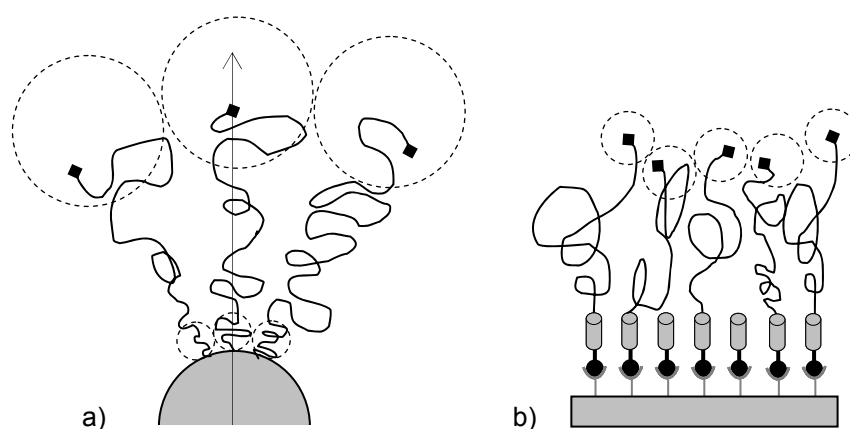
Un autre attrait de cette approche est que le polymère formé en solution peut être utilisé comme référence pour caractériser le polymère greffé.<sup>45, 52, 109, 118-120</sup> En effet, des brosses greffées sur des particules de diamètre de 12 nm à 1,5  $\mu\text{m}$  ont été analysées par SEC et ont montré des masses molaires et des indices de polymolécularité comparables aux polymères synthétisés en solution.<sup>52, 119</sup>

### 2.2.2.3 Aspects cinétiques

Dans le cas de l'ATRP en solution, l'ensemble des espèces est réparti de façon homogène dans le milieu, ce qui permet d'assurer le caractère contrôlé de la polymérisation. Par contre, pour l'ATRP initiée depuis une surface, le système est inhomogène car les chaînes en croissance sont concentrées dans un volume restreint proche de la surface. Le confinement des chaînes, leur encombrement à des densités de greffage élevées, l'accessibilité du monomère, du catalyseur et de l'espèce désactivante auprès des sites actifs pourraient avoir une importante influence sur la croissance des chaînes attachées sur des surfaces. Par exemple, le film croît plus rapidement en l'absence d'agitation mécanique qu'en présence de celle-ci, à cause d'une diffusion inhomogène des espèces au sein du système.<sup>116</sup> On peut donc s'attendre à ce que la vitesse de polymérisation d'un

système greffé soit différente de celle d'un système en solution. Le confinement spatial des chaînes est en premier lieu dicté par la géométrie du substrat, si bien que celle-ci devrait jouer un rôle important sur la cinétique de la polymérisation initiée depuis une surface.

Dans le cas de particules sphériques fortement greffées, la distance entre les bouts de chaînes au début de la réaction de polymérisation est faible à cause de la proximité des chaînes les unes par rapport aux autres (Figure 2.6a). Cependant, avec l'avancement de la réaction, les chaînes grandissent et les bouts de chaînes s'éloignent de la surface. Leur confinement spatial diminue car la distance entre les extrémités des chaînes est influencée par la taille de la particule (Figure 2.6a). Dans ces conditions, les bouts de chaînes peuvent être considérés comme isolés et le système comme homogène. La cinétique de polymérisation depuis une surface convexe devient plus ou moins équivalente à celle d'une polymérisation en solution, comme cela a été démontré pour des particules de diamètres variant entre 7 nm et 1,5  $\mu\text{m}$ .<sup>94, 96, 121</sup> La bonne correspondance entre les masses molaires du polymère greffé et du polymère libre en solution suggère que la taille des particules, et donc la courbure du substrat, influence peu  $M_n$ .



**Figure 2.6.** Confinement spatial a) d'une brosse sphérique et b) d'une brosse plane. La zone de confinement estimée des bouts de chaîne est délimitée par un cercle en pointillé.

Le confinement spatial des chaînes devrait avoir de plus grandes conséquences sur la croissance du polymère dans le cas de surfaces planaires que dans le cas de sphères. Les connaissances portant sur la cinétique de polymérisation à partir de surfaces planes sont limitées. La principale propriété étudiée des brosses planaires est la variation de l'épaisseur du film en fonction de différents paramètres tel que la densité de greffage et les conditions de polymérisation.<sup>67, 99, 112, 116-118, 122</sup> Peu d'études expérimentales rapportent la variation de la masse molaire du polymère greffé sur une surface plane en fonction des paramètres de polymérisation.<sup>107, 115</sup> L'influence de la densité de greffage sur la cinétique de l'ATRP depuis des surfaces de montmorillonite a été étudiée.<sup>115</sup> Les auteurs ont choisi ce type de surface car elle se rapproche des surfaces planes de superficie élevée. Leurs résultats montrent que la cinétique de polymérisation semble être plus rapide avec l'augmentation de la densité de greffage. Les auteurs expliquent ce phénomène par un déplacement de l'équilibre d'activation/désactivation en faveur de l'espèce active à cause d'une concentration inhomogène en catalyseur localement situé près des extrémités de chaînes.

La cinétique de polymérisation à partir de surfaces planes a également été étudiée par simulation et modélisation.<sup>66, 115, 116, 122-124</sup> A défaut de pouvoir accéder expérimentalement aux propriétés ( $M_n$  et  $IP$ ) des chaînes, ces études aident à mieux comprendre comment ces propriétés dépendent du confinement spatial des chaînes (e.g. géométrie du substrat, densité de greffage) mais aussi des caractéristiques de polymérisation. Une étude compare la polymérisation radicalaire contrôlée initiée en solution avec celle initiée depuis une surface plane.<sup>123</sup> Dans un premier temps, il est démontré que, dans les deux cas, la diminution de la durée de vie de l'espèce active favorise une distribution des masses molaires plus étroite. Ceci rejoint les résultats d'une étude expérimentale qui montre un léger élargissement de la polymolécularité avec le déplacement de l'équilibre de l'ATRP vers les espèces actives.<sup>115</sup> Dans un deuxième temps, l'étude par simulation révèle qu'à cause du confinement des chaînes dans la polymérisation depuis une surface, un nombre non négligeable de sites en croissance proches du substrat

subissent rapidement des réactions de terminaison, même pour des faibles taux de conversion. Ceci a pour effet d'augmenter la polymolécularité. Ce phénomène est amplifié avec l'augmentation de la densité de greffage de l'amorceur à la surface.

#### 2.2.2.4 Détermination de la masse molaire du polymère greffé

Un des principaux défis de la méthode « greffage à partir de » est la caractérisation de la masse molaire des chaînes greffées. Lorsque la situation le permet, comme dans le cas de particules fonctionnalisées, le polymère greffé est clivé de la surface du substrat et ensuite directement analysé par SEC.<sup>84, 119, 125</sup> Cependant, dans le cas de surfaces planes, la quantité de polymères produite par la polymérisation initiée depuis la surface est souvent trop faible pour pouvoir être analysée par les techniques conventionnelles (50 nm d'épaisseur équivaut à  $\sim 5 \mu\text{g}$  pour une surface de  $1 \text{ cm}^2$ ). Quelques rares études rapportent la masse molaire et l'indice de polymolécularité déterminés par SEC du polymère greffé sur une surface plane de grande dimension.<sup>107, 126, 127</sup>

Une alternative au clivage du polymère est de mesurer la longueur d'étirement maximal d'une chaîne  $L_c$  par la méthode de mesure de force utilisant la microscopie à force atomique (AFM) et d'en déduire la masse molaire du polymère ainsi que sa polymolécularité.<sup>128-133</sup> Le principe repose sur l'étirement, loin de la surface de greffage, d'une chaîne greffée de polymère adsorbée sur la pointe AFM, suite au contact entre la surface et la pointe. La force d'interaction entre la pointe et le polymère en fonction de la distance de séparation est enregistrée lorsque la pointe AFM s'éloigne de la surface. La force et la distance de rupture auxquelles la chaîne se détache de la pointe sont déterminées à partir de la courbe force-distance et la longueur  $L_c$  est déduite de modèles empiriques.<sup>129, 133, 134</sup> Les masses molaires  $M_n$ ,  $M_p$  et l'indice de polymolécularité peuvent ensuite être calculés à partir de la longueur  $L_c$ .<sup>128, 129, 133</sup>



La fiabilité de cette méthode a été évaluée en comparant la masse molaire mesurée par AFM d'un polymère greffé sur une particule à celle mesurée par SEC de ce même polymère clivé de la surface.<sup>128</sup> Pour des densités de greffage élevées, les masses molaires déterminées par les deux méthodes sont similaires. Par contre, pour des faibles densités de greffage, les masses molaires déterminées par la méthode AFM sont plus faibles que celles obtenues par SEC. Cette différence a été expliquée par la plus grande probabilité de former un point de contact pointe-polymère situé près de l'extrémité de la chaîne dans le cas des densités élevées que dans le cas des faibles densités.<sup>128</sup> Plus le point de contact est loin de l'extrémité de la chaîne, plus la longueur étirée est courte, ce qui sous-estime la longueur réelle de la chaîne. Il est important de mentionner que l'affinité de la pointe avec le polymère est un facteur important dans la détermination de  $L_c$ .<sup>130</sup> Les conditions environnementales, telles que le pH, influencent aussi l'adhésion entre le polymère et la pointe.<sup>131</sup>

#### **2.2.2.5 Contrôle de la densité de greffage**

Les propriétés de surface des matériaux fonctionnalisés dépendent fortement de la conformation des chaînes du polymère greffé. La conformation adoptée par les chaînes est, entre autres, influencée par la densité de greffage. Le principal avantage de la méthode « greffage à partir de » est la possibilité de moduler la densité de greffage des brosses de polymères en variant le taux de recouvrement de surface de l'amorceur. Plusieurs méthodes ont été développées pour contrôler la déposition et le taux de recouvrement de l'amorceur sur des surfaces planes. La méthode probablement la plus utilisée repose sur la formation par auto-adsorption d'une monocouche composée d'amorceurs et de molécules inertes.<sup>67, 83, 105, 107, 135</sup> La proportion relative des deux molécules en solution dicte le taux de recouvrement de l'amorceur à la surface. Cependant, cette méthode peut entraîner un phénomène de séparation de phase de la monocouche où des îlots composés d'amorceurs

sont dispersés dans la phase de molécules inertes.<sup>135</sup> Le dépôt par Langmuir-Blodgett s'est avéré être une alternative pour construire des monocouches auto-assemblées ayant une densité de surface contrôlée.<sup>118, 126, 136</sup> Cette technique implique que l'amorceur utilisé ait un caractère amphiphile afin de pouvoir être déposé à l'interface air/eau. Une méthode pour diminuer le taux de recouvrement d'amorceurs sur la surface est la photo-décomposition aléatoire d'une monocouche dense d'amorceurs.<sup>45</sup> Il existe aussi des méthodes plus spécifiques de contrôle de la densité de greffage comme le dépôt par impression par microcontact qui permet d'obtenir des surfaces structurées,<sup>137, 138</sup> ou la formation de surfaces ayant un gradient de densité de greffage le long du substrat.<sup>139, 140</sup> La méthode développée dans le cadre de cette thèse repose sur l'auto-adsorption d'un amorceur en solution en variant les paramètres expérimentaux de la réaction de greffage (e.g. la concentration de l'amorceur et la durée de greffage).

Pour l'ensemble de ces méthodes et dans des conditions de temps de polymérisation ou de longueur de chaîne similaire, le contrôle de la densité de greffage des chaînes se traduit par une augmentation de l'épaisseur du film mesurée à sec avec l'augmentation du taux de recouvrement de l'amorceur.<sup>45, 67, 107</sup> Cette augmentation d'épaisseur est induite par l'accroissement du confinement des chaînes qui sont forcées de s'étirer à cause de l'augmentation de la densité de greffage à la surface.

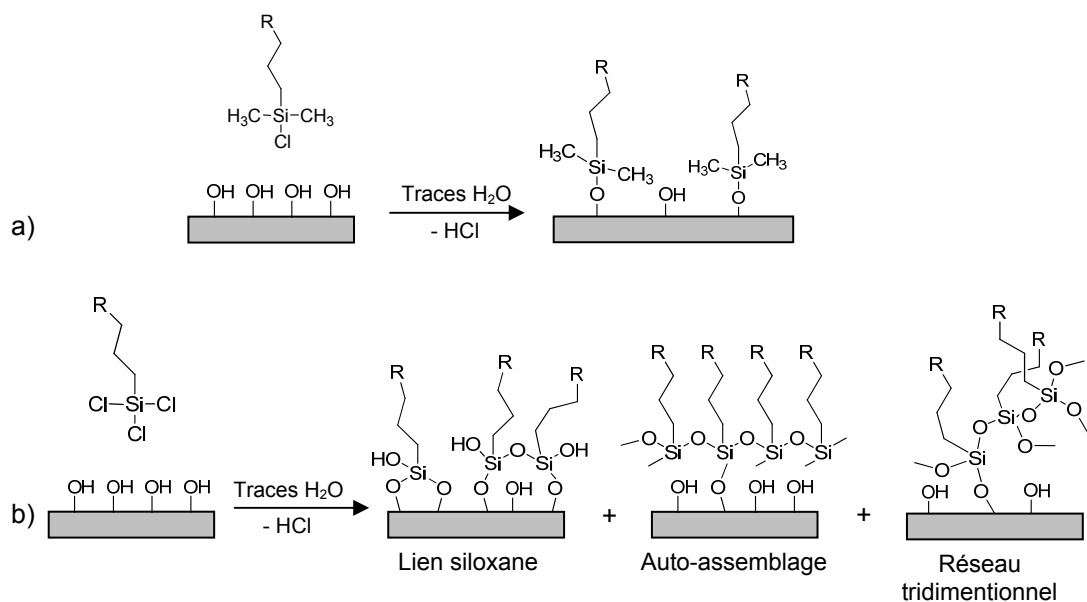
## **2.3 Greffage chimique d'amorceur sur gaufre de silicium et sur mica**

Les gaufres de silicium sont parmi les substrats les plus utilisés pour l'ATRP initiée depuis une surface. La présence naturelle de sites actifs  $-OH$ , stables à température ambiante et à pression atmosphérique, en fait un des substrats de prédilection pour le

greffage chimique d'amorceurs porteurs d'un groupement silyl. A l'inverse, le mica a très peu été utilisé pour la méthode de « greffage à partir de », principalement à cause de son manque de réactivité chimique. Cependant, l'activation au plasma du mica permet de créer des sites hydroxyles réactifs de la même façon que dans le cas des gaufres de silicium. Cette section rapporte la chimie de surface impliquée dans le greffage chimique de molécules sur des surfaces porteuses de groupements hydroxyles et en particulier les gaufres de silicium et le mica activé.

### 2.3.1 Greffage chimique sur des gaufres de silicium

Les gaufres de silicium sont des plaques rigides de silicium recouvertes, à leur surface, d'une couche d'oxyde, communément appelée silice ( $\text{SiO}_2$ ). Cette couche d'oxyde de silicium présente des groupements silanols ( $\text{Si-OH}$ ) dont la densité surfacique est estimée à 5 sites/ $\text{nm}^2$ .<sup>141</sup> Ces sites fonctionnels sont l'objet de réactions de greffage chimique dans le but de modifier les propriétés de surface des gaufres de silicium. Les molécules fonctionnelles usuelles capables de réagir avec les silanols de la surface pour former une liaison siloxane ( $\text{Si-O-Si}$ ) sont les silanols eux-mêmes, les chlorosilanes et les alkoxy-silanes.<sup>142</sup> Les groupes alkoxy-silanes et silanols sont moins réactifs que les chlorosilanes si bien qu'une étape de chauffage au four est nécessaire pour que la réaction de condensation ait lieu, alors que les chlorosilanes réagissent spontanément avec les silanols de la silice (Figure 2.7).<sup>62, 142, 143</sup> Dans le cas des chlorosilanes, la réaction de silanisation est favorisée par la présence de traces d'eau adsorbée sur la surface.<sup>144-147</sup>



**Figure 2.7.** Greffage chimique sur gaufre de silicium : a) réaction de silanisation entre un monochlorosilane et les silanols de la silice : formation du lien siloxane avec la surface, b) réactions de condensation possibles dans le cas des trichlorosilanes : auto-assemblage, formation du lien siloxane avec la surface et réseau tridimensionnel.

La qualité du greffage de la couche dépend fortement du nombre de groupes d'ancrage présents sur le composé silane. Les trichlorosilanes, lorsque hydrolysés en silanols par l'eau adsorbée sur la surface, ont tendance à s'auto-assembler et à auto-polymériser pour former un réseau adsorbé à la surface du substrat (Figure 2.7b).<sup>143, 148</sup> Une étape de chauffage permet de compléter la réaction de greffage en formant des liens siloxanes avec la surface.<sup>144</sup> Par contre, les monochlorosilanes condensent préférentiellement avec les sites silanols de la surface pour former une monocouche sans défaut, d'où leur attrait.<sup>143</sup> L'ajout d'une base azotée (e.g. la triéthylamine ou la pyridine) peut favoriser la réaction de condensation entre le silanol et le chlorosilane en augmentant la polarité du lien O-H et en déplaçant l'équilibre de la réaction suite à la neutralisation du HCl formé.<sup>43</sup> Le greffage d'un groupement chlorosilyl- nécessite certaines précautions

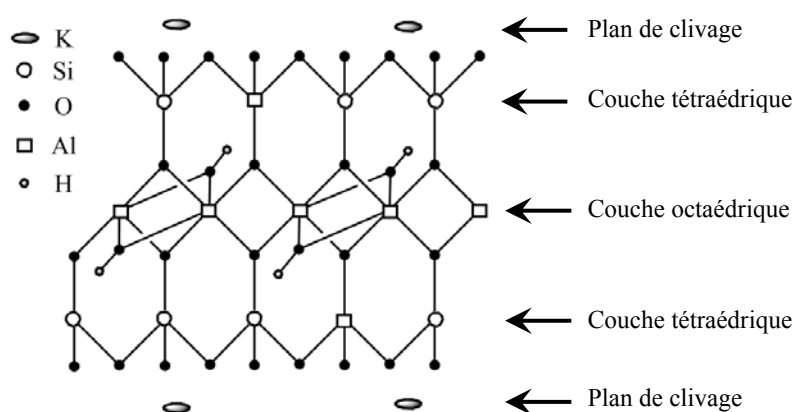
expérimentales, notamment de travailler en milieu anhydre afin d'éviter l'hydrolyse en solution du groupement chlorosilane en silanol, qui est un groupement moins réactif.

### 2.3.2 Greffage chimique sur le mica

La muscovite, communément appelée mica, est un minéral transparent, malléable et dont les plans de clivage ont une très faible rugosité de surface (rms du réseau cristallin = 0,025 nm).<sup>149</sup> Ces propriétés uniques font de ce matériau un substrat plat idéal pour le dépôt et l'imagerie de film de polymères par AFM mais aussi pour les mesures de forces de surface par la technique du SFA.<sup>9, 150, 151</sup>

#### 2.3.2.1 Le mica

Le mica est un phyllosilicate d'aluminium et de potassium de formule générale  $K[Si_3Al]O_{10}Al_2(OH)_2$  (Figure 2.8). Les feuillets sont composés de deux couches tétraédriques de silicium et d'une couche centrale octaédrique d'aluminium hydroxylé (Al-OH). Dans la couche tétraédrique, un atome de silicium sur quatre est substitué par un atome d'aluminium, si bien qu'il existe une charge négative nette ( $3 Si^{4+} + Al^{3+} + 8 O^{2-} \rightarrow Si_3AlO_8^-$ ). Les feuillets sont intercalés par des ions potassium  $K^+$  qui rétablissent l'électroneutralité.



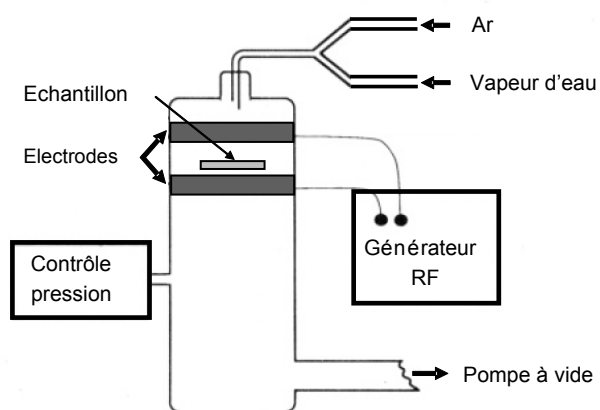
**Figure 2.8.** Représentation schématique de la structure cristalline d'un feuillet de mica.

De par sa structure en feuillet, le mica est facilement clivable et les plans de clivage se situent au niveau des couches des ions  $K^+$ . Lorsqu'immérgés dans l'eau, ces ions se dissocient de la surface, si bien que le mica devient chargé négativement en surface.<sup>152, 153</sup> Ces charges négatives sont mise à contribution pour le greffage de molécules sur le mica via des liens électrostatiques. Par exemple, des amorceurs porteur d'un groupement d'ancrage cationique ont ainsi pu être immobilisés sur le mica.<sup>57, 154-157</sup> Hormis les charges négatives présentes en milieu aqueux, le mica est un matériau chimiquement inerte car très peu de sites réactifs permettant un greffage chimique sont disponibles à sa surface. Cependant, des sites silanols peuvent être créés sur les surfaces de mica par l'exposition du substrat à un plasma d'eau.<sup>158-160</sup>

### 2.3.2.2 Le mica activé par plasma

Des sites réactifs peuvent être générés sur des surfaces chimiquement inertes suite à une activation au plasma. Un plasma est une atmosphère constituée d'un gaz porteur partiellement ionisé, d'espèces neutres, d'ions, de radicaux et d'électrons libres. Une chambre à plasma est composée d'une entrée et d'une sortie de gaz, d'un générateur de

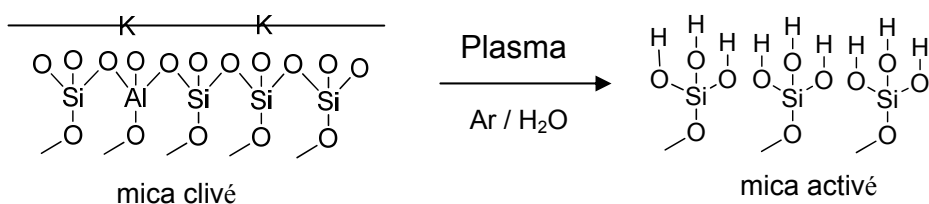
puissance auquel sont reliées deux électrodes placées parallèlement (Figure 2.9). L'échantillon est placé entre deux électrodes où le gaz porteur est introduit. L'application d'un champ électrique de radiofréquence entraîne l'ionisation du gaz et donc la formation du plasma.



**Figure 2.9.** Schéma de la chambre à plasma utilisée pour l'activation du mica.

Différents gaz sont utilisés selon la modification de surface souhaitée. Les gaz inertes, tel que l'hélium ou l'argon, servent à détruire la structure de la surface en cassant les liens covalents qui la composent. La formation de groupements fonctionnels covalents sur la surface est réalisée en présence de gaz tels que l'eau, l'oxygène ou l'ammoniac.<sup>159</sup> Les modifications de surface induites par le traitement au plasma dépendent à la fois de la puissance du générateur et de la pression totale dans la chambre. Il est donc important de contrôler ces deux paramètres afin de créer suffisamment de sites fonctionnels sur la surface sans pour autant détériorer la surface ou induire une rugosité de surface élevée.<sup>39,</sup>

La surface chimiquement inerte du mica peut devenir réactive suite à la création de sites hydroxyles par un traitement au plasma à base d'argon et de vapeur d'eau (Figure 2.10).<sup>39, 158, 163, 164</sup>



**Figure 2.10.** Création de sites hydroxyles sur une surface de mica chimiquement inerte suite à l'exposition à un plasma d'argon et de vapeur d'eau. Les atomes K et Al sont éjectés de la surface par le traitement à l'argon. Seule la couche de la structure cristalline est représentée.

Le traitement à base d'argon provoque la cassure de liens interatomiques (Al-O ou Si-O) et l'éjection de certains atomes de surface, notamment K et Al, ce qui engendre une réorganisation de la surface après traitement.<sup>158, 161, 165</sup> Les atomes de potassium sont facilement arrachés de la surface car ils sont liés par des interactions électrostatiques. Le silicium, quant à lui, a un faible rendement de pulvérisation si bien que la couche résultante après le traitement au plasma est principalement composée d'atomes de silicium.<sup>165</sup> Le traitement au plasma en présence de vapeur d'eau permet de créer les sites silanols sur la surface de mica.<sup>159</sup> La quantité de sites actifs disponibles dépend de la pression de la vapeur d'eau.<sup>158</sup> Ces sites silanols sont considérés comme instables, notamment en présence d'eau.<sup>39, 158, 159</sup> Malgré cette instabilité, le mica activé peut subir les mêmes réactions chimiques de modification de surface que les gaufres de silicium et permettre ainsi le greffage chimique de molécules.<sup>39, 80, 166</sup> Pour ce faire, il est nécessaire de réaliser la réaction en milieu anhydre et immédiatement après l'activation au plasma. Ces couches greffées sur le mica activé peuvent présenter une instabilité suite à une longue exposition en milieu aqueux.<sup>158, 159, 163, 167, 168</sup>



## 2.4 Théorie du comportement des brosses de polymères

Les polymères greffés par une de leurs extrémités peuvent adopter différentes conformations (crêpes, champignon, brosse) suivant leur densité de greffage, leur masse moléculaire et leur degré d'ionisation dans le cas de polymères chargés (polyélectrolytes). La conformation brosse possède des propriétés de surface qui lui sont spécifiques en terme d'autophobicité, de mouillabilité, d'adhésion, de lubrification et de friction.<sup>17, 18, 24, 32, 169-173</sup> Afin de mieux comprendre l'origine de ces propriétés remarquables, de nombreux travaux théoriques et expérimentaux ont porté sur l'étude du comportement des brosses de polymères.<sup>129, 174-187</sup> Cette section détaille les différentes théories développées pour expliquer la conformation brosse de polymères neutres et chargés et leur comportement caractéristique.

### 2.4.1 Les polymères neutres

Un polymère est une macromolécule composée de nombreuses unités de répétition. Une chaîne polymère se caractérise par son nombre d'unités de répétition  $N$  et par la longueur d'une unité de répétition  $a$ . Dû à la présence des nombreuses unités de répétition, une chaîne possède de nombreux degrés de liberté si bien qu'elle peut se replier de différentes manières. De nombreux modèles théoriques ont été développés pour décrire le comportement statique d'une chaîne isolée.<sup>188</sup> Nous présenterons tout d'abord le comportement d'une chaîne polymère isolée en solution à titre de référence pour les différentes tailles que peut avoir une chaîne, suivi du comportement d'une chaîne greffée en conformation brosse.

### 2.4.1.1 Chaîne isolée en solution diluée

Les polymères peuvent adopter différentes conformations spatiales dépendamment des interactions entre les unités de répétition lorsqu'ils sont mis en solution dans un solvant donné à une température donnée. Pour une solution diluée, les interactions inter-chaînes sont négligeables et chaque chaîne est considérée comme une chaîne isolée. Dans le cas des polymères neutres, la chaîne adopte une conformation définie par le terme « pelote statistique ». La taille de la pelote, caractérisée par une sphère de rayon  $R$ , dépend des interactions solvant-unité de répétition et unité de répétition-unité de répétition.

L'approche standard pour prendre en compte les interactions unité de répétition-unité de répétition et unité de répétition-solvant est la théorie de Flory.<sup>2, 188-190</sup> Ces interactions sont mesurées par le paramètre du volume exclu  $\nu$ :<sup>190</sup>

$$\nu = \int (1 - e^{-V(r)/kT}) dr \quad (2.4)$$

avec  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $V(r)$  le potentiel d'interaction effectif moyen entre deux unités de répétition séparées d'une distance  $r$  en présence de solvant. Le potentiel  $V(r)$  regroupe une composante répulsive de cœur dur à très courte distance, une composante attractive due aux interactions de van der Waals, et une composante qui tient compte des interactions entre les unités de répétition et le solvant. Le volume exclu peut être vu comme une zone interdite autour de chaque unité de répétition envers les autres unités de répétition. Dépendamment des interactions unité de répétition-unité de répétition dans le solvant, le volume exclu sera soit positif ( $\nu > 0$ ), soit négatif ( $\nu < 0$ ).

L'approche thermodynamique de champ moyen de Flory<sup>189</sup> sur le comportement spatial d'une chaîne flexible de taille  $R$ , en bon solvant, consiste à estimer l'énergie libre  $F$

de la chaîne à partir de l'énergie d'interaction entre unités de répétition  $F_{int}$  et l'énergie élastique  $F_{ent}$  de la chaîne:

$$F = F_{int} + F_{ent} \quad (2.5)$$

$$\frac{F}{kT} \approx \nu \left( \frac{N}{R^3} \right)^2 R^3 + \frac{R^2}{Na^2} \quad (2.6)$$

Le premier terme, correspondant à l'énergie d'interaction  $F_{int}$ , considère le nombre d'interactions unité de répétition-unité de répétition possible dans un volume  $R^3$  et assigne une énergie proportionnelle au paramètre  $\nu$  pour chacune de ces interactions. Cette contribution tend à faire gonfler la chaîne lorsque  $\nu > 0$ . Le deuxième terme, correspondant à l'énergie élastique ou entropie  $F_{ent}$ , prend en compte le nombre de conformations différentes que peut prendre la chaîne pour une valeur de  $R$  donnée. Ce terme entropique s'oppose à l'étirement de la chaîne qui diminue son degré de liberté. La taille optimale  $R$  de la pelote, appelée couramment le rayon de Flory  $R_F$ , est obtenue en minimisant l'énergie libre de la chaîne et vaut en bon solvant ( $\nu > 0$ ) :

$$R \approx a \left( \frac{\nu}{a^3} \right)^{1/5} N^{3/5} \quad (2.7)$$

Ainsi, la taille d'une pelote gonflée varie selon  $R \sim N^{3/5}$ .

Dans un mauvais solvant ( $\nu < 0$ ), la chaîne se replie sur elle-même pour favoriser les interactions unité de répétition-unité de répétition. On dit que la chaîne collapse. Dans ces conditions, l'énergie libre de la chaîne est dominée par l'énergie d'interaction et s'exprime selon:

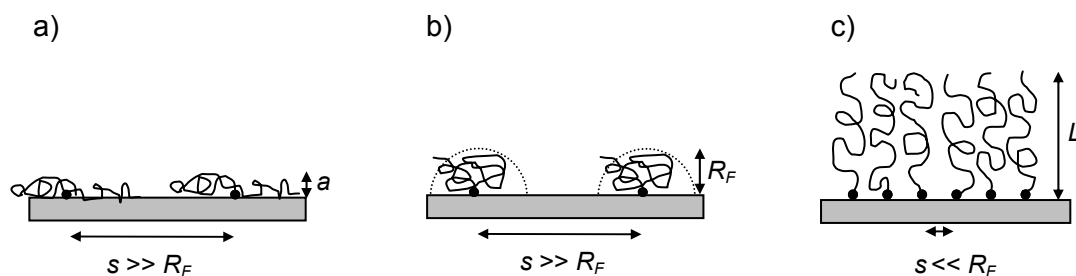
$$\frac{F}{kT} \approx v \left( \frac{N}{R^3} \right)^2 R^3 + v_3 \left( \frac{N}{R^3} \right)^3 R^3 \quad (2.8)$$

avec  $v_3$  le troisième coefficient du viriel. La taille d'une pelote collapsée est obtenue en minimisant l'énergie libre et varie selon  $R \sim N^{1/3}$ .<sup>2</sup>

Pour un solvant de qualité intermédiaire, appelé solvant théta ( $\nu \cong 0$ ), les interactions unité de répétition-unité de répétition et unité de répétition-solvant se compensent si bien que la chaîne se comporte comme une chaîne idéale. La taille d'une pelote non perturbée varie selon  $R \sim N^{1/2}$ .<sup>188</sup>

#### 2.4.1.2 Les brosses de polymères neutres

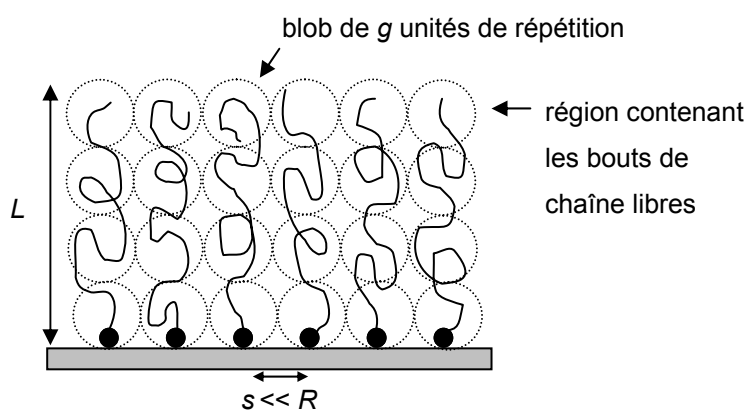
Les chaînes polymères, immergées en bon solvant et attachées à une surface plane par l'une de leurs extrémités, peuvent adopter différentes conformations en fonction de leur densité de greffage.<sup>1</sup> Pour de faibles densités de greffage (i.e. la distance de séparation  $s$  entre les points d'ancrage est supérieure à la taille caractéristique de la chaîne polymère  $R$ ), les chaînes n'interagissent pas les unes avec les autres et chaque chaîne est considérée comme isolée. Deux cas de figure existent suivant l'affinité du polymère pour la surface (Figure 2.11a et b). Dans le cas d'une bonne affinité entre le polymère et la surface, la chaîne s'aplatit sur la surface pour adopter une conformation « crêpe ». La hauteur de la couche polymérique est de l'ordre de la taille d'une unité de répétition  $a$ . Si l'interaction entre le polymère et la surface est répulsive, la chaîne occupe un volume d'une demi-sphère dont le rayon est de l'ordre de  $R_F$ . Ce régime est appelé régime « champignon ».



**Figure 2.11.** Représentation schématique des différentes conformations d'une chaîne greffée : a) crêpe, b) champignon et c) brosse.

Pour des densités de greffage élevées (i.e. la distance  $s$  entre les points d'ancrage est plus petite que  $R$ ), les chaînes ne sont plus considérées comme isolées car les interactions stériques entre elles dominent. Les répulsions stériques forcent les chaînes à s'étirer et à s'éloigner de la surface formant ainsi une conformation « brosse » de hauteur  $L$  (Figure 2.11c).

La théorie des brosses neutres a initialement été développée par Alexander et de Gennes.<sup>174, 176, 191</sup> Dans leurs modèles, les chaînes sont immergées dans un solvant et il est supposé que le polymère n'a pas d'affinité pour la surface. A partir d'arguments de lois d'échelles, Alexander et de Gennes décrivent les chaînes comme une succession de blobs de taille  $b$  contenant chacun  $g$  unités de répétition (Figure 2.12).



**Figure 2.12.** Représentation schématique d'une brosse de polymères neutres selon la description d'Alexander et de de Gennes.

Chaque blob est considéré comme une sphère dure dans lequel la chaîne a un comportement de chaîne isolée. L'ensemble des blobs remplit le volume occupé par la brosse en un empilement compact. Il est également supposé que les chaînes soient étirées de façon homogène et que les bouts de chaîne libres se trouvent dans un même plan situé à l'extrémité de la brosse, parallèle à la surface.

A l'aide de ce modèle et de l'approche thermodynamique de Flory (Equation 2.6)<sup>174, 176, 189</sup> il est possible d'expliquer le comportement d'une brosse en bon solvant en terme d'énergie libre. La déformation subie par les chaînes polymères densément greffées est une balance entre  $F_{int}$  et  $F_{ent}$ . La proximité spatiale des chaînes impose une superposition des segments polymériques, si bien que les contacts entre les unités de répétition et l'énergie d'interaction augmentent. Les chaînes polymériques sont forcées de s'étirer perpendiculairement à la surface où elles sont attachées afin de minimiser leurs interactions unité de répétition-unité de répétition et donc de diminuer  $F_{int}$ . La concentration en unités de répétition dans la couche est constante le long de l'axe d'étirement et l'épaisseur  $L$  de la couche augmente. En contrepartie, les chaînes s'opposent à l'étirement car celui-ci

provoque une perte d'entropie et l'énergie élastique tend à confiner les chaînes vers la surface. L'énergie libre d'une chaîne greffée est donnée par:

$$\frac{F}{kT} \approx \frac{a^3 N^2 \sigma}{L} + \frac{L^2}{Na^2} \quad (2.9)$$

avec  $\sigma$  la densité de greffage ( $\sigma = 1/s^2$ ) et  $L$  la hauteur de la brosse. Le premier terme représente l'énergie d'interaction  $F_{int}$  entre les unités de répétition et le second terme l'énergie élastique  $F_{ent}$  de la chaîne. La relation mutuelle entre  $F_{int}$  et  $F_{ent}$  détermine l'épaisseur d'équilibre de la brosse en bon solvant exprimée par:

$$L \approx a^{5/3} N \sigma^{1/3} \quad (2.10)$$

L'épaisseur d'une brosse neutre augmente linéairement avec le nombre d'unités de répétition contrairement à une chaîne libre en bon solvant ( $R \sim N^{3/5}$ ).  $L$  augmente aussi avec la densité de greffage. Les chaînes seront d'autant plus étirées que la densité de greffage sera élevée.

Le modèle de de Gennes et Alexander suppose que les chaînes de la brosse sont étirées uniformément et que les bouts de chaînes sont concentrés à l'extrémité de la brosse. Cela sous-entend que la fraction volumique des unités de répétition à l'intérieur de la brosse est constante. Il a été montré par des calculs de « champs auto-cohérents » que la fraction volumique des unités de répétition à l'intérieur de la brosse est inhomogène et que les bouts de chaînes se répartissent dans tout le volume de la brosse.<sup>179, 180</sup> Des études expérimentales par réflexion de neutrons ont permis de le mettre en évidence.<sup>192</sup> Cependant, les études de « champs auto-cohérents » confirment que l'épaisseur  $L$  de la brosse varie avec  $\sigma$  et  $N$  (Equation 2.10).

## 2.4.2 Les brosses de polymères chargés

Contrairement aux polymères neutres, les polymères chargés, appelés polyélectrolytes, sont composés d'unités de répétition pouvant s'ioniser dans l'eau. Il existe deux familles distinctes de polyélectrolytes : les polyélectrolytes « forts » et les polyélectrolytes « faibles ». Un polyélectrolyte « fort » se dissocie totalement en solution. Le nombre et la position des charges sur la chaîne sont fixes. Une variation de pH ou de la concentration en sel dans la solution n'affecte pas le nombre de charges ni le degré de dissociation de la chaîne. La charge est associée à un groupe chimique (e.g. poly(styrène)sulfonate). En revanche, un polyélectrolyte faible (e.g. acide poly(acrylique)) possède une constante de dissociation si bien qu'il existe une fraction variable d'unités de répétition chargées qui dépend de l'équilibre d'association-dissociation du groupement ionisable. En solution, un polyélectrolyte faible n'est pas complètement chargé et le degré de dissociation moyen dépend du pH et/ou de la force ionique du milieu.

Les propriétés spécifiques des brosses de polyélectrolytes sont liées à la présence de charges le long du squelette carboné. En plus des interactions unité de répétition-unité de répétition et du changement entropique observé pour les brosses neutres, les interactions électrostatiques jouent un rôle important et même dominant dans la structure et les propriétés des couches de polyélectrolytes. La répulsion mutuelle entre les unités de répétition chargées et les forces électrostatiques entre les chaînes de polyélectrolytes influencent les propriétés physiques de la couche. L'étirement de la chaîne est une balance entre la pression osmotique exercée par les contre-ions et les segments de la chaîne, les interactions coulombiennes entre les unités de répétition chargées et l'énergie élastique de la chaîne. La compréhension du comportement des brosses de polyélectrolyte a fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales.<sup>120, 129, 175, 177, 178, 181-184, 193-208</sup> La théorie des brosses chargées a initialement été développée par Pincus et Zhulina *et coll.*<sup>177, 178</sup> Leurs théories en lois d'échelle décrivent les différents régimes de comportement des



brosses en fonction de la densité de greffage  $\sigma$ , du degré de dissociation  $\alpha$  de la chaîne greffée et de la concentration en sel ajouté  $c_s$ . Le comportement des brosses chargées dépend de la force du polyélectrolyte qui les constitue. Dans cette partie, nous verrons tout d'abord le comportement des brosses de polyélectrolytes forts, appelées « quenched brushes » en anglais, et ensuite celui des brosses de polyélectrolytes faibles, nommées « annealed brushes » en anglais.

#### 2.4.2.1 Les brosses de polyélectrolytes forts

Le modèle de Pincus<sup>177</sup> sur les polyélectrolytes greffés reprend les arguments d'échelle du modèle de de Gennes et assume une distribution homogène des segments des chaînes dans la brosse. Ce modèle suppose une fraction fixe  $f$  d'unités de répétition dissociées et que la charge  $fN$  de la chaîne est neutralisée par un nombre égal de contre-ions localisés à l'intérieur ou à l'extérieur de la brosse. Le modèle de Pincus prend en compte seulement la pression osmotique due aux contre-ions et néglige les répulsions liées au volume exclu des unités de répétition.

*a) sans ajout de sel*

En l'absence de sel, Pincus a démontré l'existence de deux régimes principaux de comportement dominés par les interactions électrostatiques, lesquelles dépendent de la distribution des contre-ions dans le système (Figure 2.13).<sup>177</sup> La largeur de cette distribution peut être caractérisée par la longueur de Gouy-Chapman  $\lambda_{GC}$  :

$$\lambda_{GC} = \frac{1}{2\pi l_B \Sigma} \quad (2.11)$$

avec  $l_B$  la longueur de Bjerrum et  $\Sigma$  la densité surfacique de charge. Ce paramètre  $l_B$  correspond à la distance entre deux ions monovalents pour laquelle l'énergie d'interaction coulombienne est égale à l'énergie d'agitation thermique  $kT$  :

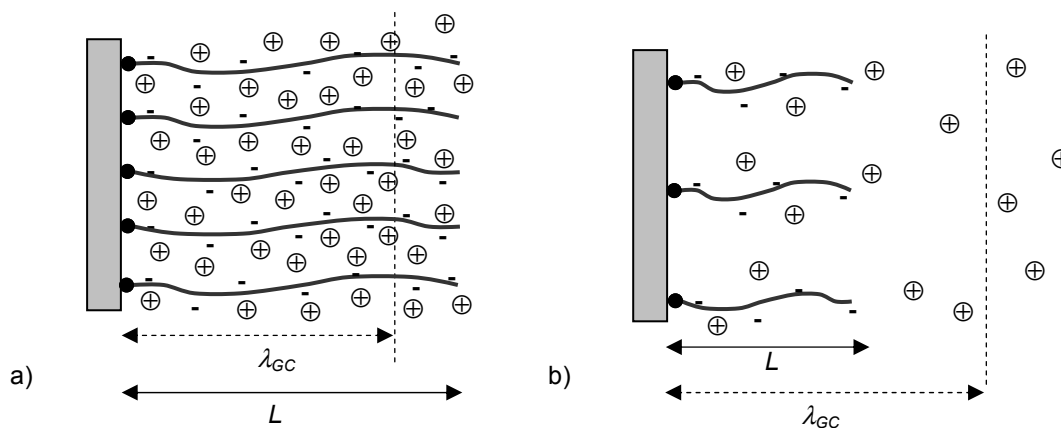
$$l_B = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon kT} \quad (2.12)$$

avec  $\epsilon_0$  la permittivité du vide et  $\epsilon$  la permittivité du solvant. Dans l'eau à température ambiante,  $l_B$  vaut  $\sim 0,7$  nm.

Le premier régime décrit par Pincus correspond au cas où tous les contre-ions sont confinés à l'intérieur de la brosse et compensent les charges des polyélectrolytes (i.e.  $\lambda_{GC} < L$ ). La brosse est considérée localement comme neutre. La hauteur de la brosse est définie par :

$$L_{OsB} \approx aNf^{1/2} \quad (2.13)$$

Ce régime est appelé *régime osmotique* (OsB) car la hauteur est déterminée par une balance entre la pression osmotique des contre-ions et la pression élastique des chaînes (Figure 2.13a). La hauteur de la brosse augmente linéairement avec  $N$  et est indépendante de la densité de greffage, spécificité de ce régime. Ce comportement est caractéristique des brosses denses et fortement chargées et il ne se retrouve pas avec les brosses faiblement chargées et de faibles densités de greffage.<sup>177</sup>



**Figure 2.13.** Les deux régimes principaux de comportement d'une brosse chargée en l'absence de sel décrits selon le modèle de Pincus : a) régime osmotique (OsB) et b) régime de Pincus (PB).

Dans le cas opposé où  $\lambda_{GC} \gg L$ , le nuage des contre-ions s'étend au delà de la zone de la brosse si bien que la pression osmotique des contre-ions devient négligeable par rapport à la répulsion électrostatique non compensée des unités de répétition chargées. Ceci résulte en un régime de brosse chargée, appelé *régime de Pincus* (PB), où la pression élastique et la pression électrostatique sont balancées (Figure 2.13b). La hauteur de la brosse dans ce régime est :

$$L_{PB} \approx a^2 N^3 f^2 l_B \sigma \quad (2.14)$$

La hauteur de la brosse dépend de la densité de greffage et de la longueur des chaînes. Ce régime existe pour des brosses de faibles densités de greffage et/ou de faible densité de charge ( $f \ll 1$ ).<sup>177</sup>

Dans le cas où les interactions stériques entre unités de répétition dominent par rapport aux interactions électrostatiques, la brosse de polyélectrolytes se comporte alors

comme une brosse neutre et la loi d'échelle du modèle d'Alexander et de Gennes s'applique (Equation 2.10). Ce régime est appelé *brosse quasi-neutre* (NB).<sup>195</sup>

*b) avec ajout de sel*

Le comportement d'une brosse de polyélectrolytes forts peut être altéré par la présence de sel ajouté à la solution. Deux cas de figure existent. Si la concentration en sel  $c_s$  est inférieure à la concentration en contre-ions dans la brosse, la présence de sel n'affecte pas le comportement de la brosse et les régimes décrits précédemment en l'absence de sel s'appliquent. Seules les charges à l'extrémité de la brosse sont écrantées.

Si  $c_s$  est supérieure à une concentration seuil, correspondant à la concentration des contre-ions dans la brosse, les ions en solution écrantent les charges des unités de répétition dissociées, ce qui réduit sensiblement les interactions électrostatiques dans la brosse. La hauteur de la brosse devient dépendante de  $c_s$  et de  $\sigma$ .<sup>178</sup>

$$L_{SB} \approx N(af)^{2/3} \sigma^{1/3} c_s^{-1/3} \quad (2.15)$$

Avec l'ajout de sel, la hauteur diminue et la brosse se contracte progressivement. Ce régime est désigné par le terme de *brosse salée* (SB). On note également que  $L$  est proportionnelle à  $\sigma^{1/3}$ , ce qui est caractéristique des brosses neutres (Equation 2.10).

#### 2.4.2.2 Les brosses de polyélectrolytes faibles

Zhulina *et coll.* ont développé un modèle pour décrire le comportement des brosses de polyélectrolytes faibles.<sup>178</sup> Leur modèle est basé sur l'hypothèse de l'électroneutralité de la brosse et sur les arguments d'échelle du modèle de de Gennes. La spécificité des polyélectrolytes faibles (e.g. PAA ou PMAA) est qu'ils possèdent une fraction variable

d'unités de répétition chargées, dont la position des charges est mobile le long de la chaîne et à l'intérieur de la brosse. Le degré de dissociation  $\alpha$  des chaînes de la brosse dépend du pH, de la concentration en sel ajouté  $c_s$  et de la densité de greffage  $\sigma$ . Comme le comportement de la brosse est régi par les interactions électrostatiques entre les unités de répétition, l'épaisseur de la brosse sera une fonction du degré de dissociation.

En solution, l'équilibre entre les unités de répétition chargées  $A^-$  et non chargées  $AH$  est caractérisé par la constante d'équilibre  $K_a$  :

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} \quad (2.16)$$

Le degré de dissociation  $\alpha_s$  d'une chaîne libre en solution dépend du pH selon :

$$\frac{(1 - \alpha_s)}{\alpha_s} = \frac{K_a}{c_{H^+}} \quad \text{avec } \alpha_s = \frac{[A^-]}{[A^-] + [AH]} \quad (2.17)$$

où  $c_{H^+}$  est la concentration des protons en solution.

Comme dans le cas des polyélectrolytes forts, il est possible de distinguer deux régimes principaux de comportement des brosses de polyélectrolytes faibles en fonction de la concentration en sel ajouté. Pour de faibles concentrations en sel, la concentration en protons dans la brosse est supérieure à celle en solution car ils restent confinés à l'intérieur de celle-ci afin d'assurer l'électroneutralité. Dans ce *régime osmotique de brosse faiblement chargée* (AOsB), le degré de dissociation  $\alpha$  est inférieur à celui en solution,  $\alpha_s$ , et est défini par :

$$\alpha \approx \left( \frac{\alpha_s}{(1 - \alpha_s)} a \sigma^{-1} (c_{H^+} + c_s) \right)^{2/3} \quad (2.18)$$

Le degré de dissociation est fonction du pH, de la densité de greffage et de la concentration en sel ajouté dans la solution.<sup>178</sup> Pour un pH donné,  $\alpha$  décroît avec l'augmentation de la densité de greffage. Pour des densités de greffage élevées,  $\alpha$  peut être très faible si bien que la brosse adopte un comportement de brosse neutre. Par contre,  $\alpha$  augmente avec la concentration en sel jusqu'à atteindre la valeur de  $\alpha_s$ , qui correspond à la limite de ce régime. L'addition de sel provoque la substitution des protons à l'intérieur de la brosse par les ions du sel ce qui favorise la dissociation de la brosse. En régime osmotique, la hauteur d'équilibre de la brosse résulte d'un bilan entre la pression osmotique des contre-ions et l'entropie des chaînes et est définie comme suit :<sup>178</sup>

$$L_{OsB} \approx Na^{4/3} \sigma^{-1/3} \left( \frac{\alpha_s}{(1 - \alpha_s)} (c_{H^+} + c_s) \right)^{1/3} \quad (2.19)$$

La hauteur de la brosse diminue avec l'augmentation de la densité de greffage  $\sigma$ , mais par contre augmente avec la concentration en sel ajouté  $c_s$  jusqu'à atteindre un maximum à une concentration seuil,  $c_s^*$ .

Pour des concentrations en sel supérieures à  $c_s^*$ , les protons dissociés de la brosse s'échangent avec les ions de la solution tout en maintenant l'électroneutralité à l'intérieur de la brosse. Le degré de dissociation de la brosse est constant et similaire à celui d'une chaîne libre en solution ( $\alpha \approx \alpha_s$ ). Le comportement d'une brosse salée est retrouvée où l'épaisseur diminue avec l'ajout de sel en solution :

$$L_{SB} \approx N(a\alpha)^{2/3} \sigma^{1/3} c_s^{-1/3} \quad (2.20)$$

Le comportement des brosses de polyélectrolytes faibles en présence de sel décrit par Zhulina *et coll.* a été corroboré qualitativement par des études expérimentales. Des brosses de polyacides faibles de PAA ou de PMAA montrent un comportement non monotone de la hauteur de la brosse en fonction de la concentration en sel correspondant aux régimes AOsB et SB.<sup>120, 129, 181, 183, 197</sup> Initialement, la hauteur de la brosse augmente jusqu'à une hauteur maximale puis diminue avec l'augmentation continue de la concentration en sel. Par contre, pour le régime AOsB, ces études rapportent des lois expérimentales ( $L \propto c_s^{0-0,1}$ ) différentes de celle décrite par la théorie ( $L \propto c_s^{1/3}$ , Equation 2.19) et indique que l'effet du sel sur la hauteur de la brosse est moins important que prédit.<sup>120, 129, 181, 183, 197, 209</sup> Une hypothèse apportée pour expliquer cette divergence est la polymolécularité des chaînes.<sup>197, 209</sup> On peut supposer que des chaînes de masses molaires différentes résulteraient en une distribution de hauteur de chaînes en fonction de la concentration en sel. Ces hauteurs pourraient se compenser les unes par rapport aux autres, minimisant ainsi l'effet du sel sur leur comportement. La tendance moyenne de la hauteur de la brosse en fonction de  $c_s$  serait donc plus faible que prévu.

Des études expérimentales sur le comportement de brosses en fonction de la densité de greffage dans le régime AOsB ont également été menées.<sup>120, 210</sup> Une étude portant sur l'ionisation de brosses de PAA montre que le degré de dissociation diminue avec l'augmentation de la densité de greffage ce qui engendre une augmentation du  $pK_a$  effectif des brosses avec  $\sigma$ .<sup>210</sup> Ceci est en accord avec la théorie (Equation 2.18). Par contre, cette étude montre que la hauteur des brosses augmente avec la densité de greffage. Une autre étude portant sur la variation de la hauteur de brosses de PAA en fonction de  $\sigma$  rapporte une loi expérimentale de  $L \propto \sigma^{1/3}$ .<sup>120</sup> Ces résultats vont à l'encontre de la loi théorique prédite pour le régime osmotique de brosses faiblement chargées,  $L \propto \sigma^{-1/3}$  (Equation 2.19).

## 2.5 Références

1. Flerer, G. J., *et al.*, *Polymers at Interfaces*. First ed.; Chapman & Hall, London, **1993**.
2. Netz, R. R., *et al.* *Phys. Rep.* **2003**, *380*, 1-95.
3. Lawrence, C. J. *Phys. Fluids* **1988**, *31*, 2786-2795.
4. Schubert, D. W. *Polym. Bull.* **1997**, *38*, 177-184.
5. Tsarkova, L., *et al.* *Macromolecules* **2007**, *40*, 2539-2547.
6. Tolstousov, A., *et al.* *Ferroelectrics* **2007**, *354*, 99-105.
7. Roberts, G., *Langmuir-Blodgett Films*. Plenum Press, New York, **1990**.
8. Abraham, T., *et al.* *Macromolecules* **2000**, *33*, 6051-6059.
9. Dai, L. L., *et al.* *J. Polym. Sci. Part B.* **2005**, *43*, 3487-3496.
10. Parsonage, E., *et al.* *Macromolecules* **1991**, *24*, 1987-1995.
11. Decher, G., *et al.* *Thin Solid Films* **1992**, *210*, 831-835.
12. Zhang, H., *et al.* *Macromolecules* **2005**, *38*, 10743-10749.
13. Wu, G., *et al.* *Langmuir* **2009**, *25*, 2949-2955.
14. R uhe, J., Polymer Brushes: On the Way to Tailor-Made Surfaces. In *Polymer Brushes: Synthesis, Characterization, Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.: **2004**; pp 6-10.
15. Luckham, P. F., *et al.* *Macromolecules* **1985**, *18*, 721-728.
16. Shafir, A., *et al.* *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 2355-2362.
17. Zappone, B., *et al.* *Biophys. J.* **2007**, *92*, 1693-1708.
18. Raviv, U., *et al.* *Nature* **2003**, *425*, 163-165.
19. Baker, S. M., *et al.* *Macromolecules* **2000**, *33*, 1120-1122.
20. Giasson, S., *et al.* *Langmuir* **1998**, *14*, 891-898.
21. Muller-Buschbaum, P. *Eur. Phys. J. E* **2003**, *12*, 443-448.
22. Kern, W., *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology: Science, Technology, and Applications*. Noyes Publications, Westwood, New Jersey, U.S.A, **1993**.
23. Israelachvili, J. N., *et al.* *Langmuir* **2004**, *20*, 3616-3622.



24. Reiter, G., *et al. Macromolecules* **1996**, *29*, 2150-2157.
25. Reiter, G., *et al. Eur. Phys. J.* **2009**, *166*, 165-172.
26. Chah, S., *et al. J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19416-19421.
27. Rhe, J., Polymer Brushes: On the Way to Tailor-Made Surfaces. In *Polymer Brushes: Synthesis, Characterization, Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.: **2004**; pp 10-13.
28. Zhao, B., *et al. Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 677-710.
29. Rhe, J. *Adv. Polym. Sci.* **2004**, *165*, 79-150.
30. Currie, E. P. K., *et al. Adv. Colloid Inter. Sci.* **2003**, *100-102*, 205-265.
31. Quirk, R. P., *et al. Macromolecules* **1989**, *22*, 85-90.
32. Mansky, P., *et al. Science* **1997**, *275*, 1458-1460.
33. Auroy, P., *et al. Macromolecules* **1991**, *24*, 2523-2528.
34. Stafford, C. M., *et al. Langmuir* **2001**, *17*, 6547-6552.
35. LeMieux, M. C., *et al. Langmuir* **2004**, *20*, 10046-10054.
36. Koutsos, V., *et al. Macromolecules* **1997**, *30*, 4719-4726.
37. Bridger, K., *et al. Eur. Polym. J.* **1980**, *16*, 1017-1021.
38. Laible, R., *et al. Adv. Colloid Inter. Sci.* **1980**, *13*, 65-99.
39. Liberelle, B., *et al. Langmuir* **2007**, *23*, 9263-9270.
40. Maas, J. H., *et al. Thin Solid Films* **2003**, *426*, 135-139.
41. Naviroj, S., *et al. J. Macromol. Sci. Part B* **1983**, *22*, 291-304.
42. Haller, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 8050-8055.
43. Tripp, C. P., *et al. J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5693-5698.
44. Tran, Y., *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3644-3654.
45. Yamamoto, S., *et al. Macromolecules* **2000**, *33*, 5608-5612.
46. Kopf, A., *et al. Macromolecules* **1996**, *29*, 1433-1441.
47. Advincula, R. C., *et al., Polymer Brushes: Synthesis, Characterization, Applications.* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., **2004**; p 501.
48. Edmondson, S., *et al. Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 14-22.

49. Favier, A., *et al. Macromol. Rapid Comm.* **2006**, *27*, 653-692.
50. Ghannam, L., *et al. Polym. Int.* **2006**, *55*, 1199-1207.
51. Pyun, J., *et al. Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 1043-1059.
52. Tsujii, Y., *et al. Adv. Polym. Sci.* **2006**, *197*, 1-45.
53. Pyun, J., *et al. Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3436-3448.
54. Zhang, M. F., *et al. J. Polym. Sci. Part A* **2005**, *43*, 3461-3481.
55. Minko, S. *J. Macro. Sci. Part C* **2006**, *46*, 397-420.
56. Edmondson, S., *et al. Polym. Int.* **2009**, *58*, 307-316.
57. Chen, M., *et al. ChemPhysChem* **2007**, *8*, 1303-1306.
58. Liu, Y., *et al. Langmuir* **2004**, *20*, 6710-6718.
59. Ito, Y., *et al. J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1619-1623.
60. Prucker, O., *et al. Macromolecules* **1998**, *31*, 592-601.
61. Prucker, O., *et al. Macromolecules* **1998**, *31*, 602-613.
62. Prucker, O., *et al. Langmuir* **1998**, *14*, 6893-6898.
63. Jordan, R., *et al. J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1016-1022.
64. Advincula, R., Polymer brushes by anionic and cationic Surface-Initiated Polymerization (SIP). In *Surface-Initiated Polymerization I*, Springer-Verlag Berlin: Berlin, **2006**; Vol. 197, pp 107-136.
65. Huang, W., *et al. Macromolecules* **2002**, *35*, 1175-1179.
66. Matyjaszewski, K., *et al. Macromolecules* **1999**, *32*, 8716-8724.
67. Bao, Z., *et al. Macromolecules* **2006**, *39*, 5251-5258.
68. Matyjaszewski, K., *et al. Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921-2990.
69. Braunecker, W. A., *et al. Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 93-146.
70. Webster, O. W. *Science* **1991**, *251*, 887-893.
71. Kato, M., *et al. Macromolecules* **1995**, *28*, 1721-1723.
72. Wang, J.-S., *et al. Macromolecules* **1995**, *28*, 7901-7910.
73. Wang, J.-S., *et al. J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614-5615.
74. Percec, V., *et al. Macromolecules* **1995**, *28*, 7970-7972.

75. Davis, K. A., *et al. Macromolecules* **2000**, *33*, 4039-4047.
76. Queffelec, J., *et al. Macromolecules* **2000**, *33*, 8629-8639.
77. Rakhmatullina, E., *et al. Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 1283-1293.
78. Zhao, B., *et al. Macromolecules* **2003**, *36*, 8599-8602.
79. Kong, X., *et al. Macromolecules* **2001**, *34*, 1837-1844.
80. Dunlop, I. E., *et al. J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 3947-3956.
81. Whiting, G. L., *et al. Nano Lett.* **2006**, *6*, 573-578.
82. Farmer, S. C., *et al. Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3920-3926.
83. Ma, H. W., *et al. Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 640-648.
84. Ignatova, M., *et al. Langmuir* **2006**, *22*, 255-262.
85. Feng, W., *et al. Biomaterials* **2006**, *27*, 847-855.
86. Jones, D. M., *et al. Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1256-1259.
87. Farhan, T., *et al. Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 1599-1604.
88. Kaholek, M., *et al. Nano Letters* **2004**, *4*, 373-376.
89. Jonas, A. M., *et al. Macromolecules* **2008**, *41*, 6859-6863.
90. Ayres, N., *et al. Langmuir* **2007**, *23*, 3744-3749.
91. Boyes, S. G., *et al. Surf. Sci.* **2004**, *570*, 1-12.
92. Zhao, B., *et al. Macromolecules* **2000**, *33*, 8813-8820.
93. Sanjuan, S., *et al. Macromolecules* **2008**, *41*, 8721-8728.
94. von Werne, T., *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7497-7505.
95. Pyun, J., *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9445-9446.
96. Ohno, K., *et al. Macromolecules* **2002**, *35*, 8989-8993.
97. Kizhakkedathu, J. N., *et al. Polymer* **2004**, *45*, 7471-7489.
98. Mori, H., *et al. Macromolecules* **2001**, *34*, 6871-6882.
99. Chen, R. X., *et al. J. Polym. Sci. Part A* **2006**, *44*, 1252-1262.
100. Börner, H. G., *et al. Macromolecules* **2001**, *34*, 4375-4383.
101. Sheiko, S. S., *et al. Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 759-785.
102. Yu, W. H., *et al. J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10198-10205.

103. Böttcher, H., *et al. J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1351-1354.
104. Kong, H., *et al. J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1401-1405.
105. Liu, T. Q., *et al. J. Polym. Sci. Part A* **2005**, *43*, 4695-4709.
106. Carlmark, A., *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 900-901.
107. Jones, D. M., *et al. Langmuir* **2002**, *18*, 1265-1269.
108. Shah, R. R., *et al. Macromolecules* **2000**, *33*, 597-605.
109. Chen, R., *et al. Langmuir* **2008**, *24*, 6889-6896.
110. Fan, X. W., *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15843-15847.
111. Park, J. T., *et al. Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 3739-3744.
112. Husseman, M., *et al. Macromolecules* **1999**, *32*, 1424-1431.
113. Wang, Y., *et al. Macromolecules* **2006**, *39*, 5675-5678.
114. Bao, Z., *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9056-9060.
115. Behling, R. E., *et al. Macromolecules* **2009**, *42*, 1867-1872.
116. Kim, J. B., *et al. J. Polym. Sci. Part A* **2003**, *41*, 386-394.
117. Jeyaprakash, J. D., *et al. Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 277-281.
118. Ejaz, M., *et al. Macromolecules* **1998**, *31*, 5934-5936.
119. Li, D. J., *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6248-6256.
120. Wu, T., *et al. Macromolecules* **2007**, *40*, 8756-8764.
121. Ohno, K., *et al. Macromolecules* **2005**, *38*, 2137-2142.
122. Xiao, D., *et al. Macromolecules* **2002**, *35*, 2919-2925.
123. Genzer, J. *Macromolecules* **2006**, *39*, 7157-7169.
124. Liu, H., *et al. Macromolecules* **2009**, *42*, 2863-2872.
125. Mori, H., *et al. Langmuir* **2002**, *18*, 3682-3693.
126. Devaux, C., *et al. Eur. Phys. J. E* **2002**, *7*, 345-352.
127. Kim, J.-B., *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7616-7617.
128. Goodman, D., *et al. Langmuir* **2004**, *20*, 6238-6245.
129. Parnell, A. J., *et al. Polymer* **2009**, *50*, 1005-1014.
130. Sonnenberg, L., *et al. Macromolecules* **2008**, *41*, 3688-3691.

131. Sonnenberg, L., *et al. Macromolecules* **2006**, *39*, 281-288.
132. Yamamoto, S., *et al. Macromolecules* **2000**, *33*, 5602-5607.
133. Yamamoto, S., *et al. Macromolecules* **2000**, *33*, 5995-5998.
134. Ryan, A. J., *et al. Faraday Discuss.* **2005**, *128*, 55-74.
135. Ejaz, M., *et al. Macromolecules* **2002**, *35*, 1412-1418.
136. Ejaz, M., *et al. Macromolecules* **2000**, *33*, 2870-2874.
137. Husemann, M., *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 647-649.
138. Tu, H., *et al. Langmuir* **2004**, *20*, 8313-8320.
139. Mei, Y., *et al. Langmuir* **2005**, *21*, 12309-12314.
140. Wu, T., *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9394-9395.
141. Zhuravlev, L. T. *Langmuir* **1987**, *3*, 316-318.
142. Ulman, A. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533-1554.
143. Tripp, C. P., *et al. Langmuir* **1995**, *11*, 149-155.
144. Angst, D. L., *et al. Langmuir* **1991**, *7*, 2236-2242.
145. Le Grange, J. D., *et al. Langmuir* **1993**, *9*, 1749-1753.
146. Silberzan, P., *et al. Langmuir* **1991**, *7*, 1647-1651.
147. Tripp, C. P., *et al. Langmuir* **1992**, *8*, 1120-1126.
148. Fadeev, A. Y., *et al. Langmuir* **2000**, *16*, 7268-7274.
149. Bragg, W. L., *Atomic Structure of Minerals*. Cornell University Press, Ithaca, New York, **1937**.
150. Israelachvili, J. N., *Intermolecular and Surface Forces*. 2nd ed.; Academic Press, London, **1991**.
151. Li, F., *et al. Langmuir* **2007**, *23*, 12541-12548.
152. Leng, Y., *et al. J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 074711/1-074711/4.
153. Sides, P. J., *et al. Langmuir* **2009**, *25*, 1475-1481.
154. Ghannam, L., *et al. Polymer* **2004**, *45*, 7035-7045.
155. Meier, L. P., *et al. Macromolecules* **1994**, *27*, 1637-1642.
156. Velten, U., *et al. Colloids Surf. A* **1999**, *154*, 87-96.

157. Velten, U., *et al. Macromolecules* **1999**, *32*, 3590-3597.
158. Liberelle, B., *et al. Langmuir* **2008**, *24*, 3280-3288.
159. Parker, J. L., *et al. J. Colloid Interf. Sci.* **1990**, *134*, 449-458.
160. Wood, J., *et al. Langmuir* **1994**, *10*, 2307-2310.
161. Liu, Z. H., *et al. J. Phys. D* **1998**, *31*, 1771-1781.
162. Senden, T. J., *et al. Langmuir* **1992**, *8*, 733-735.
163. Kim, S., *et al. Langmuir* **2002**, *18*, 2125-2129.
164. Okusa, H., *et al. Langmuir* **1994**, *10*, 3577-3581.
165. Parker, J. L., *et al. J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6121-6125.
166. Banquy, X., *et al. J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 12208-12216.
167. Kim, S., *et al. J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3774-3781.
168. Tian, F., *et al. Langmuir* **1999**, *15*, 244-249.
169. Lee, H.-S., *et al. Macromolecules* **2008**.
170. ten Cate, A. T., *et al. Prog. Org. Coat.* **2009**, *64*, 221-224.
171. Hollmann, O., *et al. Langmuir* **2006**, *22*, 3300-3305.
172. Kampf, N., *et al. Macromolecules* **2004**, *37*, 1134-1142.
173. Vyas, M. K., *et al. J. Colloid Interf. Sci.* **2008**, *328*, 58-66.
174. Alexander, S. *J. Phys. (Paris)* **1977**, *38*, 983-987.
175. Biesheuvel, P. M. *J. Colloid Interf. Sci.* **2004**, *275*, 97-106.
176. de Gennes, P. G. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1069-1075.
177. Pincus, P. *Macromolecules* **1991**, *24*, 2912-2919.
178. Zhulina, E. B., *et al. Macromolecules* **1995**, *28*, 1491-1499.
179. Milner, S. T., *et al. Macromolecules* **1988**, *21*, 2610-2619.
180. Skvortsov, A. M., *et al. Polym. Sci. U.S.S.R.* **1988**, *30*, 1706-1715.
181. Biesalski, M., *et al. J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 4988-4994.
182. Biesalski, M., *et al. J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 7029-7037.
183. Currie, E. P. K., *et al. Langmuir* **1999**, *15*, 7116-7118.
184. Konradi, R., *et al. Macromolecules* **2005**, *38*, 4345-4354.

185. Geoghegan, M., *et al. Soft Matter* **2006**, *2*, 1076-1080.
186. Unsworth, L. D., *et al. J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *281*, 112-121.
187. Devaux, C., *et al. Macromolecules* **2005**, *38*, 4296-4300.
188. Teraoka, I., *Polymer Solutions*. John Wiley & Sons, Inc., New York, **2002**.
189. Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, **1953**.
190. Yamakawa, H., *Modern Theory of Polymer Solutions*. Harper and Row, New York, **1971**.
191. de Gennes, P. G. *J. Phys. (Paris)* **1976**, *37*, 1443-1452.
192. Spiliopoulos, N., *et al. Macromolecules* **2009**, *42*, 6209-6214.
193. Biesalski, M., *et al. J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 8807-8814.
194. Biesalski, M., *et al. Macromolecules* **1999**, *32*, 2309-2316.
195. Israels, R., *et al. Macromolecules* **1994**, *27*, 3087-3093.
196. Konradi, R., *et al. Macromolecules* **2005**, *38*, 6140-6151.
197. Zhang, H. N., *et al. Macromolecules* **2005**, *38*, 4855-4860.
198. Liberelle, B., *et al. Langmuir* **2008**, *24*, 1550-1559.
199. Tran, Y., *et al. Macromolecules* **1999**, *32*, 8952-8964.
200. Sanjuan, S., *et al. Langmuir* **2007**, *23*, 5769-5778.
201. Dong, R., *et al. Langmuir* **2009**, *25*, 4774-4779.
202. Dominguez-Espinosa, G., *et al. Polymer* **2008**, *49*, 4802-4807.
203. Israels, R., *et al. Macromolecules* **1994**, *27*, 3249-3261.
204. Pryamitsyn, V. A., *et al. Macromolecules* **1996**, *29*, 8260-8270.
205. Ross, R. S., *et al. Macromolecules* **1992**, *25*, 2177-2183.
206. Witte, K. N., *et al. J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 11076-11084.
207. Zhulina, E. B., *et al. Macromolecules* **2000**, *33*, 4945-4953.
208. Borisov, O. V., *et al. J. Phys. II (Paris)* **1991**, *1*, 521-526.
209. Bendejacq, D., *et al. Eur. Phys. J. E* **2004**, *13*, 3-13.
210. Currie, E. P. K., *et al. Langmuir* **2000**, *16*, 8324-8333.

# Chapitre 3

## Méthodologie et partie expérimentale

La première partie de ce chapitre détaille la méthodologie choisie et le protocole expérimental mis en œuvre pour fonctionnaliser les surfaces de mica. Dans la deuxième partie, les techniques de caractérisation de surface (e.g. angle de contact, AFM et XPS) utilisées dans le cadre de cette thèse sont présentées.

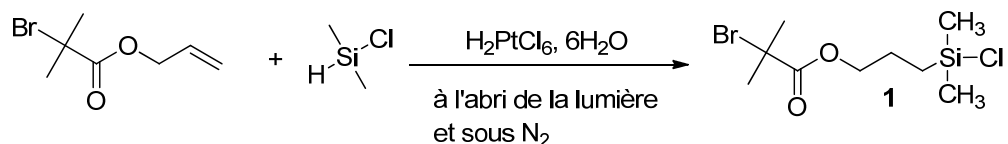
### 3.1 Préparation des films de polymères greffés

La synthèse des films de polymères chargés et greffés sur du mica activé implique trois étapes distinctes détaillées dans cette section : greffage de l'amorceur, polymérisation par transfert d'atome de l'acrylate de *tert*-butyle (*t*BA) initiée depuis une surface de mica et formation de l'acide polyacrylique (PAA) par hydrolyse du poly(acrylate de *tert*-butyle) (*Pt*BA).

#### 3.1.1 Synthèse de l'amorceur 3-(chlorodiméthylsilyl)propyl-2-bromoisobutyrate

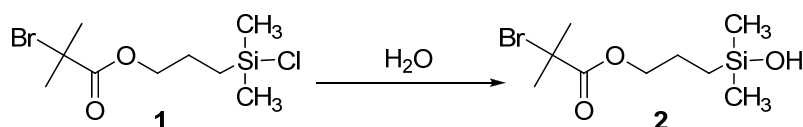
Nous avons choisi de synthétiser un amorceur porteur d'un seul groupement chlorosilane afin d'éviter les réactions de polycondensation qui ont généralement lieu lors du greffage de di- ou trichlorosilanes.<sup>1-3</sup> En effet, les monochlorosilanes sont connus pour réagir uniquement avec les sites hydroxyles du substrat.<sup>2</sup>





L'allyl-2-bromo-2-méthylpropionate (0,3 mL, 1,89 mmol) est mélangé avec le diméthylchlorosilane (2 mL, 18,4 mmol) dans un Schlenk sec et préalablement flambé. L'acide chloroplatinique hexahydraté ( $\sim 6$  mg,  $1,16 \times 10^{-2}$  mmol) est ajouté en quantité catalytique et le mélange réactionnel est agité à température ambiante, sous azote et dans le noir pendant une nuit. Le mélange brut est purifié par distillation sous vide (75-85 °C à 1,6 mm Hg). L'amorceur pur est une huile transparente caractérisable par RMN dans le chloroforme deutéré. Le produit est soit utilisé directement pour la réaction de greffage, soit stocké sous argon dans un dessiccateur. Dans ces conditions, le composé est stable pendant un mois environ.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz- $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4,17$  (t, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ,  $^3J = 6,7$  Hz), 1,94 (s, 6H,  $-\text{BrC}(\text{CH}_3)_2-$ ), 1,81 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ,  $^3J = 6,7$  Hz et 4 Hz), 0,88 (t, 2H,  $-\text{SiCH}_2-$ ,  $^3J = 4$  Hz), 0,44 (s, 6H,  $-\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2-$ ).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz- $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,5$  ( $\text{SiCH}_3$ ), 14,9 ( $\text{SiCH}_2$ ), 22,2 ( $-\text{CH}_2-$ ), 30,8 ( $\text{CH}_3$ ), 55,9 (C), 67,6 ( $-\text{OCH}_2-$ ), 171,6 (CO).

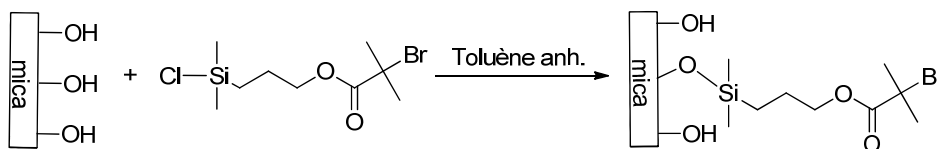


La fonction chlorosilyl- portée par l'amorceur **1** est facilement hydrolysable en silanol en présence de traces d'eau et donne l'amorceur **2**.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz- $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4,13$  (t, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ,  $^3J = 6,9$  Hz), 1,94 (s, 6H,  $-\text{BrC}(\text{CH}_3)_2-$ ), 1,68 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ,  $^3J = 6,9$  Hz et 3,5 Hz), 0,56 (t, 2H,  $-\text{SiCH}_2-$ ,  $^3J = 3,5$  Hz), 0,08 (s, 6H,  $-\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2-$ ).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz- $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0,1$  ( $\text{SiCH}_3$ ), 13,9 ( $\text{SiCH}_2$ ), 22,2 ( $-\text{CH}_2-$ ), 30,6 ( $\text{CH}_3$ ), 55,9 (C), 68,2 ( $-\text{OCH}_2-$ ), 171,5 (CO).

L'amorçeur **1** est synthétisé selon le protocole décrit dans la littérature pour des composés analogues.<sup>4,6</sup> Cette réaction d'hydrosilylation entre l'alcène et le silane donne un composé porteur à la fois d'une fonction ester alpha-halogénure capable d'initier une ATRP et d'un groupement monochlorosilane pouvant se lier à une surface porteuse de groupements -OH. Le spectre RMN du proton du composé **1** montre les groupements méthyles adjacents au brome à 1,94 ppm et ceux adjacents au silicium à 0,44 ppm ainsi que l'absence des protons de la double liaison de l'alcène dans la région de 5 à 6 ppm. La synthèse et la purification de l'amorçeur **1** nécessitent quelques précautions car la fonction chlorosilane est très réactive et est facilement hydrolysée en fonction silanol, beaucoup moins réactive, pour former l'amorçeur **2**. Il est donc nécessaire de travailler en milieu anhydre et sous atmosphère inerte et sèche. La présence de l'amorçeur hydrolysé **2** dans le mélange réactionnel est facilement identifiable par RMN du proton. La présence du groupe hydroxyle modifie l'environnement électronique des protons de la chaîne alkyle et des groupes méthyles portés par le silicium, ce qui entraîne un décalage des déplacements chimiques vers les hautes fréquences. Ainsi, les deux groupes -CH<sub>2</sub>- de la chaîne alkyle à 1,81 ppm et 0,88 ppm et les groupes méthyles sur le silicium à 0,44 ppm de l'amorçeur **1** se situent à 1,68 ppm, 0,56 ppm et 0,08 ppm respectivement pour l'amorçeur **2**.

### 3.1.2 Greffage de l'amorçeur **1** sur gaufre de silicium et mica activé



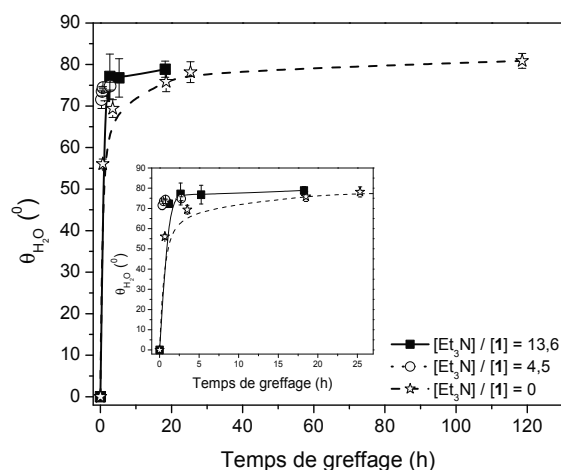
La réaction de greffage a, tout d'abord, été étudiée sur gaufre de silicium à titre de substrat modèle car elle présente naturellement des sites silanols stables en surface. L'influence de certains paramètres, tels que la présence d'une base azotée, la composition du milieu réactionnel et la température, sur la cinétique de greffage a été étudiée à partir des

changements observés dans la valeur de l'angle de contact. Cette étude a permis de choisir les conditions de réaction les plus appropriées pour le greffage de **1** sur le mica.

### 3.1.2.1 Etude de différentes conditions de greffage de l'amorceur sur gaufre de silicium

#### a) Influence de l'ajout d'une base azotée

La réaction de silanisation entre l'amorceur **1** et les fonctions hydroxyles d'une gaufre de silicium peut être facilitée par la présence d'une base azotée dans le milieu.<sup>7</sup> Cette base se lie aux groupes silanols  $\text{-Si-OH}$  de la surface afin de rendre le lien  $\text{Si-O}$  du silanol plus nucléophile pour qu'il puisse ensuite attaquer le chlorosilane en solution et former une liaison siloxane  $\text{-Si-O-Si-}$ . L'évolution de l'angle de contact de la couche d'amorceur en fonction de la durée de greffage a été suivie pour différentes réactions d'immobilisation conduites en présence de différentes quantités de triéthylamine (Figure 3.1). La réaction est réalisée à température ambiante dans le toluène anhydre pour limiter l'hydrolyse de **1**.



**Figure 3.1.** Evolution de l'angle de contact en fonction de la quantité de base ajoutée lors de la réaction de silanisation entre l'amorceur **1** et une gaufre de silicium. La concentration en amorceur est de  $\sim 1 \times 10^{-2}$  M. Les lignes pleine et en pointillée sont un guide pour l'œil.

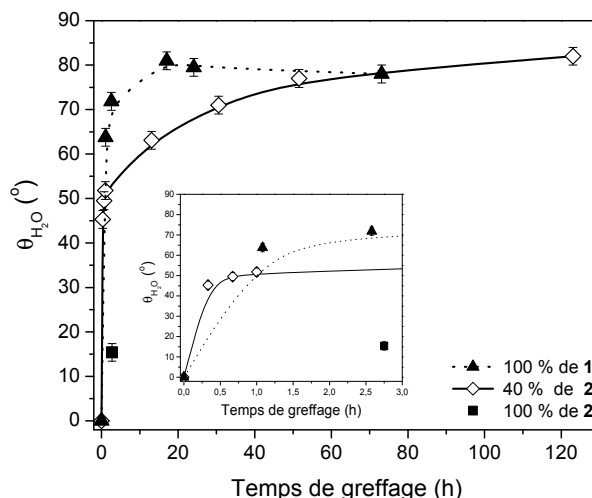
Si la réaction est favorisée en présence de triéthylamine, on s'attend à ce que l'angle de contact augmente plus rapidement pour les réactions réalisées en présence de base. Un angle de contact maximal de  $77^\circ \pm 2$  est obtenu après 2 h 30 de réaction lorsque le greffage a lieu en présence de triéthylamine ( $[\text{Et}_3\text{N}] / [\mathbf{1}] \geq 4,5$ ) alors que pour la même durée de réaction, l'angle de contact est de  $70^\circ \pm 2$  en l'absence de base dans le milieu réactionnel. Aucune différence significative dans la cinétique de greffage n'est observée en fonction du ratio  $[\text{Et}_3\text{N}] / [\mathbf{1}]$ . Au-delà de cette période de 2 h 30, l'angle de contact plafonne à  $77^\circ \pm 2$  signifiant que la réaction conduite en présence de triéthylamine est terminée. En l'absence de triéthylamine, la réaction est terminée lorsque l'angle de contact atteint une valeur de  $76^\circ \pm 2$  après 18 h 30 de réaction. D'après ces résultats, la présence de triéthylamine accélère la cinétique de greffage de l'amorceur sur la gaufre de silicium.

La réaction de silanisation avec un chlorosilane engendre la formation d'une liaison siloxane accompagnée d'un dégagement de HCl. En plus de favoriser la réaction, la présence de triéthylamine permet de neutraliser l'acide formé. Cependant, le sel de triéthylamine ainsi formé est insoluble dans le toluène et un léger dépôt blanchâtre a été observé sur les gaufres de silice. Dans la mesure où la technique de SFA requière des surfaces ultra propres, nous cherchons à minimiser au maximum les sources de contamination des échantillons de mica. Nous avons donc choisi de réaliser toutes les réactions de greffage de l'amorceur **1** sur le mica en l'absence de triéthylamine, au détriment d'une cinétique plus lente.

#### *b) Différence de réactivité entre l'amorceur chlorosilane **1** et l'amorceur silanol **2***

Les composés silanols sont connus pour être moins réactifs que les composés chlorosilanes pour former une liaison siloxane avec les fonctions hydroxyles présentes à la surface de la gaufre de silicium. Une étape de chauffage est souvent nécessaire pour compléter la réaction.<sup>7-9</sup> L'influence de la concentration d'amorceur **2** présent dans le

milieu réactionnel sur le taux de recouvrement de la couche greffée a été étudiée. L'angle de contact a été mesuré en fonction de la durée de greffage pour différents mélanges de **1** et de **2** (Figure 3.2). La concentration totale en amorceur est fixée à  $\sim 2 \times 10^{-2}$  M pour chacune des réactions et le greffage est réalisé à température ambiante.



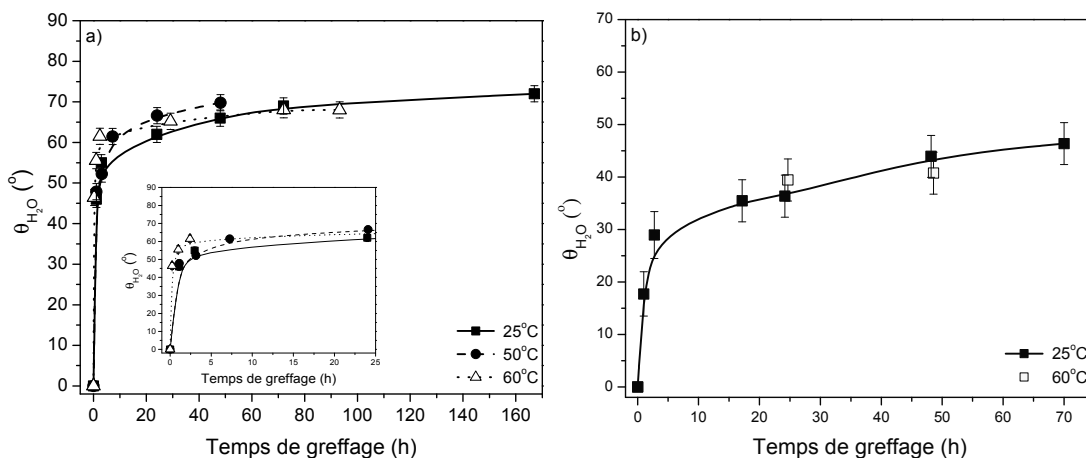
**Figure 3.2.** Influence de la concentration en amorceur **2** sur l'angle de contact lors de la réaction de greffage sur gaufre de silicium. Les concentrations totales sont de l'ordre de  $2 \times 10^{-2}$  M. Les lignes pleine et en pointillée sont un guide pour l'œil.

Après une durée de greffage donnée, l'échantillon est prélevé du milieu réactionnel et rincé abondamment avec du toluène pour éliminer tout l'amorceur qui n'a pas réagi. Après 2 h 30 de réaction, la valeur de l'angle de contact diminue de  $72^\circ$  à  $15^\circ$  avec l'augmentation de la quantité d'amorceur **2** de 0 % à 100 % (Figure 3.2). Ainsi, le faible angle de contact de  $15^\circ$  obtenu pour 100 % de **2** suggère que l'amorceur **2** ne se greffe pas sur la surface. Dans le cas d'un mélange 60/40 de **[1]/[2]**, la valeur de l'angle de contact augmente plus lentement que dans le cas d'une solution de 100 % de **1**. La réaction est complétée après 17 h ( $\theta = 80^\circ \pm 2$ ) pour une solution de 100 % de **1** contre environ 52 h ( $\theta = 77^\circ \pm 2$ ) pour le mélange 60/40 de **[1]/[2]**. On peut supposer que l'amorceur **1** et l'amorceur **2** ont la même probabilité de s'adsorber sur un site actif de la surface. Par contre, due à une différence de

réactivité du chlorosilane et du silanol à température ambiante, l'amorceur **1** forme une liaison siloxane avec le groupe hydroxyle de la surface ce qui n'est pas le cas pour l'amorceur **2**. Lors du lavage de l'échantillon au toluène, l'amorceur **1** reste attaché à la surface alors que l'amorceur **2** est désorbé par le solvant et libère ainsi les sites hydroxyles. L'occupation des sites actifs par l'amorceur **2** diminue la quantité d'amorceurs **1** qui se greffent chimiquement sur la surface. Ainsi, la compétition entre **1** et **2** pour occuper les sites actifs résulte en des valeurs d'angle de contact plus faible pour la réaction avec 60 % de **1** par rapport à celle avec 100 % de **1**. A la lumière de ces résultats, pour obtenir une bonne reproductibilité du greffage, il est important de s'assurer que seul l'amorceur **1** est obtenu suite à la réaction d'hydrosilylation, ce qui est facilement vérifiable par RMN du proton.

*c) Influence de la température sur la réaction de greffage sur gaufre de silicium et sur mica*

L'influence de la température sur la cinétique de greffage de l'amorceur **1** à la fois sur gaufre de silicium et sur mica a été étudiée. On s'attend à ce que la cinétique soit plus rapide avec l'augmentation de la température. L'évolution de l'angle de contact de la couche greffée à une concentration donnée en amorceur ( $\sim 1 \times 10^{-4}$  M) a été enregistrée à différentes températures, 25 °C, 50 °C et 60 °C (Figure 3.3).



**Figure 3.3.** Evolution de l'angle de contact de la couche d'amorceur 1 à une concentration donnée de  $\sim 1 \times 10^{-4}$  M et à différentes températures : a) sur gaufre de silicium, b) sur mica activé à 380 mTorr. Les lignes pleine et en pointillée sont un guide pour l'œil.

Après 1 h de réaction de greffage sur gaufre de silicium, l'angle de contact vaut  $56^\circ \pm 2$  à  $60^\circ \text{C}$  contre  $46^\circ \pm 2$  à  $50^\circ \text{C}$  et  $25^\circ \text{C}$  (Figure 3.3a). La réaction de greffage est terminée après seulement trois heures de réaction à  $60^\circ \text{C}$  car l'angle de contact atteint la valeur seuil de  $65^\circ \pm 2$ . Pour la même durée de réaction, la valeur de l'angle de contact à  $50^\circ \text{C}$  et à  $25^\circ \text{C}$  est de  $52^\circ$  et  $55^\circ$ , respectivement, ce qui signifie que la réaction n'est pas encore complétée. La réaction est terminée après sept heures à  $50^\circ \text{C}$  et après environ 24 h à  $25^\circ \text{C}$ . Ainsi, l'angle de contact augmente plus rapidement à  $60^\circ \text{C}$  qu'à  $50^\circ \text{C}$  et  $25^\circ \text{C}$  ce qui souligne que la cinétique de greffage est plus rapide à des températures élevées. On constate que l'angle de contact maximal plafonne autour de  $65^\circ$  indépendamment de la température de réaction, dans le cas du greffage sur gaufre de silicium (Figure 3.3a). L'accessibilité limitée des groupes silanols suite à l'encombrement stérique à la surface des molécules greffées pourrait expliquer ce résultat. La même observation vaut pour le greffage sur mica où l'angle de contact maximal atteint une valeur de  $38^\circ \pm 2$  à  $25^\circ \text{C}$  et à  $60^\circ \text{C}$  (Figure 3.3b). D'après ces résultats, le taux de recouvrement maximal est

indépendant de la température de greffage. Nous avons choisi d'effectuer la plupart des réactions de greffage à température ambiante.

Grâce aux résultats obtenus et aux observations faites lors de l'étude du greffage sur gaufre de silicium, nous avons décidé de conduire la réaction de greffage sur le mica à température ambiante et en l'absence de triéthylamine. De plus, seulement le distillat résultant de la purification de la réaction d'hydrosilylation composé au minimum de 95 % d'amorceur **1** est utilisé pour la réaction de greffage.

En plus du choix adéquat des conditions de greffage, l'immobilisation de **1** sur le mica nécessite l'ajustement des conditions d'activation au plasma. Pour ce faire, nous nous sommes basés sur une étude réalisée au sein du laboratoire sur l'optimisation des conditions d'activation au plasma.<sup>10, 11</sup>

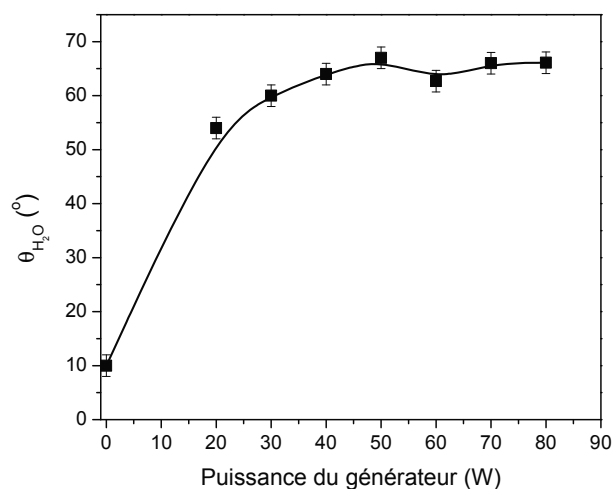
### **3.1.2.2 Optimisation des conditions d'activation au plasma pour le greffage sur le mica**

Dans le cadre de cette thèse, le mica est activé par un plasma d'argon et de vapeur d'eau pour créer des sites hydroxyles qui peuvent réagir avec le groupement chlorosilane de l'amorceur **1**. La quantité de sites hydroxyles formés à la surface du mica dépend de la puissance du générateur, de la durée d'activation et de la pression totale au sein de la chambre d'activation.<sup>10-14</sup> Ces trois paramètres ont été étudiés indépendamment afin de s'assurer que les conditions établies par l'étude de Liberelle *et al.* représentent les meilleures conditions d'activation pour greffer l'amorceur sur le mica.<sup>10, 11</sup>



a) *Puissance du générateur*

La quantité d'amorceurs greffée sur le mica en fonction de la puissance du générateur a été étudiée en mesurant l'angle de contact de la couche greffée pour différentes surfaces de mica activées à des puissances différentes (Figure 3.4). Pour chaque activation, la pression totale dans la chambre est fixée à 380 mTorr et la durée d'activation est de cinq minutes.<sup>11</sup> La durée de greffage de l'amorceur pur (4,5 M) sur le mica est de 28 h et correspond à une durée suffisamment longue pour permettre l'achèvement de la réaction.



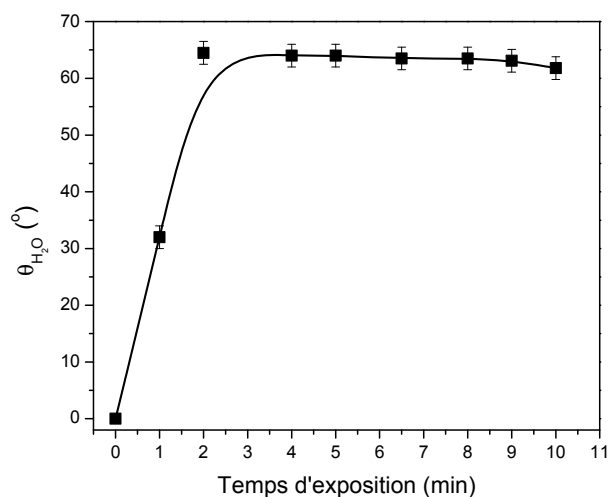
**Figure 3.4.** Evolution de l'angle de contact de la couche d'amorceur greffée sur le mica en fonction de la puissance du générateur appliquée pour l'activation au plasma ([amorceur] = 4,5 M,  $P_{tot}$  = 380 mTorr, durée d'exposition = 5 minutes). La ligne pleine est un guide pour l'œil.

L'angle de contact augmente de 0 à  $65^\circ \pm 2$  lorsque la puissance du générateur augmente de 0 à 40 W. Au-delà d'une puissance de 40 W, l'angle de contact plafonne à une valeur de  $65^\circ \pm 2$ . Ces observations sont en accord avec une étude précédente réalisée au sein du

laboratoire.<sup>11</sup> Une puissance de 40 W a donc été choisie pour activer le mica par plasma pour toutes les études réalisées dans cette thèse.

### b) Durée d'exposition

Le nombre de sites actifs formés sur la surface dépend de la puissance du générateur mais aussi de la durée d'exposition de l'échantillon aux conditions de plasma.<sup>11, 13</sup> Cependant, il s'avère que des durées d'exposition trop longues peuvent endommager la surface.<sup>11</sup> Nous avons étudié l'évolution de l'angle de contact lors du greffage de l'amorceur pour des échantillons de mica exposés au plasma pendant des durées différentes (Figure 3.5). Les conditions de plasma sont une puissance de 40 W et une pression totale de 380 mTorr. La durée de greffage de l'amorceur pur (4,5 M) sur le mica est de 24 h.



**Figure 3.5.** Evolution de l'angle de contact de la couche d'amorceur greffée sur le mica en fonction de la durée d'exposition au plasma ([amorceur] = 4,5 M,  $P_{tot}$  = 380 mTorr, 40 W). La ligne pleine est un guide pour l'œil.

L'angle de contact augmente de 0 à  $65^\circ \pm 2$  entre 0 et 2 minutes. Cette augmentation résulte d'une quantité plus élevée de sites hydroxyles formés sur le mica avec la durée d'exposition. Au-delà de deux minutes d'activation, l'angle de contact plafonne à une

valeur de  $65^\circ \pm 2$  avec des durées d'exposition plus longues. Ainsi, le taux de recouvrement maximal est atteint après deux minutes d'activation. Liberelle *et coll.* ont démontré que des durées d'activation trop longues pouvaient induire une rugosité de surface.<sup>11</sup> D'après leur étude, aucune rugosité de surface n'est induite suite à une activation au plasma de cinq minutes alors que la rugosité de surface augmente pour une durée d'exposition de 20 minutes. Ainsi pour s'assurer que le nombre de sites –OH créés est suffisant pour atteindre un taux de recouvrement maximal, la durée d'exposition est fixée à 5 minutes sans pour autant créer de rugosité de surface.

### c) Pression totale de la chambre

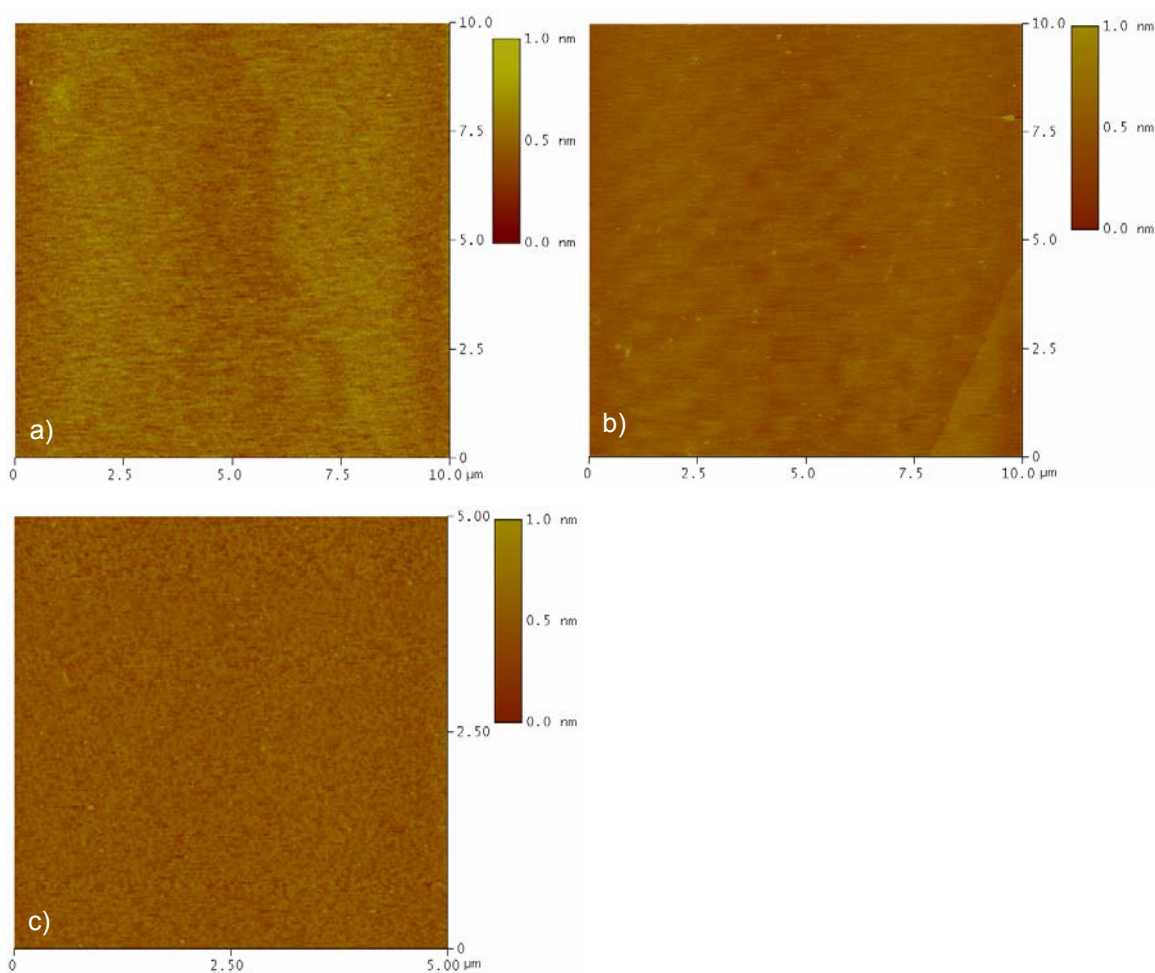
Deux pressions de plasma, 300 mTorr et 380 mTorr, ont été utilisées pour activer le mica par plasma. Ces deux pressions représentent les deux pressions extrêmes pour obtenir une quantité suffisante de groupes –OH en surface du mica sans induire de dommage au substrat.<sup>10</sup> Afin de choisir la pression d'activation adéquate, nous avons comparé la qualité de la couche greffée en termes de taux de recouvrement et de rugosité de la couche entre deux échantillons, l'un activé à 300 mTorr et l'autre à 380 mTorr. Lors de l'activation, la pression partielle de l'argon est gardée constante à 80 mTorr tandis que la pression partielle de la vapeur d'eau est ajustée soit à 220 mTorr ou 300 mTorr. La puissance du plasma est réglée à 40 W et la durée d'exposition à 5 minutes. La durée de greffage de l'amorceur sur le mica est de 20 h. Les taux de recouvrement obtenus pour chacun des échantillons sont rapportés dans le Tableau 3.1.

**Tableau 3.1.** Comparaison du taux de recouvrement d'une couche d'amorceur greffée sur du mica activé à 300 mTorr et à 380 mTorr ([amorceur] =  $8 \times 10^{-3}$  M, 40 W, durée d'exposition = 5 minutes).

$P_{\text{tot}}$ (mTorr)	$\theta_{\text{eau}}$ (°)	$f_1$ (%) <sup>a</sup>
300	$65 \pm 2$	66
380	$64 \pm 2$	64

<sup>a</sup> Le taux de recouvrement  $f_1$  a été calculé selon l'équation 3.3.

Le taux de recouvrement de l'amorçeur est de 66 et 64 % pour une activation à 300 mTorr et à 380 mTorr respectivement. Ce résultat démontre que le taux de recouvrement n'est pas affecté par la pression totale du plasma, ce qui est en accord avec l'étude de Liberelle *et coll.*<sup>10</sup> L'avantage d'utiliser la technique du plasma est de modifier la surface du mica tout en conservant le caractère lisse de ce substrat. Nous avons mesuré la rugosité de la couche d'amorçeur par imagerie AFM pour les deux échantillons précédents (Figure 3.6).

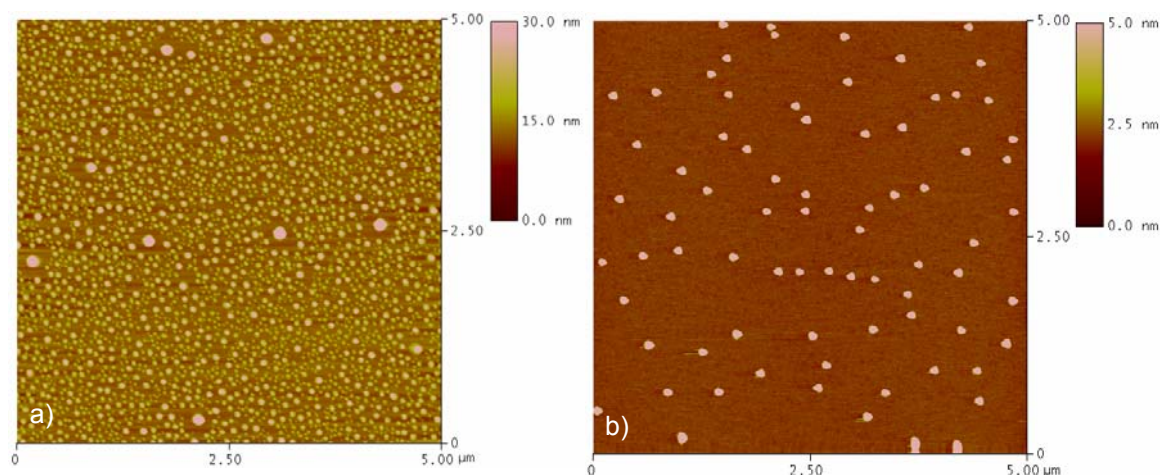


**Figure 3.6.** Photos AFM d'une couche d'amorçeur greffée sur une surface de mica activé à : a) 300 mTorr ( $\text{rms} (5 \times 5 \mu\text{m}^2) = 0,081 \text{ nm}$ ), b) 380 mTorr ( $\text{rms} (5 \times 5 \mu\text{m}^2) = 0,085 \text{ nm}$ ), c) mica clivé ( $\text{rms} (5 \times 5 \mu\text{m}^2) = 0,086 \text{ nm}$ ).

Les images AFM montrent que les couches d'amorceur sont homogènes et lisses avec une rugosité de l'ordre de 0,08 nm, indépendamment de la pression totale d'activation. La rugosité obtenue est similaire à celle du mica clivé (Figure 3.6) ce qui supporte qu'aucune rugosité de surface n'est créée par l'activation au plasma, aussi bien à 300 mTorr qu'à 380 mTorr. La comparaison du taux de recouvrement et de la rugosité de surface obtenus pour deux échantillons distincts activés à 300 mTorr ou à 380 mTorr ne nous permet pas de distinguer entre les deux pressions totales utilisées. Une étude réalisée au sein du laboratoire sur la stabilité de la couche greffée a démontré qu'une pression d'activation de 300 mTorr engendrait des couches plus stables qu'à 380 mTorr.<sup>10</sup> Cette étude a donc orienté notre choix et une pression totale de 300 mTorr a généralement été appliquée pour activer le mica, sauf au chapitre 4 où une pression de 380 mTorr a été appliquée.

En résumé, les conditions adéquates pour modifier la surface du mica par plasma sont une puissance du générateur de 40 W, une durée d'exposition de 5 minutes sous une pression totale de 300 mTorr.

Lors de la préparation des échantillons de mica, des particules de diamètres variant entre 11 et 165 nm ont été observées aussi bien sur la couche d'amorceur greffée que sur la zone du masque de mica qui était protégée de toutes modifications chimiques (Figure 3.7).



**Figure 3.7.** Particules de contaminants parfois observés sur des surfaces de mica : a) couche d’amorceur greffée et b) zone du masque de mica.

Il s’est avéré qu’un simple rinçage des surfaces à l’eau MilliQ permet d’éliminer ces particules et d’obtenir de belles surfaces de faible rugosité (Figure 3.6). Aucune étude exhaustive n’a été menée sur l’origine et la nature de ces particules mais leur caractère hydrosoluble laisse supposer que ce sont des particules de  $K_2CO_3$ . La formation de ce contaminant sur des surfaces de mica a déjà été observée.<sup>15-18</sup>

### 3.1.2.3 Protocole optimisé pour le greffage de l’amorceur sur une surface de mica activé

Les conditions adéquates de la réaction de greffage et les paramètres optimisés pour l’activation au plasma ont été utilisés comme rapportés ci-dessous dans la procédure générale de greffage de l’amorceur sur des substrats de mica.

Préalablement à l’activation des échantillons, les conditions de pression du plasma sont vérifiées et réajustées au besoin. Tout d’abord, la chambre à plasma est nettoyée en l’absence d’échantillon pendant 10 minutes environ avec un plasma d’argon afin d’éliminer

les contaminants présents sur les parois de la chambre. La puissance du générateur est réglée à  $\sim 20$  W. Suite au nettoyage, le vide est rétabli dans la chambre. Ensuite, les pressions d'argon et d'eau sont ajustées aux valeurs désirées. Une fois cette procédure réalisée, la chambre à plasma est gardée sous vide jusqu'à son utilisation pour l'activation.

La procédure générale d'activation est la suivante : une surface de mica fraîchement clivée ( $\sim 2$  cm<sup>2</sup>) est placée sous vide ( $\sim 20$  mTorr) dans la chambre à plasma. L'argon est d'abord introduit dans la chambre avec une pression partielle de 80 mTorr suivi de la vapeur d'eau pour atteindre une pression totale de 300 mTorr. Une fois la pression des gaz stabilisée, le plasma est allumé et stabilisé à une puissance de 40 W. L'échantillon de mica est activé pendant 5 minutes. Après l'activation, l'échantillon est laissé 5 minutes sous vide pour éliminer l'excédent de vapeur d'eau. Après ce délai, la chambre à plasma est remplie d'argon avant d'être ramenée à la pression atmosphérique. Le substrat de mica est ensuite retiré de la chambre pour être transféré directement dans un réacteur de verre (Figure 3.8) sous azote contenant une solution d'amorceur dans le toluène anhydre de concentration donnée. La réaction de greffage se fait à température ambiante et sous azote. L'échantillon reste immergé dans la solution d'amorceur pour une période donnée. Une fois la réaction jugée terminée, l'échantillon est prélevé de la solution puis lavé abondamment sous un jet de toluène, d'éthanol absolu, d'eau Milli Q et une dernière fois d'éthanol absolu avant d'être séché sous un faible flux d'azote et stocké dans un pilulier dans un dessiccateur.

Lorsque nécessaire, un morceau de mica mince et petit (0,5 cm<sup>2</sup>) est adhérent sur l'échantillon de mica fraîchement clivé avant l'activation au plasma. Ce petit morceau de mica joue le rôle de masque pour protéger une partie de la surface clivée des réactions chimiques à venir. Cette zone protégée sert de référence pour la mesure d'épaisseur du film greffé comme présenté à la section 3.2.2.2.



**Figure 3.8.** Réacteurs de verre utilisés pour la réaction de greffage de l'amorceur. Les réacteurs A et B peuvent contenir respectivement 8 surfaces et 4 surfaces au maximum.

### **3.1.3 Polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) du *t*BA initiée depuis une surface de mica fonctionnalisée**

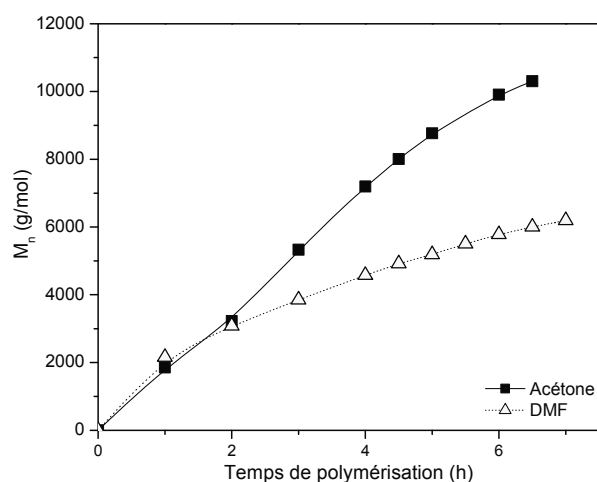
Notre objectif est d'obtenir des brosses d'acides polyacryliques chimiquement greffées sur une surface de mica. Cependant, l'ATRP de monomères acides en milieu aqueux est un défi car le catalyseur métallique est désactivé par le monomère et le solvant, ce qui empêche d'obtenir le contrôle de la polymérisation.<sup>19, 20</sup> L'acide acrylique peut donc difficilement être polymérisé de façon contrôlée par ATRP. Pour contourner ce problème, nous avons décidé de polymériser le monomère d'acrylate de *tert*-butyle (*t*BA) car son homologue polymère est souvent utilisé comme précurseur de l'acide polyacrylique.<sup>21-24</sup>

Une étude simple de l'ATRP en solution a été menée afin de déterminer une concentration adéquate en Cu<sup>(I)</sup> ainsi que la nature du solvant pour assurer le contrôle de la polymérisation.



### 3.1.3.1 Polymérisation radicalaire par transfert d'atome du *t*BA en solution

L'ATRP du *t*BA en solution ou depuis une surface est bien documentée.<sup>5, 21, 25-31</sup> Nous nous sommes appuyés sur ces études pour choisir le système catalytique, N,N,N',N',N''-pentaméthyl-diéthylènetriamine (PMDETA)/Cu<sup>(I)</sup>Br. Une étude montre que de faibles concentrations en catalyseur Cu<sup>(I)</sup> sont préférables pour assurer le contrôle de l'ATRP initiée depuis une surface.<sup>31</sup> Pour trouver des conditions réactionnelles contrôlées, nous avons mené l'ATRP du *t*BA en présence de 1 mM et 10 mM de Cu<sup>(I)</sup>Br avec un ratio Cu<sup>(II)</sup>/Cu<sup>(I)</sup> de 3 % dans l'acétone et dans le DMF. La polymérisation en présence de 1 mM de Cu<sup>(I)</sup>Br n'a donné aucun polymère, indépendamment du solvant utilisé. La polymérisation avec 10 mM de Cu<sup>(I)</sup>Br donne un polymère dont la masse molaire augmente avec la durée de polymérisation indépendamment du solvant, ce qui suppose que la polymérisation est contrôlée (Figure 3.9).

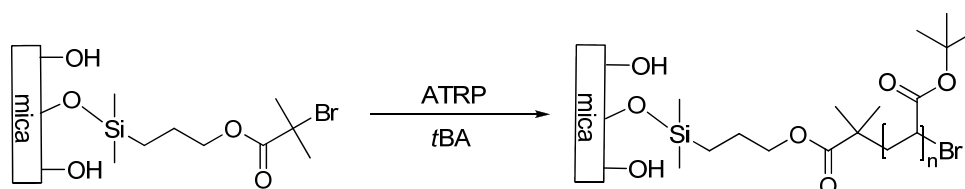


**Figure 3.9.** Evolution de la masse molaire du PtBA pour une ATRP réalisée dans l'acétone ou dans le DMF à 60 °C ( $[tBA] / [Cu^{(I)}Br] / [PMDETA] / [Cu^{(II)}Br_2] / [amorceur] = 465 / 1 / 1,3 / 0,03 / 2$ ). Les lignes pleine et en pointillée sont un guide pour l'œil.

Des polymères de masse molaire plus élevées sont formés dans l'acétone comparativement à ceux formés dans le DMF, ce qui suggère que la cinétique de réaction

est plus rapide dans l'acétone. A la suite de ces résultats, nous avons choisi une concentration de 10 mM en  $\text{Cu}^{(I)}\text{Br}$  et l'acétone comme solvant pour conduire l'ATRP initiée depuis les surfaces de mica modifiées.

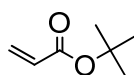
### 3.1.3.2 Polymérisation par transfert d'atome du *t*BA initiée depuis une surface de mica fonctionnalisée



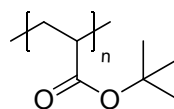
La méthode de polymérisation en présence d'amorceur libre a été utilisée pour polymériser le *t*BA par ATRP depuis une surface de mica.

Du *t*BA fraîchement distillé et de l'acétone sont désoxygénés sous argon pendant 1 h. Du  $\text{CuBr}$  (120,5 mg,  $8,4 \times 10^{-4}$  mol) est placé dans un bicol de 100 mL sec et flambé. En parallèle, un échantillon de mica fonctionnalisé avec l'amorceur est placé dans un Schlenk sec et flambé. Le bicol et le Schlenk sont dégazés sous vide puis remplis d'argon. Ce cycle est répété 3 fois de suite. L'acétone désoxygénée (28 mL), le *t*BA désoxygéné (56 mL, 0,386 mol), le ligand  $\text{N,N,N',N',N''}$ -pentaméthyl-diéthylènetriamine (PMDETA) (230  $\mu\text{L}$ ,  $1,1 \times 10^{-3}$  mol), et l'amorceur libre éthyl- $\alpha$ -bromoisobutyrate (62  $\mu\text{L}$ ,  $4,2 \times 10^{-4}$  mol) sont ajoutés au solide de  $\text{CuBr}$ . Le mélange réactionnel est agité à température ambiante et sous argon jusqu'à ce qu'une solution trouble de couleur verte soit obtenue. 20 mL de cette solution mère d'ATRP sont transférés dans le Schlenk contenant le mica fonctionnalisé et laissé sous argon. Le tout est chauffé à 60 °C sous argon et sous agitation. Après une durée de réaction donnée, le Schlenk est placé dans un bain d'eau glacée afin d'arrêter la réaction. Si nécessaire, une petite quantité de la solution peut être prélevée pour déterminer le taux de conversion par RMN. La solution de polymérisation est ensuite diluée avec de l'acétone.

L'échantillon de mica est retiré de la solution pour être immergé dans une solution d'eau MilliQ/acétone/PMDETA pour solubiliser l'éventuel catalyseur adsorbé. La surface est ensuite lavée avec de l'éthanol absolu avant d'être séchée sous flux d'azote. Par la suite, la surface est nettoyée par une extraction au Soxhlet de THF pendant un minimum de 3 h afin d'éliminer le polymère physisorbé. Après l'extraction, l'échantillon est relavé à l'eau MilliQ, à l'éthanol absolu distillé puis séché sous azote avant d'être stocké dans un pilulier mis au dessiccateur jusqu'à utilisation. Le polymère libre obtenu en solution est passé à travers une colonne d'alumine neutre pour éliminer le catalyseur de cuivre avec l'acétone comme éluant. Après purification, le solvant est évaporé et le polymère isolé. La masse molaire du polymère est déterminée par GPC à l'aide d'étalons de polystyrènes. L'éluant utilisé est le THF. Le taux de conversion du monomère est déterminé par RMN à l'aide de la diminution des pics des protons vinyliques du monomère. Les pics des protons *tert*-butyles du monomère et du polymère sont utilisés comme référence et leur intégration est fixée à 9.

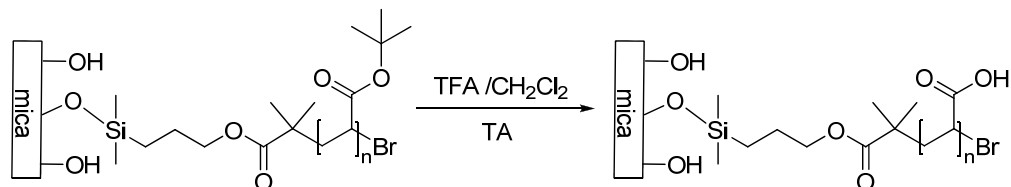


**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz-CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6,25 (dd, 1H, H-C=C-, <sup>2</sup>J = 1,8 Hz et <sup>3</sup>J = 17,3 Hz), 6,06 et 6,02 (2d, 1H, -C=C-H, <sup>3</sup>J = 10,3 Hz), 5,76 (dd, 1H, H-C=C-, <sup>2</sup>J = 1,8 Hz et <sup>3</sup>J = 10,31 Hz), 1,47 (s, 9H, -C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). -). **<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz-CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 28,0 (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 80,4 (-O-C-), 129,2 (=CH<sub>2</sub>), 130,3 (-CH=), 165,5 (C=O).



**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz-CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2,22 (m, 1H, -HC-CO-), 1,50 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1,44 (s, 9H, -C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

### 3.1.4 Hydrolyse du PtBA en PAA



Le poly(acrylate de *tert*-butyle) est facilement hydrolysé en acide polyacrylique (PAA). Le film de PtBA greffé sur du mica est immergé dans 11 mL d'une solution de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TFA (10:1 v/v) pendant une nuit sous agitation. L'échantillon est ensuite retiré de la solution, lavé abondamment avec un jet d'éthanol absolu, d'eau MilliQ, à nouveau d'éthanol absolu pour ensuite être séché sous azote. L'échantillon est stocké dans un pilulier mis au dessiccateur jusqu'à utilisation.

## 3.2 Techniques de caractérisation

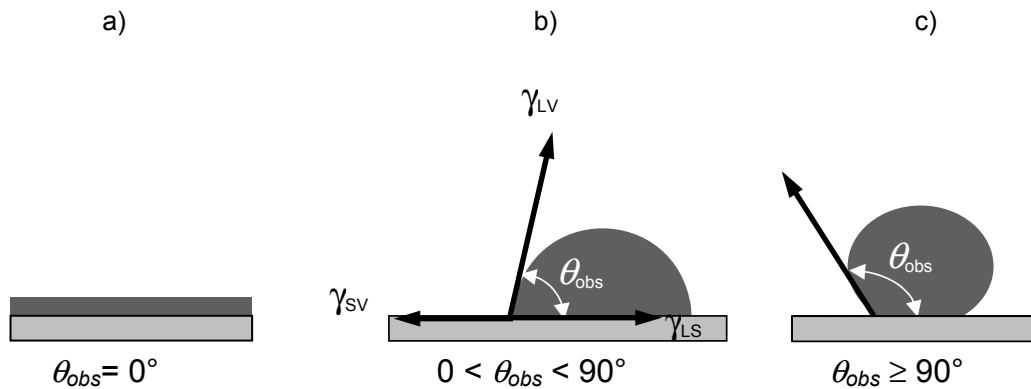
### 3.2.1 Mesure de l'angle de contact

La mesure de l'angle de contact est une technique de caractérisation de surface simple et facile d'emploi. Nous avons utilisé cette technique pour caractériser les modifications chimiques des surfaces de mica et pour quantifier le taux de recouvrement de l'amorceur greffé.

#### 3.2.1.1 Principe

L'angle de contact,  $\theta_{obs}$ , représente l'angle formé entre une gouttelette de liquide et un solide (Figure 3.10). Ce paramètre permet de définir la mouillabilité d'un solide pour un liquide donné. Trois situations principales peuvent se produire : soit la goutte déposée sur le

solide tend à recouvrir toute la surface disponible et l'angle de contact est nul, ce qui correspond à un mouillage total (Figure 3.10a), soit la goutte déposée adopte une forme sphérique avec un angle de contact à l'équilibre  $\theta_{obs}$  compris entre 0 et 90 °, ce qui correspond à un mouillage partiel (Figure 3.10b), soit la goutte déposée forme un angle de contact supérieure à 90 °, alors la surface est non mouillante au liquide déposé (Figure 3.10c).



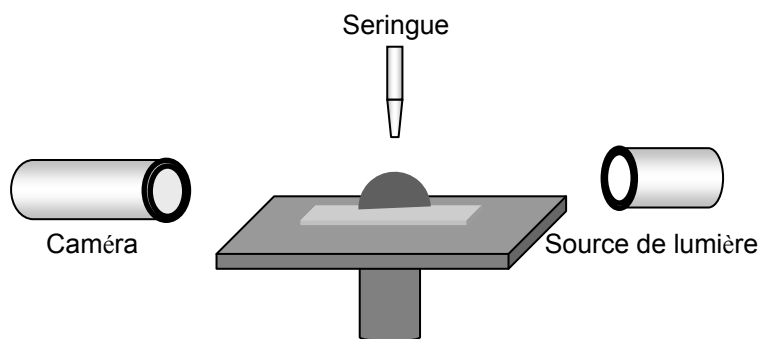
**Figure 3.10.** Représentation schématique de l'angle de contact  $\theta_{obs}$  pour : a) un mouillage total, b) un mouillage partiel et c) une surface non mouillante.

L'angle de contact à l'équilibre  $\theta_{obs}$  minimise les différentes énergies de surface mises en jeu entre le solide (S) et le liquide (L), entre le solide et la vapeur (V) et entre le liquide et la vapeur (Figure 3.10b) et est donné par l'équation de Young :

$$\cos \theta_{obs} = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (3.1)$$

avec  $\gamma_{ij}$  la tension de surface entre les différentes phases considérées. Ainsi, l'angle de contact est un moyen d'évaluer l'affinité entre un solide et un liquide. Dans le cas où le liquide déposé est l'eau, une surface mouillante ( $\theta_{obs} = 0^\circ$ ) est considérée hydrophile dû à une bonne affinité entre la surface et l'eau, tandis qu'une surface non mouillante ( $\theta_{obs} \geq 90^\circ$ ) est considérée hydrophobe dû à l'absence d'affinité entre la surface et l'eau.

L'angle de contact se mesure à l'aide d'un appareil qui se compose d'une caméra, d'une source de lumière située derrière la goutte de liquide afin de la visualiser et d'une seringue permettant de contrôler le volume de la goutte déposée (Figure 3.11).



**Figure 3.11.** Représentation schématique de la mesure de l'angle de contact.

Deux méthodes de mesure sont possibles, soit en mode dynamique, soit en mode statique. En mode dynamique, les trois phases en présence (liquide / solide / vapeur) sont en mouvement si bien que les deux angles de contact dynamiques mesurés sont l'angle d'avancée,  $\theta_a$ , et l'angle de reculée,  $\theta_r$ , avec  $\theta_a > \theta_r$ . La différence,  $H = \theta_a - \theta_r$ , entre ces deux angles correspond à l'hystérèse de l'angle de contact. Ce paramètre est utilisé pour caractériser l'hétérogénéité chimique de la surface et la rugosité.

La méthode statique implique simplement le dépôt d'une goutte de liquide sur une surface horizontale suivi de la prise de la photo de la goutte afin de déterminer l'angle de contact. Les mesures rapportées dans cette thèse ont été réalisées en mode statique, avec l'eau comme liquide déposé. Une fois la photo de la goutte enregistrée, la photo est traitée comme suit : une ligne de base personnalisée est tracée à l'interface entre la goutte et la surface, les contours de la goutte sont ajustés par un modèle mathématique, associé au logiciel de traitement, de goutte non sphérique d'où la valeur de l'angle de contact est extraite. La mesure de l'angle de contact a principalement servi à caractériser les

modifications chimiques apportées aux surfaces, tel que la variation du caractère hydrophile ou hydrophobe du substrat, ainsi qu'à évaluer le taux de recouvrement de l'amorceur pour différentes conditions de greffage.

### 3.2.1.2 Détermination du taux de recouvrement

La loi de Cassie (Equation 3.2) décrit l'angle de contact à l'équilibre,  $\theta_{obs}$ , pour un liquide déposé sur une surface chimiquement hétérogène composée d'une fraction  $f_1$  de groupes chimiques de type 1 et d'une fraction  $f_2$  de groupes chimiques de type 2.<sup>32</sup>

$$\cos\theta_{obs} = f_1\cos\theta_1 + f_2\cos\theta_2 \quad (f_1 + f_2 = 1) \quad (3.2)$$

avec  $\theta_1$  et  $\theta_2$  les angles de contact des surfaces homogènes pures des groupes chimiques respectif 1 et 2. Cette loi implique que la surface soit composée de domaines distincts et bien séparés formés par chacun des groupes chimiques 1 ou 2.

Israelachvili *et coll.* ont développé une équation dérivée de la loi de Cassie pour décrire le cas où la surface hétérogène n'est plus composée de domaines distincts. L'hétérogénéité est de dimension atomique ou moléculaire et non plus macroscopique.<sup>33</sup> L'angle de contact à l'équilibre,  $\theta_{obs}$ , est toujours relié à la fraction des différents groupes chimiques présents sur la surface selon l'équation:

$$[1 + \cos(\theta_{obs})]^2 = f_1[1 + \cos(\theta_1)]^2 + f_2[1 + \cos(\theta_2)]^2 \quad (f_1 + f_2 = 1) \quad (3.3)$$

Ce modèle s'applique, par exemple, dans le cas d'une surface chimiquement hétérogène composée de groupes hydrophiles et hydrophobes répartis de façon aléatoire sur la surface, tels que des groupes silanols et des dérivés silanes.<sup>1, 10</sup>

L'équation modifiée de Cassie-Baxter (Equation 3.3) a été appliquée dans le cadre de cette thèse pour estimer le taux de recouvrement de l'amorceur greffé à partir de la mesure de l'angle de contact statique. La gaufre de silicium a été prise comme substrat de référence pour évaluer les angles de contact  $\theta_1$  et  $\theta_2$ . L'angle de contact formé par une goutte d'eau déposée sur une gaufre de silicium recouverte au maximum de molécules d'amorceurs a été mesuré et vaut  $86^\circ \pm 2$ . Cependant pour des raisons stériques, il est possible que tous les sites hydroxyles présents à la surface de la gaufre n'aillent pas réagir, si bien que la surface peut être considérée comme chimiquement hétérogène. On peut donc supposer qu'une surface pure d'amorceurs hydrophobes aurait un angle de contact plus élevé. Dans ces conditions, pour une surface entièrement recouverte d'amorceur,  $f_1 = 1$ , nous avons pris comme référence  $\theta_1 = 90^\circ$  car cet angle représente la valeur limite inférieure à partir de laquelle une surface est considérée hydrophobe. Pour une surface entièrement recouverte de groupes hydrophiles tels que les fonctions hydroxyles,  $f_2 = 1$ , l'angle de contact mesuré est égal à  $\theta_2 = 0^\circ$ . Lorsque les groupes hydrophobes et hydrophiles coexistent sur la surface,  $\theta_{obs}$  varie entre 0 et  $90^\circ$  ce qui correspond à des taux de recouvrement intermédiaires dont la fraction  $f_1$  varie entre 0 et 1.

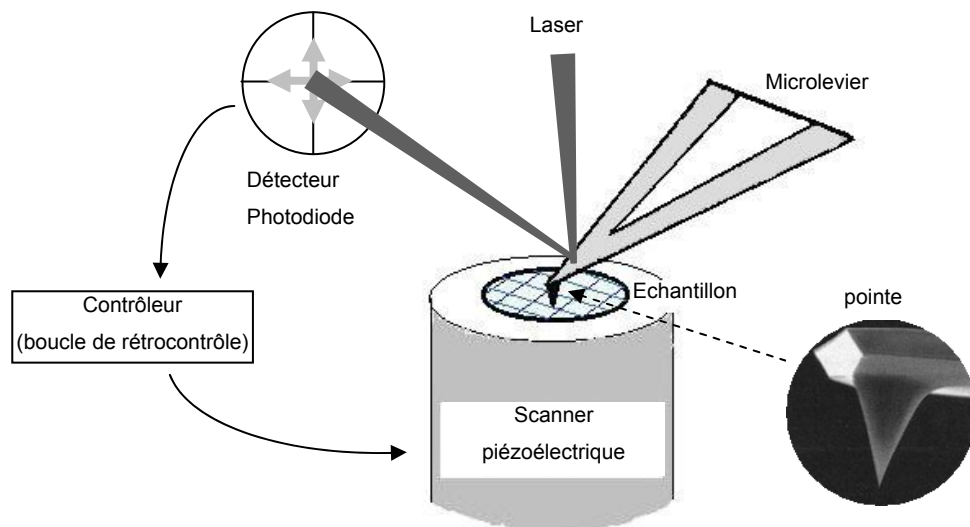
### 3.2.2 La microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique appartenant à la grande famille de la microscopie à sonde balayante et qui permet la caractérisation des surfaces à l'échelle atomique. Nous avons eu recours à cette technique pour imager la topographie des différentes couches greffées et pour déterminer l'épaisseur des films polymères de PtBA et de PAA. Les expériences ont été réalisées à la fois dans l'air et en milieu liquide.



### 3.2.2.1 Principe de l'AFM

Le principe de l'AFM repose sur la détection des forces d'interactions qui s'exercent sur une sonde balayant une surface.<sup>34</sup> Ces forces de différentes natures sont attractives ou répulsives (van der Waals, capillarité, adhésion, électrostatique).<sup>35</sup> La sonde est composée d'une pointe effilée, qui entre en contact avec la surface, et d'un microlevier sur lequel la pointe est fixée. Les forces perçues par la sonde provoquent la déformation du microlevier. La déflexion en (z) de la sonde est mesurée à l'aide d'un laser focalisé sur le microlevier et qui est réfléchi sur un photodétecteur à quatre quadrants (Figure 3.12). Le déplacement en (x,y) est contrôlé à l'aide d'un scanner piezoélectrique.



**Figure 3.12.** Représentation schématique du dispositif de l'AFM.<sup>36</sup>

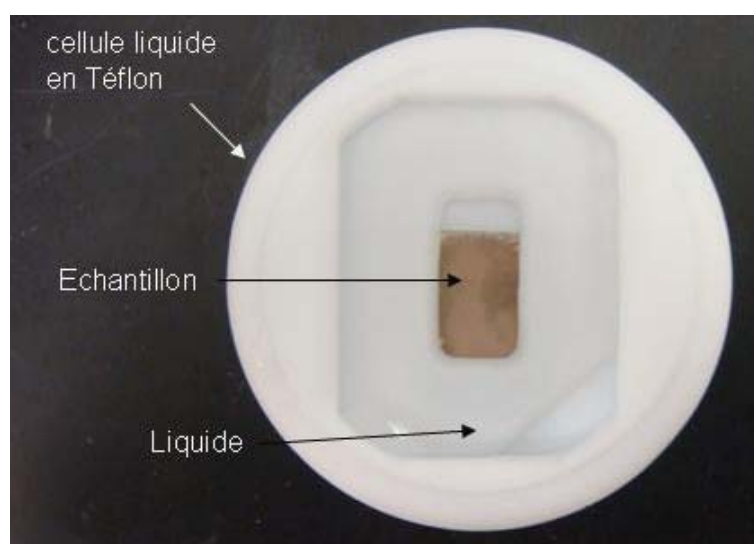
Il existe trois différents modes d'opération pour imager une surface en AFM.<sup>36</sup> En mode non-contact, la pointe n'entre jamais en contact avec la surface et les forces ressenties sont attractives et de faibles intensités. Ce mode d'imagerie est non destructif et donc idéal pour imager des films très déformables. Cependant, les forces ressenties sont de faibles intensités et donc plus difficiles à mesurer. L'image obtenue est de faible résolution.

En mode contact, la distance entre la pointe et l'échantillon est inférieure à quelques angströms et les forces exercées entre la sonde et la surface sont répulsives (principe d'exclusion de Pauli). L'image en topographie obtenue résulte du réajustement en (z) du scanner pour maintenir la déflexion du microlevier constante. En plus de la flexion du microlevier, ce dernier subit une torsion imposée par le contact avec la surface. Le mode contact permet d'obtenir des images de haute résolution mais n'est pas approprié aux surfaces souples qui peuvent être détériorées à cause des forces verticales et latérales importantes dues à la pression et au balayage appliqués à la pointe.

En mode contact intermittent, le microlevier est amené à vibrer à une fréquence proche de sa fréquence de résonance via un potentiel appliqué. L'amplitude d'oscillation à laquelle vibre le microlevier est perturbée par les forces attractives ou répulsives qui s'exercent entre la pointe et la surface analysée. Lors de la capture d'image, une amplitude de travail est imposée au microlevier et une boucle de rétroaction corrige les variations d'amplitude du microlevier afin de maintenir l'amplitude de travail constante. Cette amplitude de travail représente un certain pourcentage d'atténuation de l'amplitude d'oscillation de la pointe lorsque cette dernière ne subit aucune force provenant de la surface. L'image en topographie (dite image de hauteur) résulte des corrections d'amplitude d'oscillation du microlevier. L'image d'amplitude, quand à elle, correspond aux variations d'amplitude non corrigées ce qui donne une image à fort contraste mais sans information quantitative. En plus des variations d'amplitude, l'enregistrement du déphasage de l'oscillation du microlevier donne lieu à une image en phase associée à la nature de la surface (e.g. adhésion, viscoélasticité, rigidité). Cette image permet de visualiser des zones de propriétés de surface et/ou de compositions chimiques différentes. Ces trois images peuvent être enregistrées simultanément et donnent une caractérisation détaillée de la surface imagée. Le mode contact intermittent présente l'avantage de réduire les forces latérales et verticales car le contact entre la pointe et l'échantillon est limité, si bien que ce dernier n'est pas endommagé. La résolution obtenue est comparable à celle du mode

contact. Pour ces raisons, nous avons opté pour ce mode d'opération pour imager les films de polymères greffés sur les substrats de mica.

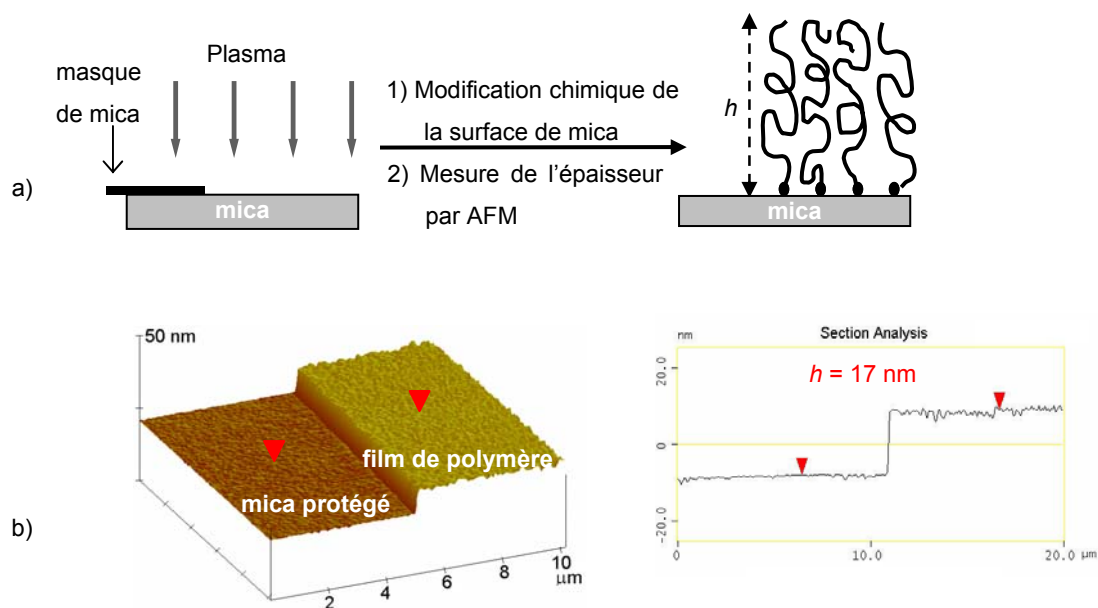
L'AFM offre la possibilité d'imager dans l'air et en milieu liquide. La principale différence observée, dans le cadre de notre étude, entre les mesures effectuées dans l'air et en milieu liquide est la compressibilité de la couche polymère. Dans l'air, le film est très peu compressible à cause de la conformation collapsée des chaînes. Pour ce faire, les images enregistrées ont été obtenues à une amplitude de travail correspondant à 75 % de l'amplitude d'oscillation de la pointe dans l'air libre. Par contre, en milieu liquide les chaînes sont solvatées, ce qui les rend très sensibles à la force appliquée par la pointe et elles sont donc plus susceptibles à la compression. Pour les mesures d'épaisseur en milieu liquide, une force minimale a été appliquée pour assurer le contact entre la pointe et le film tout en minimisant la compression de ce dernier. L'amplitude de travail a été fixée entre 90 à 95 % de l'amplitude d'oscillation de la pointe dans l'eau. Les expériences en milieu liquide ont été réalisées dans une cellule en Téflon fabriquée à l'Université de Montréal (Figure 3.13).



**Figure 3.13.** Cellule à liquide en Téflon utilisée pour les mesures d'AFM.

### 3.2.2.2 Détermination de l'épaisseur du film polymère

La mesure de l'épaisseur du film repose sur le principe de la profilométrie. Pour les besoins de notre étude, nous avons exploité la méthode permettant de mesurer la différence de hauteur entre deux zones distinctes du substrat : une zone de référence de mica vierge et une zone de mica fonctionnalisé (Figure 3.14). Cette approche est nommée la méthode du step-height dans le reste de la thèse. La zone de référence est obtenue à l'aide d'un mince masque de mica qui la protège de toute réaction chimique.



**Figure 3.14.** Mesure de l'épaisseur du film polymère par AFM : a) représentation schématique de la différence de hauteur entre la zone protégée par le masque de mica et la surface fonctionnalisée, b) Image AFM en 3D et sur la tranche de la différence de hauteur.

Le protocole expérimental pour le dépôt du masque de mica et la mesure de la différence de hauteur est le suivant : un petit et mince morceau de mica clivé ( $\sim 50 \text{ mm}^2$ ) est déposé sur une surface de mica fraîchement clivé ( $\sim 200 \text{ mm}^2$ ). Ce mince morceau colle sur la surface de mica par des forces d'adhésion,<sup>18</sup> et joue le rôle de masque en

protégeant une zone de la surface de toute modification chimique (e.g. activation au plasma, greffage de l'amorceur et polymérisation). Ce masque peut être facilement enlevé à l'aide de pinces ou par un lavage à l'eau à n'importe quelle étape du processus de fonctionnalisation de la surface. Une fois le masque enlevé, la zone protégée sert de zone de référence pour mesurer la hauteur du film greffé par AFM (Figure 3.14). Les images (10 x 20  $\mu\text{m}$ ) sont enregistrées de telle sorte que l'interface mica-polymère soit la plus perpendiculaire possible à la direction de balayage et centrée au milieu de l'image. Une fois les images corrigées, la différence de hauteur est déterminée par « step-height analysis » et « bearing analysis » à l'aide du logiciel NanoScope III (version 5.30 r3 sr3).

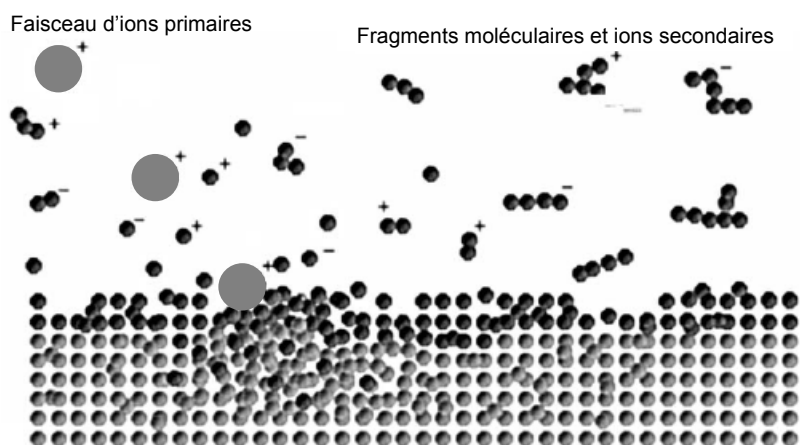
### **3.2.3 La spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol**

La spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (TOF-SIMS) est une technique qui permet de déterminer la composition, la structure et la distribution spatiale de molécules présentes sur une surface. Cette technique s'opère aussi bien en mode d'analyse spectrale que d'imagerie. Nous nous sommes servis de cette technique pour confirmer la présence de l'amorceur greffé sur le mica.

#### **3.2.3.1 Principe**

Le principe de la spectrométrie *SIMS* consiste à bombarder un échantillon cible avec un faisceau d'ions primaires (e.g.  $\text{Ga}^+$ ,  $\text{He}^+$ ,  $\text{Ar}^+$ ) d'énergie de quelques keV.<sup>37</sup> Il en résulte une série de collisions entre les ions primaires et les atomes de la surface (collisions directes) mais aussi entre les atomes de l'échantillon (collisions indirectes), ce qui provoque la fragmentation des premières 2-3 monocouches de l'échantillon (Figure 3.15). Les particules éjectées de l'échantillon sont des atomes et des molécules neutres, des ions et des électrons. Les ions secondaires émis, de charge positive ou négative, sont détectés en fonction de leur rapport masse sur charge ( $m/z$ ) par un spectromètre de masse. L'analyse de

ces rapports fournit des spectres donnant le nombre d'ions détectés en fonction de chaque  $m/z$  ( $I = f(m/z)$ ), ce qui permet d'identifier et de quantifier la nature et la composition chimique de la surface de l'échantillon.



**Figure 3.15.** Représentation schématique du principe d'émission des ions secondaires suite au bombardement par un faisceau d'ions primaires.<sup>37</sup>

### 3.2.3.2 Imagerie

Ce mode permet de cartographier la distribution des espèces chimiques sur une surface. La détection des ions donne lieu à une image individuelle de la répartition spatiale de chaque espèce ou élément ionique. Pour notre étude, nous avons cherché à détecter l'atome de brome porté par l'amorceur et à connaître sa distribution spatiale sur la surface. Les images montrant la distribution de l'atome de brome ( $^{79}\text{Br}$  et  $^{81}\text{Br}$ ) et de l'atome de silicium sont présentées au chapitre 4. L'atome de silicium, abondamment présent dans le mica, sert de référence pour quantifier la composition relative en brome des échantillons analysés.

### 3.3 Références

1. Fadeev, A. Y., *et al. Langmuir* **2000**, *16*, 7268-7274.
2. Tripp, C. P., *et al. Langmuir* **1995**, *11*, 149-155.
3. Ulman, A. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533-1554.
4. Husseman, M., *et al. Macromolecules* **1999**, *32*, 1424-1431.
5. Matyjaszewski, K., *et al. Macromolecules* **1999**, *32*, 8716-8724.
6. Ramakrishnan, A., *et al. Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 612-616.
7. Tripp, C. P., *et al. J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5693-5698.
8. Angst, D. L., *et al. Langmuir* **1991**, *7*, 2236-2242.
9. Tripp, C. P., *et al. Langmuir* **1991**, *7*, 923-927.
10. Liberelle, B., *et al. Langmuir* **2008**, *24*, 3280-3288.
11. Liberelle, B., *et al. Langmuir* **2007**, *23*, 9263-9270.
12. Liu, Z. H., *et al. J. Phys. D* **1998**, *31*, 1771-1781.
13. Parker, J. L., *et al. J. Colloid Interf. Sci.* **1990**, *134*, 449-458.
14. Senden, T. J., *et al. Langmuir* **1992**, *8*, 733-735.
15. Israelachvili, J. N., *et al. Langmuir* **2004**, *20*, 3616-3622.
16. Ostendorf, F., *et al. Nanotechnology* **2008**, *19*, 305705/1-5.
17. Ostendorf, F., *et al. Langmuir* **2009**, *25*, 10764-10767.
18. Christenson, H. K. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 12034-12041.
19. Sankhe, A. Y., *et al. Macromolecules* **2006**, *39*, 1376-1383.
20. Tsarevsky, N. V., *et al. Macromolecules* **2004**, *37*, 9768-9778.
21. Bao, Z., *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9056-9060.
22. Boyes, S. G., *et al. Macromolecules* **2003**, *36*, 9539-9548.
23. Treat, N. D., *et al. Macromolecules* **2006**, *39*, 26-29.
24. Zhang, Y., *et al. Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 1394-1403.
25. Davis, K. A., *et al. Macromolecules* **2000**, *33*, 4039-4047.
26. Furukawa, T., *et al. Macromolecules* **2005**, *38*, 2911-2917.

27. Kong, H., *et al. J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1401-1405.
28. Li, D. J., *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6248-6256.
29. Liu, T. Q., *et al. J. Polym. Sci. Part A* **2005**, *43*, 4695-4709.
30. Wu, T., *et al. Macromolecules* **2007**, *40*, 8756-8764.
31. Kim, J. B., *et al. J. Polym. Sci. Part A* **2003**, *41*, 386-394.
32. Cassie, A. B. D., *et al. Trans. Faraday Soc.* **1944**, *40*, 546.
33. Israelachvili, J., *et al. Langmuir* **1989**, *5*, 288-289.
34. Binnig, G., *et al. Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930-933.
35. Israelachvili, J. N., *Intermolecular and Surface Forces*. 2nd ed.; Academic Press, London, **1991**.
36. Moraille, P. *CHM-3483 - La Microscopie à Force Atomique (AFM)*; Université de Montréal, **2009**.
37. Belu, A. M., *et al. Biomaterials* **2003**, *24*, 3635-3653.



# Chapitre 4

## Unprecedented Covalently Attached ATRP Initiator onto OH-Functionalized Mica Surfaces

### 4.1 Abstract

Mica substrates were activated by a plasma method leading to OH-functionalized surfaces to which an atom transfer radical polymerization (ATRP) radical initiator was covalently bound using standard siloxane protocols. The unprecedented covalently immobilized initiator underwent radical polymerization with *tert*-butyl acrylate, yielding for the first time end-grafted polymer brushes that are covalently linked to mica. The initiator grafting on the mica substrate was confirmed by time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS), while the change in the water contact angle of the OH-activated mica surface was used to follow the change in surface coverage of the initiator on the surface. The polymer brush and initiator film thicknesses relative to the virgin mica were confirmed by atomic force microscopy (AFM). This was done by comparing the atomic step-height difference between a protected area of freshly cleaved mica and a zone exposed to plasma activation, initiator immobilization, and then ATRP.

## 4.2 Introduction

End-grafted polymers on surfaces are frequently used to develop smart or responsive surfaces including biocompatible ones for retarding the nonspecific adsorption of macromolecules, nanodevices, and self-biolubricating surfaces. It is known that surface properties of grafted polymers are strongly dependent on the grafted polymer conformation, which is inherently determined by both the surface density and the thickness of the polymer layer. The surface forces apparatus (SFA) is an ideal technique to investigate such structure-property relationships. For example, it was shown that stretched charged polymer brushes can reduce the friction between sliding surfaces to extremely low values compared to neutral and more flexible polymer brushes or to self-adsorbed polymers exhibiting loop-and-tail conformations.<sup>1</sup> When the polymer chains are merely adhered to surfaces by physically weak interactions, such as electrostatic, hydrophobic, or hydrogen bonding, they can detach from the surfaces under friction conditions<sup>1</sup> or changes in environmental conditions including ionic strength,<sup>2, 3</sup> temperature, pH, or solvent quality. Given that mica is the most reliable substrate for measuring accurately such surface forces using the SFA, covalently attaching polymers to such surfaces is required to provide reliable grafting property relationships. For this reason, polymers that are robustly bound to the surface via covalent linkages are desired.

While many controlled polymerization techniques exist for chemically grafting polymers on silica substrates, including widely studied atom transfer radical polymerization (ATRP) methods,<sup>4-6</sup> these have not been successfully applied to mica. The presence of aluminum concomitant with the absence of active -OH sites on mica makes these substrates significantly different from silica. The lack of previous examples of covalently immobilized initiators on mica is a result of the instability of the active -OH sites on mica surfaces precluding their reaction with standard siloxane coupling protocols. Previous polymer

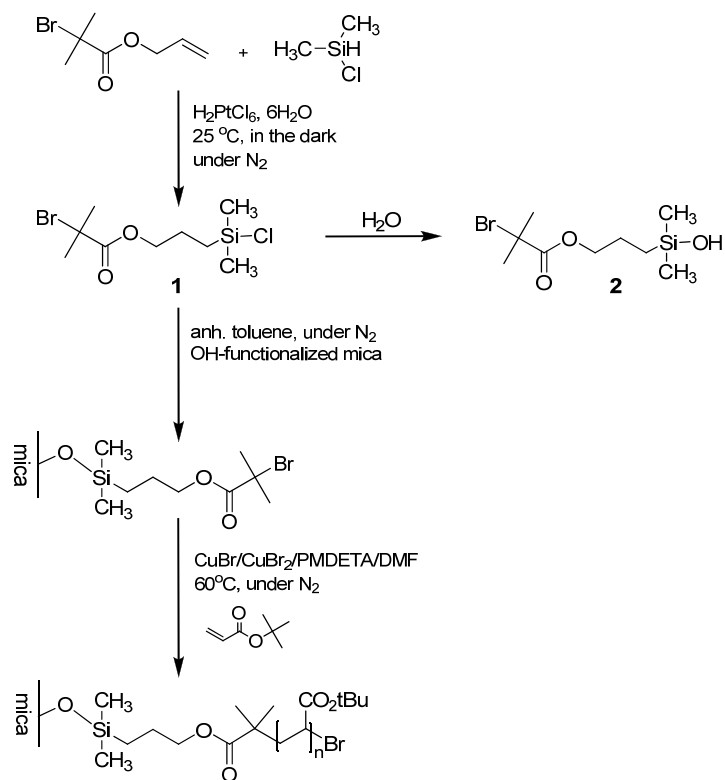
attachment to mica surfaces has therefore involved exclusively physical interactions through self-adsorption,<sup>2, 3, 7, 8</sup> electrostatic deposition of polymers<sup>9</sup> or initiator,<sup>10, 11</sup> Langmuir-Blodgett deposition,<sup>12</sup> or spin-coating.<sup>13</sup> There is therefore a need to develop methods allowing the covalent grafting of initiators to mica, which can be subsequently polymerized.

We report the unprecedented covalent bonding of an ATRP initiator on mica through a specific activation procedure to address the current challenge of covalently bonding polymers to mica surfaces. The capacity of the immobilized initiator to promote the polymerization of *tert*-butyl acrylate leading to the first reported example of brushes that are chemically bound to mica is also presented as a proof of concept. Atomic force microscopy (AFM) measurements using a step-height difference between a freshly exposed portion of the substrate that was otherwise protected from chemical reactions using a self-adsorbed mica mask and an exposed portion were used to confirm the absolute thickness of the deposited layers. The presence of covalently immobilized initiator and polymer was further corroborated by contact angle measurements and time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS).

### 4.3 Results and Discussion

The major challenge for applying well-established silica ATRP methods directly to mica is the reactivity differences between the two surfaces. This is a result of the exceedingly few active-OH sites on mica, which limits severely standard siloxane coupling for anchoring ATRP initiators to the surface. Surface activation leading to an increased number of reactive -OH sites is therefore crucial for coupling with a silane initiator. Activation of the mica surface providing the necessary hydroxyl sites was carried out by plasma discharge in water vapor according to our recently developed procedure.<sup>14</sup> The

subsequently activated surfaces were immediately subjected to a conventional coupling reaction with an ATRP initiator owing to the extreme reactivity of the -OH sites. We examined the capacity of the OH-functionalized mica to sustain a coupling reaction with a short C<sub>3</sub> alkyl ATRP initiator (**1**). The short alkyl chain for our study was selected over common C<sub>10</sub> or C<sub>12</sub> alkyl chains so as to limit the length of the spacer between the polymer and the surface, therefore providing more accurate correlation between polymer conformations and properties in future work. An additional advantage of the selected initiator is the monochlorosilane group that reacts uniquely with the OH-activated surface, eliminating undesired siloxane cross-linking, which occurs with di- or trichlorosilane, and further results in a homogeneous initiator layer deposited over the mica surface.<sup>15, 16</sup> The synthesis of **1** was done in the same fashion as reported previously for analogous initiators according to Scheme 4.1.<sup>17-19</sup>



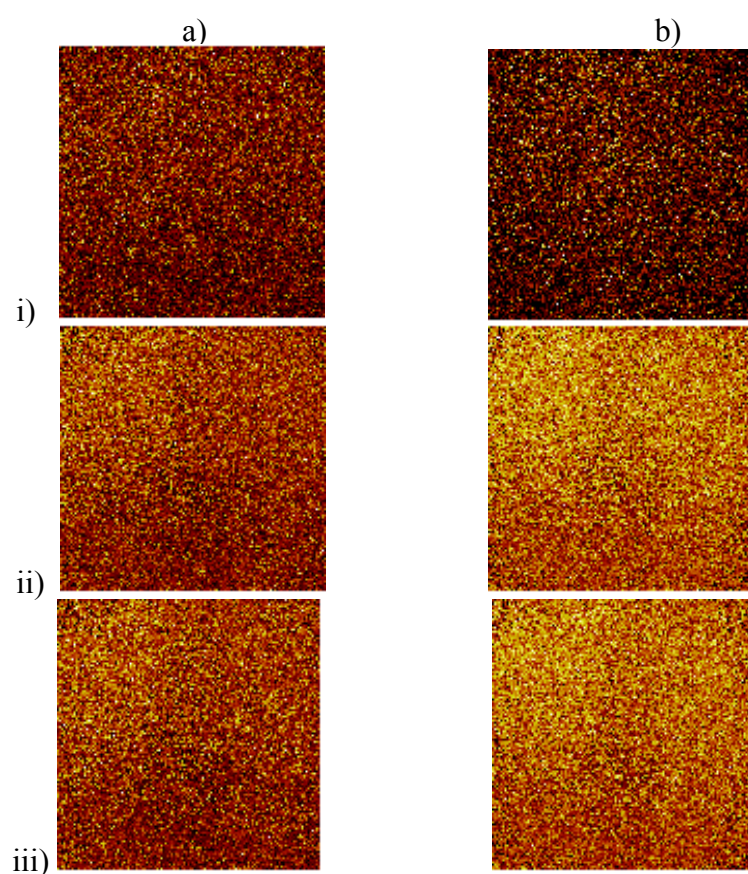
**Scheme 4.1.** Synthesis of ATRP initiator **1** and polymerization of poly(*tert*-butyl acrylate) grafted onto activated mica substrates.

Initiator grafting was done in anhydrous toluene at a concentration of  $\sim 10^{-2}$  M and at room temperature. Even though the siloxane coupling method works flawlessly with silica substrates, this reaction involving covalent coupling of the initiator to mica has never been examined. The mica samples were thoroughly washed in toluene after the completed grafting reaction to remove any potentially physisorbed initiator and to ensure that only the covalently grafted initiator was present. The change in the water contact angle of the OH-activated mica surface was used to follow the change in surface coverage, as it is associated with immobilization of the initiator onto the surface. The water contact angles of freshly cleaved and plasma-activated mica surfaces were identical, corresponding to 0. Increasing the surface density of the immobilized initiator as a result of the coupling reaction caused an increase in the measured water contact angle due to the initiator's hydrophobic nature. The equilibrium contact angle of a chemically heterogeneous surface,  $\theta_{obs}$ , can be related to the fraction of the different chemical groups in terms of the phenomenological Cassie-Baxter and modified related equations:<sup>20, 21</sup>

$$\begin{aligned} [1 + \cos(\theta_{obs})]^2 &= f_1[1 + \cos(\theta_1)]^2 + f_2[1 + \cos(\theta_2)]^2 \\ f_1 + f_2 &= 1 \end{aligned} \quad (4.1)$$

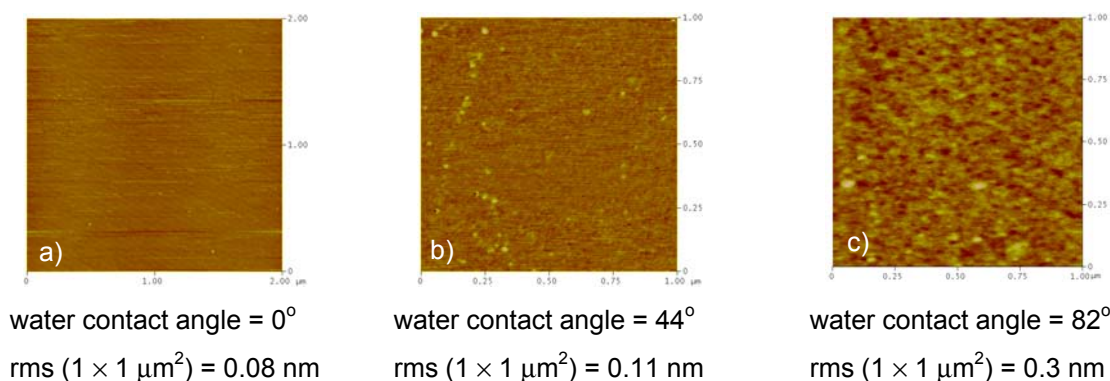
The water contact angle of a surface covered with a maximum number of hydrophobic small molecules,  $f_1 = 1$ , is expected to be  $\theta_1 = 90^\circ$ ,<sup>14</sup> while the water contact angle against a surface containing only OH groups,  $f_2 = 1$ , is  $\theta_2 = 0^\circ$ . Using the same plasma activation procedures followed by exposing the surface to neat **1** led to a maximum surface coverage of 64% corresponding to a  $64^\circ$  water contact angle. To confirm that the silanization reaction occurred between **1** and the activated substrate, freshly cleaved yet unactivated mica was immersed in an initiator solution for 18 h, after which it was thoroughly washed successively with toluene, ethanol, and MilliQ water. A resulting contact angle of  $\sim 10^\circ$  was obtained, corresponding to an initiator surface coverage of only 2%. This low surface coverage compared to that obtained with the plasma method confirms that covalent immobilization of the ATRP initiator on the activated surface is possible.

Even though the change in water contact angle is a well established and acceptable technique used to confirm the surface initiator coverage for silica or gold substrates,<sup>22, 23</sup> the initiator grafting on the mica substrate was additionally confirmed by TOF-SIMS. This extremely sensitive characterization technique is capable of detecting the bromine atom of the ATRP initiator immobilized on the surface. Figure 4.1 illustrates the distribution of bromine atoms on two different surfaces corresponding to contact angles of 50° and 64°, respectively.



**Figure 4.1.** TOF-SIMS image of immobilized initiator on mica substrate (field of view  $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ ) for samples a) after a reaction time of 18 h at 25 °C with an original water contact angle of 50° and b) after a reaction time of 29 h at 25 °C with an original water contact angle of 65°. The Br/Si ratio is equal to 20 % (A) and 64 % (B). i) Si; ii) <sup>79</sup>Br; iii) <sup>81</sup>Br.

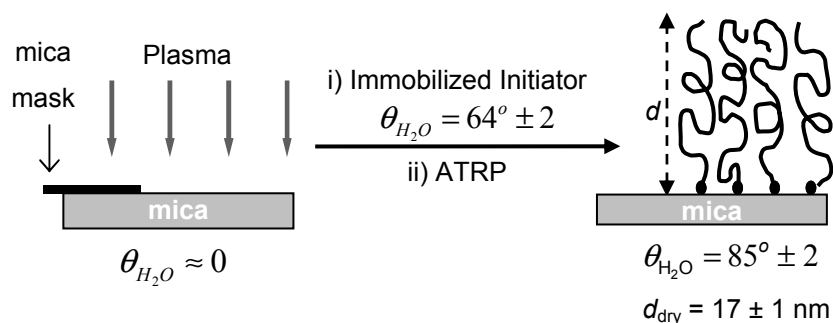
Different contact angles were obtained when exposing the virgin mica surface to a solution of **1** for various reaction times, corresponding to different surface coverages of the immobilized initiator. Both of the initiator layers exhibited uniform surface coverage while showing different Br/Si ratios. These data confirm the difference in relative grafting density on the surface, and they further provide evidence that changes in contact angles are indicative of changes in surface coverage. They further confirm that covalent bonding of the initiator to mica occurs. There is additionally no change in the surface roughness with initiator immobilization as determined by AFM studies (Figure 4.2). Additional proof of covalent bonding of the initiator is evidenced by the absence of any apparent surface degradation or change in the water contact angle under our experimental conditions that would otherwise remove any physisorbed material.



**Figure 4.2.** AFM images of a) a freshly cleaved mica; b) ATRP initiator layer; c) poly(*tert*-butyl acrylate) layer.

Since the absolute thickness of the ATRP initiator and the polymer layer adhered to the surface cannot be quantified by either water contact angle measurements or AFM topology measurements, an additional characterization technique was sought. However, the characterization of mica is problematic because its birefringence character precludes its characterization by well-established surface characterization techniques that quantify the film thickness such as ellipsometry. To circumvent this challenge, we exploited the self-

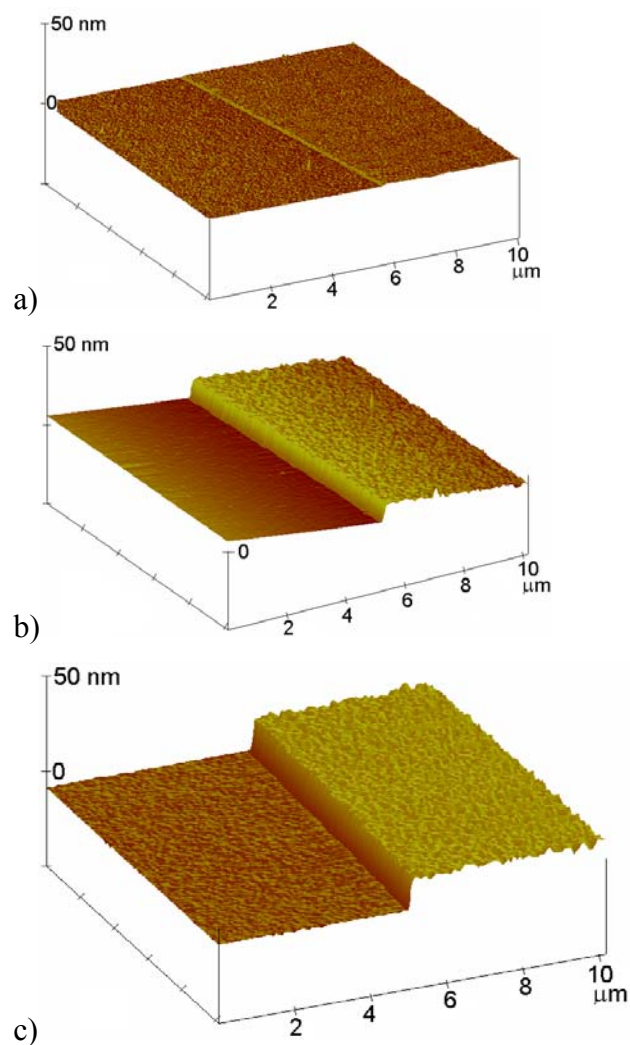
adhesion of freshly cleaved mica to adhere a small piece of mica ( $30 \text{ mm}^2$ ) to the freshly cleaved surface ( $200 \text{ mm}^2$ ). This results in a mask that protects the cleaved surface from subsequent chemical reactions such as plasma activation, initiator immobilization, and radical polymerization while the exposed portion undergoes these reactions. The mask can be physically removed at any stage to re-expose the atomically smooth virgin mica corresponding to a water contact angle of  $0^\circ$ . A step-height difference between the freshly exposed and the reacted portions of the surface can be quantified accurately by AFM upon removing the protecting mask. This is schematically represented in Scheme 4.2. As seen in Figure 4.3a, the step-height measured by this method for the immobilized initiator is  $0.7 \pm 0.1 \text{ nm}$ . The measured value is in agreement with the length of  $1.26 \text{ nm}$  calculated for **1** using geometry optimized space filling models with ChemDraw 3D. The variation in topology between the portion containing the immobilized initiator and that protected by the mask further confirms that **1** is adhered to the surface. This is further corroborated by the absence of change in the surface topology after repeated washing with toluene and rinsing that would otherwise remove any physisorbed initiator. The measured topology of the immobilized covered portion (Figure 4.2b and Figure 4.3a) is smooth with a root mean square (rms) of  $0.1 \text{ nm}$  ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ), confirming a homogeneous surface coverage.



**Scheme 4.2.** Schematic representation of a self-adhered mica mask protecting the freshly cleaved surface from subsequent reactions followed by its removal.



Polymerization of *tert*-butyl acrylate on mica containing immobilized **1** was undertaken to confirm the initiator's reactivity. This is of particular interest because ATRP with covalently anchored initiators to mica has not been previously reported and it represents a promising approach to grow polymer brushes directly from mica. Samples subjected to ATRP conditions at 60 °C showed a significant increase in the water contact angle up to 85° after polymerization. The increased value corresponds to an increase in the surface hydrophobicity resulting from the polymerization of the hydrophobic poly(*tert*-butyl acrylate). Surface polymerization affording end-grafted polymers was unequivocally confirmed using the AFM step-height method with the mica mask. A height of 13 nm was measured in air between the protected portion and that subjected to standard ATRP conditions for 2 h as shown in Figure 4.3b. To ensure the increased thickness was a result of surface polymerization, the surfaces were thoroughly washed with dimethylformamide (DMF) to remove any physisorbed polymer, similar to the immobilized initiator, and no change in the step-height was measured. Increasing the polymerization time to 4 h resulted in an increased step-height of 17 nm (Figure 4.3c). The observed step-height increase is greater than the experimental error, confirming that it results from an increased polymer brush length. The measured brush thicknesses are consistent with those of ATRP undertaken on other surfaces such as silica<sup>18, 24</sup> with similar polymers, and this unequivocally confirms that polymers can be covalently grafted to mica, which has not been demonstrated to date. Given the small surface area (200 mm<sup>2</sup>) of the prepared substrates containing extremely small amounts of polymers ( $\approx$ nM), polymer molecular weight determination by conventional means such as gel permeation chromatography (GPC) and matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight (MALDI-TOF) is not possible. Moreover, the polymer must be physically cleaved from the surface to undertake these measurements, which potentially degrade the polymer, leading to inaccurate molecular weights. The mica mask method addresses the shortcomings of these standard characterization methods, allowing the determination of the absolute height of the polymer layer in a non destructive manner.



**Figure 4.3.** AFM images showing the step-height difference between the mica surface from which the mask was removed and a) initiator **1**, b) polymerization after 2 hours and c) 4 hours with *tert*-butyl acrylate leading to step-heights of 0.7, 13, and 17 nm, respectively.

In summary, we present the first example of covalent immobilization of an ATRP initiator on activated mica. Plasma exposed mica surfaces provides substrates containing active-OH sites that undergo covalent grafting with a short silane derived initiator that promotes radical polymerization in the same fashion as well-established controlled methods using silica substrates. This yields unprecedented polymers that are grafted directly to mica

via covalent bonds. A self-adhered mica mask protecting the freshly cleaved surface from chemical reaction permitted determination of the absolute polymer layer thickness by AFM. This is of importance given the excessively insignificant amounts of polymer that are absorbed on the small surfaces precluding molecular weight characterization by standard characterization techniques. Covalent grafting of polymers to mica is of particular importance because the properties and the behavior of polymer brushes can now be rigorously measured by SFA using mica substrates.

## 4.4 Acknowledgment

Financial support from NSERC Canada, the Canada Foundation for Innovation, and the Centre for Self-Assembled Chemical Structures is greatly acknowledged. We thank Prof. R. E. Prud'homme for the AFM measurements.

## 4.5 Supporting Information

### 4.5.1 General Methods Materials

Chemicals were used as received from Aldrich unless otherwise stated. Copper bromide (CuBr) was purified by washing in glacial acetic acid overnight, after which it was filtered and washed with absolute ethanol, and then dried under vacuum. The light green product was stored in a desiccator under nitrogen until used. *Tert*-butyl acrylate (*tert*-BuA) was washed three times with 5 wt % sodium hydroxide solution and once with Milli Q water. After drying with magnesium sulfate, the monomer was distilled under vacuum and then stored under nitrogen until used. Milli Q quality water was obtained from a Millipore

Gradient A 10 purification system (resistance 18.2 M $\Omega$ .cm, TOC = 4 ppb). All organic solvents used for cleaning were filtered and distilled prior to use. Ruby mica sheets were obtained from S & J Trading Inc., US. Plasma Prep II from SPI Supplies was used to activate the mica surfaces using argon (5.0 grade) and Milli Q quality water. All surface manipulations were performed in a clean laminar flow and all glassware was carefully cleaned.

## 4.5.2 Synthetic Protocols

### 4.5.2.1 Initiator Synthesis

#### *3-(Chlorodimethylsilyl)propyl-2-bromoisobutyrate*

Allyl-2-bromo-2-methylpropionate (0.3 mL, 1.89 mmol) was mixed with dimethylchlorosilane (2 mL, 18.4 mmol) in a flame dried Schlenk flask. Chloroplatinic acid (6 mg,  $1.16 \times 10^{-2}$  mmol) was added to the solution and the reaction mixture was stirred at room temperature under nitrogen in the dark for 22 hours. The crude reaction mixture was purified by vacuum distillation (75 - 85 °C at 1.6 mmHg) after the reaction was judged complete by NMR. The title compound was isolated as transparent oil. The product was either used immediately or stored under nitrogen in a desiccator. Under these conditions, the compound was stable for up to one month.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz- $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.17 (t, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ,  $^3J = 7$  Hz), 1.94 (s, 6H,  $-\text{BrC}(\text{CH}_3)_2-$ ), 1.81 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ,  $^3J = 7$  Hz and 4 Hz), 0.88 (t, 2H,  $-\text{SiCH}_2-$ ,  $^3J = 4$  Hz), 0.44 (s, 6H,  $-\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2-$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz- $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.5 ( $\text{SiCH}_3$ ), 14.9 ( $\text{SiCH}_2$ ), 22.2 ( $-\text{CH}_2-$ ), 30.8 ( $\text{CH}_3$ ), 55.9 (C), 67.6 ( $-\text{OCH}_2-$ ), 171.6 (CO).

#### 4.5.2.2 Initiator Immobilization on a Mica Surface

Freshly cleaved mica sheets ( $2 \text{ cm}^2$ ) were activated by a  $\text{H}_2\text{O}/\text{Argon}$  plasma, using a Plasma Prep II from SPI Supplies, to create hydroxyl groups on the surface. Mica surfaces were placed under vacuum ( $5 \times 10^{-1} \text{ mTorr}$ ) in the plasma chamber. The gases were introduced to reach partial pressures of 80 mTorr for argon and 300 mTorr for water (the detailed procedure appears in reference 14). After plasma activation, the mica samples were removed from the chamber and they were immediately transferred under nitrogen to a compartmentalized reactor containing the initiator ( $10^{-2} \text{ M}$ ) dissolved in anhydrous toluene. The samples were allowed to stand in the solution at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  for given periods of time. The mica sheets were removed from the solution, thoroughly washed in toluene, absolute ethanol, Milli Q water, and then dried under nitrogen. When not in use, the samples were stored in a desiccator under nitrogen.

#### 4.5.2.3 Surface-Initiated Polymerization of *tert*-butyl Acrylate

The polymerization conditions applied to mica substrates are as follows.  $\text{CuBr}$  (6.46 mg,  $4.5 \times 10^{-2} \text{ mmol}$ ),  $\text{CuBr}_2$  (1 mg,  $4.5 \times 10^{-3} \text{ mmol}$ ) were placed into a 50 mL flame dried double neck round-bottom flask. The flask was degassed under vacuum at room temperature and backfilled with nitrogen three times. Freshly distilled and deoxygenated *tert*-BuA (30 mL, 207 mmol), anhydrous and deoxygenated DMF (15 mL) and deoxygenated  $\text{N,N,N',N',N''}$ -pentamethyl-diethylenetriamine (PMDETA) ( $10.5 \text{ }\mu\text{L}$ ,  $5 \times 10^{-2} \text{ mmol}$ ) were added to the solids and the mixture was stirred at room temperature under nitrogen for at least 10 minutes until a homogeneous green solution was obtained. A clean initiator-functionalized mica was placed into a flame dried Schlenk under nitrogen. The Schlenk was deoxygenated under vacuum and backfilled with nitrogen three times. 20 mL of the above-described polymerization solution was transferred into the Schlenk that was subsequently heated to  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  under nitrogen with stirring. After given reaction times, the

samples were removed and immersed in DMF. The surface was thoroughly rinsed with DMF, then rinsed further with absolute ethanol, Milli Q water and dried under nitrogen. When not in use, the mica sheets were stored in a desiccator under nitrogen.

### 4.5.3 Measurements

NMR measurements were performed using a Bruker 400 MHz FT-NMR spectrometer.

Contact angle measurements were carried out using a FTA200 Dynamic Contact Angle Analyzer (First Ten Ångstrom) with the sessile drop method. Data analysis was performed with the Fta32 Video software. Milli Q quality water was used as the probe liquid. Three separate measurements were done for each substrate and the angle data per substrate were statistically combined. The mean contact angle averaged over three measurements was  $\pm 2^\circ$ .

AFM imaging and AFM film thickness measurement were carried out using a Multimode AFM and a NanoScope IIIa controller (Digital Instruments) operated in tapping mode. All measurements were performed in air using commercial silicon cantilevers. Data analysis was performed using the NanoScope III software (version 5.30r3sr3). Film thickness on the mica surfaces was measured using AFM. A small piece of freshly cleaved mica ( $30 \text{ mm}^2$ ) was deposited on a larger freshly cleaved mica surface ( $200 \text{ mm}^2$ ). The strong self-adhesion of mica results in a mask that protects the large cleaved surface from subsequent chemical reactions such as plasma activation, initiator immobilization, and radical polymerization while the exposed portion can undergo these reactions. The mask can be physically removed, by peeling it from the edges, at any stage to reexpose the atomically smooth virgin mica corresponding to a water contact angle of  $0^\circ$ . A step-height

difference between the freshly exposed and the reacted portions of the surface can be quantified accurately by AFM upon removing the protecting mask.

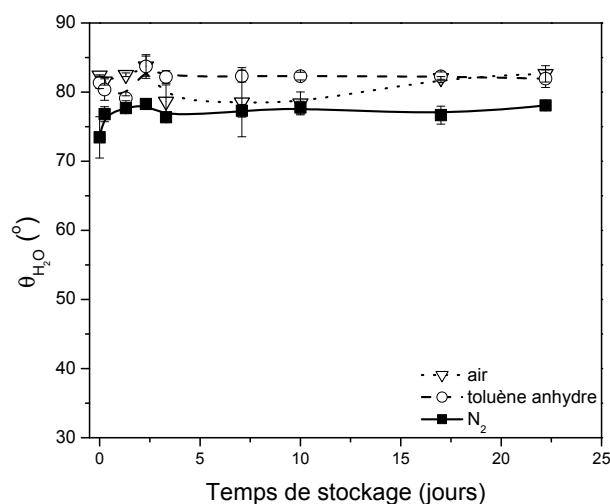
TOF-SIMS studies were carried out on an ION-TOF SIMS IV (Münster, Germany). The instrument has an operating pressure of  $7 \times 10^{-9}$  Torr. Samples were bombarded with a pulsed liquid metal ion source ( $^{69}\text{Ga}^+$ ), at energy of 25 keV. The gun was operated with a 27 ns pulse width, 1.47 pA pulsed ion current for a dosage of  $5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>, just on the threshold level for static SIMS. Secondary ions were detected with a Reflectron time-of-flight analyzer, a multichannel plate (MCPs), and a time-to-digital converter (TDC). Measurements were performed with a typical acquisition time of 100 s, at a TDC time resolution of 200 ps. Charge neutralization was achieved with an electron flood gun. Secondary ion spectra were acquired from an area of  $40 \times 40$   $\mu\text{m}$ . The mass resolution,  $R = m/\Delta m$ , was 8,000 on  $^{29}\text{Si}^+$ , where  $m$  is the target ion mass and  $\Delta m$  is the resolved mass difference at the peak half-width. All ion images were acquired over  $500 \times 500$   $\mu\text{m}$ , with  $128 \times 128$  pixels (1 pulse per pixel), using at least at three different positions per sample.

## 4.6 Résultats complémentaires non publiés

Cette section rapporte des résultats non publiés sur la stabilité, dans différentes conditions environnementales, de la couche d'amorceur greffé sur le mica.

L'évolution de l'angle de contact de la couche d'amorceur en fonction du temps a été suivie pour des surfaces de mica stockées dans différents média tels que le toluène anhydre, l'air et l'azote (Figure 4.4). Ces conditions ont été choisies car le toluène anhydre est le solvant utilisé pour la réaction de greffage tandis que l'air et l'azote représentent les

atmosphères sous lesquelles les surfaces sont stockées lorsqu'elles ne sont pas utilisées immédiatement. Pour chaque condition environnementale, les angles de contact ont été mesurés en fonction de la durée de stockage et le même échantillon a été utilisé pendant toute l'étude. Une fois la mesure enregistrée, l'échantillon a été re-stocké dans son milieu environnemental. L'angle de contact est directement relié au taux de recouvrement de l'amorceur si bien qu'une diminution de l'angle de contact avec le temps signifie que la quantité d'amorceur greffée diminue et donc qu'un phénomène de dégreffage a lieu traduisant une instabilité de la couche greffée.



**Figure 4.4.** Evolution de l'angle de contact de la couche d'amorceur greffée en fonction du temps pour des surfaces de mica stockées dans l'air, le toluène anhydre et l'azote. Les lignes pleines et en pointillée sont un guide pour l'œil.

D'après la Figure 4.4, la valeur de l'angle de contact reste constante sur une durée de trois semaines indépendamment des conditions de stockage ce qui démontre que la couche d'amorceur greffée sur le mica activé est stable sous les conditions de greffage (e.g. toluène anhydre) et de stockage (e.g. air et azote) pour une longue période. Ces résultats sont en accord avec des études publiées démontrant que des couches d'alkylsilanes greffés sur du mica activé au plasma sont stables.<sup>25-28</sup>



## 4.7 References

1. Raviv, U., *et al. Nature* **2003**, 425, 163-165.
2. Abraham, T., *et al. Macromolecules* **2000**, 33, 6051-6059.
3. Abraham, T., *et al. Langmuir* **2000**, 16, 4286-4292.
4. Edmondson, S., *et al. Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 14-22.
5. Pyun, J., *et al. Macromol. Rapid Commun.* **2003**, 24, 1043-1059.
6. Tsujii, Y., *et al. Adv. Polym. Sci.* **2006**, 197, 1-45.
7. Klein, J. *Croat. Chem. Acta* **1990**, 63, 441-454.
8. Parsonage, E., *et al. Macromolecules* **1991**, 24, 1987-1995.
9. Dunlop, I. E., *et al. Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 205, 2443-2450.
10. Ghannam, L., *et al. Polymer* **2004**, 45, 7035-7045.
11. Meier, L. P., *et al. Macromolecules* **1994**, 27, 1637-1642.
12. Kurihara, K., *et al. Colloids Surf., A* **1995**, 103, 265-272.
13. Gunari, N., *et al. Macromolecules* **2006**, 39, 2219-2224.
14. Liberelle, B., *et al. Langmuir* **2007**, 23, 9263-9270.
15. Tripp, C. P., *et al. Langmuir* **1995**, 11, 149-155.
16. Ulman, A. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1533-1554.
17. Husseman, M., *et al. Macromolecules* **1999**, 32, 1424-1431.
18. Matyjaszewski, K., *et al. Macromolecules* **1999**, 32, 8716-8724.
19. Ramakrishnan, A., *et al. Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23, 612-616.
20. Cassie, A. B. D., *et al. Trans. Faraday Soc.* **1944**, 3, 16.
21. Israelachvili, J., *et al. Langmuir* **1989**, 5, 288-289.
22. Devaux, C., *et al. Eur. Phys. J. E* **2002**, 7, 345-352.
23. Jones, D. M., *et al. Langmuir* **2002**, 18, 1265-1269.
24. Boyes, S. G., *et al. Macromolecules* **2003**, 36, 9539-9548.
25. Wood, J., *et al. Langmuir* **1994**, 10, 2307-2310.
26. Kim, S., *et al. Langmuir* **2002**, 18, 2125-2129.
27. Malham, I. B., *et al. Langmuir* **2009**, 25, 5631-5636.
28. Liberelle, B., *et al. Langmuir* **2008**, 24, 3280-3288.

## Chapitre 5

# Polymer Brush Covalently Attached to OH-Functionalized Mica Surface via Surface-Initiated ATRP: Control of Grafting Density and Polymer Chain Length

### 5.1 Abstract

The controlled grafting density of poly(*tert*-butyl acrylate) was studied on OH-activated mica substrates via surface-initiated atom-transfer radical polymerization (ATRP). By properly adjusting parameters such as the immobilization reaction time and the concentration of an ATRP initiator, a wide range of initiator surface coverages and hence polymer densities on mica were possible. The covalently immobilized initiator successfully promoted the polymerization of *tert*-butyl acrylate on mica surfaces. The resulting polymer layer thickness was measured by AFM using a step-height method. Linear relationships of the polymer thickness with respect to the molecular weight of the free polymer and with respect to the monomer conversion were observed, suggesting that ATRP is well controlled and relatively densely end-grafted layers were obtained. The polymer grafting density controlled by adjusting the initiator surface coverage was confirmed by the polymer layer swelling capacity and film thickness measurements.

## 5.2 Introduction

The design, fabrication, and characterization of polymer bearing surfaces have attracted much attention for many potential applications including nanocomposites, microelectronic devices, and biological applications.<sup>1-7</sup> The properties of polymer-functionalized surfaces depend strongly on the polymer conformation, which is influenced by several parameters such as the way in which the polymer is attached, the polymer surface density, the polymer thickness, the choice of solvent, the degree of ionization of the polymer, and the environmental conditions (i.e. pH, ionic strength, applied load, temperature, etc.). The distinctive conformation of polymers that are densely end-tethered offers specific properties of particular interest in several technological applications including steric stabilization of colloidal systems,<sup>8-10</sup> drug delivery providing in vivo sheath properties of carriers,<sup>11-13</sup> and water-based tribology.<sup>14-17</sup> There is great interest in controlling the grafting density of end-tethered polymers in order to influence the polymer conformation and hence to manipulate the surface properties.

Graft-from and graft-to strategies have been used widely to control the polymer grafting density.<sup>18-21</sup> The most appropriate approach for covalently binding polymers to chemically active substrates is by surface-initiated graft-from polymerization because a wide range of grafting densities are possible. Several strategies have attempted to control the initiator grafting density on surfaces,<sup>22</sup> including self-assembled monolayers from either a mixture of initiator and inert (dummy) molecules or Langmuir-Blodgett deposition,<sup>23, 24</sup> and the photodecomposition of immobilized initiators.<sup>25</sup> Unfortunately, these techniques are suitable only for specific initiators, and they have limited success in controlling the initiator density. The initiator grafting density can alternatively be controlled by modifying simple parameters such as the initiator concentration and grafting time. This was attempted through the vapor-phase deposition of an initiator on a substrate using a concentration

gradient.<sup>26-28</sup> Similar to other techniques, this approach has limited appeal because atomically rough surfaces were obtained, resulting from a gradual variation in the film thickness.

Previous methods of controlling the initiator grafting density have been applied exclusively to silicon wafers or gold substrates, whereas mica has been overlooked. Mica is of importance because of its atomically smooth and transparent surface on which molecular surface properties and surface forces can be measured accurately using a surface forces apparatus (SFA). Attempts at initiator immobilization on mica for surface-initiated polymerization have previously been reported. However, these are limited to cationic initiators<sup>29-33</sup> because native mica is chemically inert and therefore only the physisorption of molecules is possible. Polymers grafted from physisorbed initiators are weakly bound to mica, and they are susceptible to cleavage and changes in grafting density as a result of variations in environmental conditions such as ionic strength, pH, and solvent quality and the application of physical forces (i.e. compression and shear). Consequently, systematic control of polymer grafting density and conformation is not readily possible on native mica.

Recently, the covalent immobilization of an ATRP initiator on mica was demonstrated by activating the inert substrate via water-plasma treatment.<sup>34</sup> Reactive OH groups are created by this surface-activation method and are capable of undergoing standard bond formation with chlorosilanes similar to those with silicon substrates. The resulting siloxane bond between the mica substrate and the initiator is stable in various organic solvents and toward variations in environmental conditions.<sup>35</sup> Despite this covalent immobilization, little is known about the reactivity and the immobilization kinetics of initiators on mica. This information is of particular interest because it is required for obtaining polymers with defined grafting density and for tailoring the polymer conformation. We therefore investigated the unprecedented ATRP polymerization of end-

tethered polymers on activated mica surfaces and the tailoring of polymer surface density by controlling the initiator grafting density. The means by which this control is possible by modifying simple parameters such as initiator concentration and immobilization reaction time is also presented.

## 5.3 Experimental Section

### 5.3.1 General Methods Materials

Chemicals were used as received from Aldrich unless otherwise stated. Copper bromide (CuBr) was purified by washing in glacial acetic acid overnight, after which it was filtered and washed with absolute ethanol and ether and then dried under vacuum overnight. The light-green product was stored in a desiccator under argon until use. *tert*-Butyl acrylate (*t*BA) was purified by passage through a column of basic alumina and then distillation under vacuum. Milli-Q-quality water was obtained from a Millipore gradient A 10 purification system (resistance 18.2 M $\Omega$ -cm, TOC = 4 ppb). All organic solvents used for cleaning were filtered over 0.2  $\mu$ m Teflon membrane and then distilled prior to use. Ruby mica sheets were obtained from S & J Trading Inc.

Plasma Prep II from SPI Supplies was used to activate the mica surfaces using argon (5.0 grade) and Milli-Q-quality water. All surface manipulations were performed in a clean laminar airflow cabinet, preventing dust deposition on the surfaces, and all glassware was carefully cleaned. The compartmentalized reaction vessel was cleaned using piranha solution (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 70:30 v/v) and then dried in a clean oven at 120 °C at atmospheric pressure.

### 5.3.2 Surface Preparation and Initiator Immobilization on a Mica Surface

The initiator, 3-(chlorodimethylsilyl)propyl-2-bromoisobutyrate, was synthesized as previously reported.<sup>34</sup> When necessary, a small piece of mica (0.5 cm<sup>2</sup>) was adhered to the freshly cleaved mica surface (2 cm<sup>2</sup>) as a mask for protecting the cleaved surface from subsequent chemical reactions.<sup>34</sup> Freshly cleaved mica sheets (2 cm<sup>2</sup>) were activated by H<sub>2</sub>O / argon plasma using a Plasma Prep II from SPI Supplies, creating hydroxyl groups on the surface.<sup>36</sup> Mica surfaces were placed under vacuum ( $5 \times 10^{-1}$  mTorr) in the plasma chamber. The gases were introduced to reach partial pressures of 80 mTorr for argon and 220 mTorr for water. Plasma activation was performed for 5 min at 40 W. After the plasma treatment, the mica surfaces were left in the chamber under vacuum ( $5 \times 10^{-1}$  mTorr) for 5 min. Then, the mica samples were removed from the chamber and then immediately transferred to a compartmentalized reactor under nitrogen containing the ATRP initiator dissolved in anhydrous toluene at a given concentration. The samples were allowed to react in the solution at room temperature for given periods of time. The mica sheets were then removed from the solution, thoroughly washed in toluene, absolute ethanol, and Milli-Q water, and then dried under nitrogen. When not in use, the samples were stored in a desiccator under nitrogen.

### 5.3.3 Surface-Initiated Polymerization of *tert*-Butyl Acrylate with Added Deactivator

Freshly distilled *t*BA and acetone were deoxygenated under argon for 1 h. CuBr (107.6 mg,  $7.5 \times 10^{-4}$  mol) and CuBr<sub>2</sub> (5 mg,  $2.2 \times 10^{-5}$  mol) were placed into a 100 mL flame-dried double-necked round bottomed flask. The flask was degassed under vacuum at room temperature and backfilled with argon three times. Deoxygenated *t*BA (50 mL, 0.35 mol), deoxygenated acetone (25 mL), and N,N,N',N',N''-pentamethyl-diethylenetriamine (PMDETA) (204  $\mu$ L,  $1 \times 10^{-3}$  mol) were added to the solids, and the mixture was stirred at

room temperature under argon until a homogeneous green solution was obtained. A clean initiator functionalized mica sample was placed into a flame-dried Schlenk flask under argon. The Schlenk flask was deoxygenated under vacuum and backfilled with argon three times. Twenty milliliters of the above-described polymerization solution was transferred into the Schlenk flask that was subsequently heated to 60 °C under argon with stirring. After the given reaction times, the reaction was stopped by dilution with acetone, and the surface was removed and then immersed in acetone. The surface was thoroughly rinsed with acetone, rinsed further with absolute ethanol and Milli-Q water, and then dried under nitrogen. When not in use, the mica sheets were stored in a desiccator under nitrogen.

### **5.3.4 Surface-Initiated Polymerization of *tert*-Butyl Acrylate with Added Free Initiator**

Freshly distilled *t*BA and acetone were deoxygenated under argon for 1 h. CuBr (120.5 mg,  $8.4 \times 10^{-4}$  mol) was placed into a 100mL flame-dried double-necked round-bottomed flask. The flask was degassed under vacuum at room temperature and backfilled with argon three times. Deoxygenated acetone (28 mL), deoxygenated *t*BA (56 mL, 0.38 mol), N,N,N',N',N''-pentamethyl-diethylenetriamine (PMDETA) (230  $\mu$ L,  $1.1 \times 10^{-3}$  mol), and ethyl-2-bromoisobutyrate as the free initiator were added to the solid, and the reaction mixture was stirred at room temperature under argon until a green solution was obtained. A clean initiator functionalized mica substrate was placed into a flame-dried Schlenk flask under argon, which was then deoxygenated under vacuum and backfilled with argon three times. An aliquot (20 mL) of the above-described polymerization solution was transferred into the Schlenk flask that was subsequently heated to 60 °C under argon with stirring. After the given reaction times, the Schlenk flask was placed in a cold bath, and an aliquot (1 mL) was removed for conversion measurement. The solution was then diluted with acetone, and the surfaces were removed and then immersed in acetone. The surface was rinsed with acetone, absolute ethanol, and Milli-Q water and then dried under nitrogen. The

surface was then cleaned by Soxhlet extraction in THF to remove any physisorbed polymer. Step-height measurements using AFM reveal no changes in the film thickness, confirming that a robust polymer film covalently bound to the mica surfaces is formed. When not in use, the mica sheets were stored in a desiccator under nitrogen. The polymer in solution was filtered through a column of neutral alumina to remove the catalyst. The solvent was evaporated, and the polymer molecular weight was determined by relative GPC.

### 5.3.5 Characterization Techniques

Contact angle measurements were carried out using an FTA200 dynamic contact angle analyzer (First Ten Ångstrom) with the sessile drop method. Data analyses were performed with the Fta32 Video software and using Milli-Q-quality water as the probe liquid. Three separate measurements were made for each substrate, and the angle data per substrate were statistically combined. The mean contact angle averaged over three measurements was  $\pm 2^\circ$ . The equilibrium contact angle of a chemically heterogeneous surface,  $\theta_{obs}$ , can be related to the fractions of the different chemical groups in terms of the phenomenological Cassie-Baxter equation and the modified related equations:<sup>37, 38</sup>

$$\begin{aligned} [1 + \cos(\theta_{obs})]^2 &= f_1[1 + \cos(\theta_1)]^2 + f_2[1 + \cos(\theta_2)]^2 \\ f_1 + f_2 &= 1 \end{aligned} \quad (5.1)$$

The water contact angle of a surface covered with a maximum number of hydrophobic small molecules,  $f_1 = 1$ , is assumed to be  $\theta_1 = 90^\circ$ , and the water contact angle against a surface containing only OH groups,  $f_2 = 1$ , is  $\theta_2 = 0^\circ$ .

AFM imaging and polymer film thickness measurements were acquired in air at room temperature using a Nanoscope IIIa extended controller and a MultiMode microscope (Digital Instruments, Santa Barbara, CA). Intermittent contact imaging (i.e., tapping mode imaging) was performed at a scan rate of 1 Hz for topographic imaging and at a scan rate of



0.5 Hz for step-height measurement using silicon cantilevers (Arrow, Nanoworld) with a resonance frequency of  $\sim 285$  kHz and a spring constant of  $\sim 42$  N/m. Images were acquired with medium oscillation damping (16-25%). AFM imaging and polymer film thickness measurements were made in DMF at room temperature using a Nanoscope IIIa extended controller and a Dimension 3100 microscope (Digital Instruments, Santa Barbara, CA) equipped with a custom-made fluid cell. Intermittent contact imaging (i.e., tapping mode imaging) was performed at a scan rate of 1 Hz for topographic imaging and at a scan rate of 0.5 Hz for step-height measurement using silicon cantilevers (MacroLevers E, Veeco) with a resonance frequency of  $\sim 6$ -10 kHz in liquid and a spring constant of  $\sim 0.1$  N/m. Films were imaged with the minimum force required to keep the AFM tip in contact with the surface. Data analyses were performed using the NanoScope III software (version 5.30r3sr3). The film thickness was measured at two different locations on each mica surface. For each measurement, two thickness values were determined using step-height analysis and bearing analysis. The reported values are mean thicknesses of the four values obtained on each surface. The surface roughness and the standard deviation were calculated for each measurement, and the largest value was reported as the error. A small piece of freshly cleaved mica ( $50 \text{ mm}^2$ ) was deposited on a larger freshly cleaved mica surface ( $200 \text{ mm}^2$ ) to provide a mask protecting a fraction of the large cleaved mica surface from chemical reactions, plasma activation, initiator immobilization, and radical polymerization. The mask strongly adheres owing to self-adhesion forces. The mask can be physically removed by peeling it from the edges at any stage in the process to re-expose the atomically smooth unreacted mica, which gives a water contact angle of  $0^\circ$ . A step-height difference between the freshly exposed surface, from which the protective mask was removed, and the reacted portions of the surface can be quantified accurately by AFM.

The grafting density  $\sigma$  of the PtBA layer was calculated from the dry polymer thickness  $d$  using:

$$\sigma = \frac{d\rho N_A}{M_n} \quad (5.2)$$

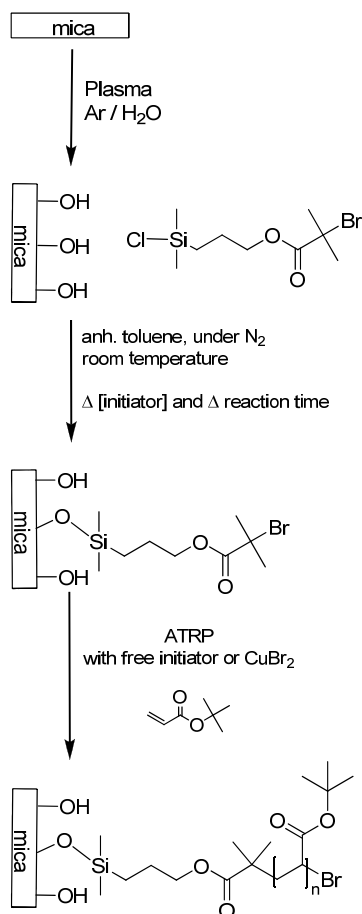
where  $\rho$  is the density of PtBA ( $1.047 \text{ g/cm}^3$ ),<sup>39</sup>  $N_A$  is Avogadro's number, and  $M_n$  is the molecular weight of the free polymer. The molecular weight of the free polymer was determined by GPC.

A Waters 717 plus autoinjector, three columns (Waters Styragel HR 6, HR 4, and HR 3), a Waters 1525 binary HPLC pump, and a Waters 2414 refractive index detector were used to determine the molecular weight and polydispersity of the PtBA in solution relative to those of polystyrene standards (Shodex SM-105) using THF as the eluant at a flow rate of 1 mL/min. Meanwhile, the monomer conversion was determined by NMR on a Bruker Avance 400 MHz FTNMR spectrometer in deuterated chloroform.

## 5.4 Results and Discussion

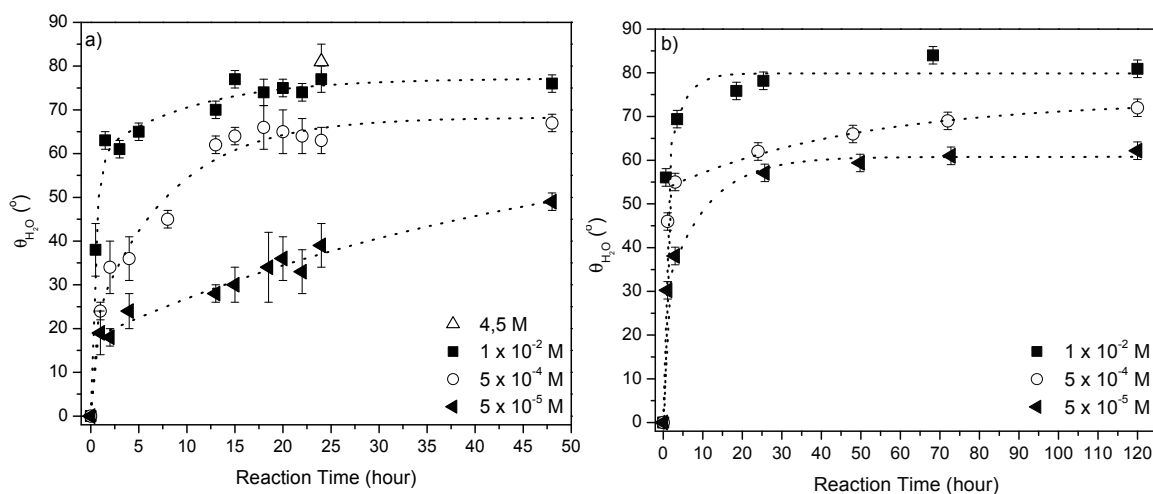
### 5.4.1 Control of Initiator Surface Coverage on Mica

Controlling the surface coverage of the immobilized initiator is a prerequisite for tailoring the grafting density of tethered polymers prepared by surface-initiated polymerization. Given that the initiator immobilization reaction with OH substrates is exothermic, the initiator surface coverage should be a function of both the immersion time and initiator concentration. The initiator grafting density on mica substrates was therefore investigated by modifying both the initiator concentration and the coupling reaction time (Scheme 5.1).



**Scheme 5.1.** Adsorption Reaction of the ATRP Initiator on Activated Mica and Surface-Initiated ATRP of *tert*-Butyl Acrylate from Covalently Bound Initiator Molecules on a Mica Substrate.

Water contact angle measurements were used to follow the extent of the initiator immobilization (Equation 5.1).<sup>37, 38</sup> The water contact angle measured for freshly plasma-activated mica surfaces is 0°. An increase in the water contact angle occurs with increasing surface density of the immobilized initiator owing to the hydrophobic character of the initiator-coated surface. As seen in Figure 5.1a, the water contact angle plateaus after several hours of initiator reaction with the OH surface, and the maximum contact angles observed are dependent on the initiator concentration.



**Figure 5.1.** Water contact angle as a function of reaction time for different initiator concentrations on the (a) mica substrate and (b) silicon wafer. The dotted lines are guides for the eyes. Data are mean values of at least two independent experiments, and the reported errors refer to the standard deviation of the independent experiments.

A wide range of initiator surface coverage, from 20 to 80%, is possible by systematically increasing the initiator concentration from  $5 \times 10^{-5}$  to  $10^{-2}$  M, and a maximum surface coverage of 90% was obtained by using the neat initiator (4.5 M, Table 5.1). At high initiator concentrations ( $10^{-2}$  M), the apparent initial reaction rate is much faster than at lower concentrations so that the control of surface coverage over time is unlikely and only high initiator surface coverages ( $\theta \approx 60^\circ$  or  $f_1 \geq 58\%$ ) are feasible (Figure 5.1a). However, at low ( $5 \times 10^{-5}$  M) to moderate initiator concentrations, the grafting reaction rate is constant across the time range. Intermediate surface coverage ( $20^\circ \leq \theta < 60^\circ$  or  $8\% \leq f_1 < 58\%$ ) is therefore possible by stopping the immobilization reaction at discrete intervals. Meanwhile, high initiator surface coverages are possible with moderate to high initiator concentrations, and intermediate surface coverages are possible at lower concentrations. This behavior confirms that the extent of initiator immobilization and hence the surface coverage can be controlled by both the initiator concentration and the grafting reaction time.

**Table 5.1.** Maximum Water Contact Angle ( $\theta_{\max}$ ) and Surface Coverage ( $f_1$ ) on the Mica Substrate and on the Silicon Wafer Obtained for Different Initial Initiator Concentrations.

Initiator concentration (M)	Mica substrate		Silicon wafer	
	$\theta_{\max}$ ( $^{\circ}$ ) <sup>a</sup>	$f_1$ (%) <sup>b</sup>	$\theta_{\max}$ ( $^{\circ}$ ) <sup>c</sup>	$f_1$ (%) <sup>b</sup>
4.5	81 ± 4	89		
1 × 10 <sup>-2</sup>	75 ± 3	81	80 ± 3	87
5 × 10 <sup>-4</sup>	64 ± 4	64	67 ± 4	69
5 × 10 <sup>-5</sup>	35 ± 6	23	60 ± 3	58

<sup>a</sup> Mean value of data observed at the plateau (between 18 and 48 hours). <sup>b</sup> The surface coverage was calculated from Equation 5.1. <sup>c</sup> Mean value of data observed at the plateau (between 24 and 120 hours).

AFM studies were used in conjunction with the water contact angle measurements to monitor the initiator surface coverage. Absolute film thickness measurements are possible by the straightforward AFM step-height technique (*vide infra*). This is in contrast to ellipsometry measurements, which require a knowledge of optical constants and are model-dependent. A smooth (rms = 0.11 nm) and homogeneous initiator layer 0.7 nm thick, corresponding to a surface coverage of 35%, was measured by AFM under our experimental conditions.<sup>34</sup> No variation in the surface roughness with increasing initiator surface coverage was observed.

To validate the observed variation in initiator surface coverage on mica, we examined the effect of both the initiator concentration and the immobilization reaction times on silicon wafers using the same experimental conditions as those used for mica. Silicon wafers differ from mica in that they possess native, stable surface hydroxyl groups.

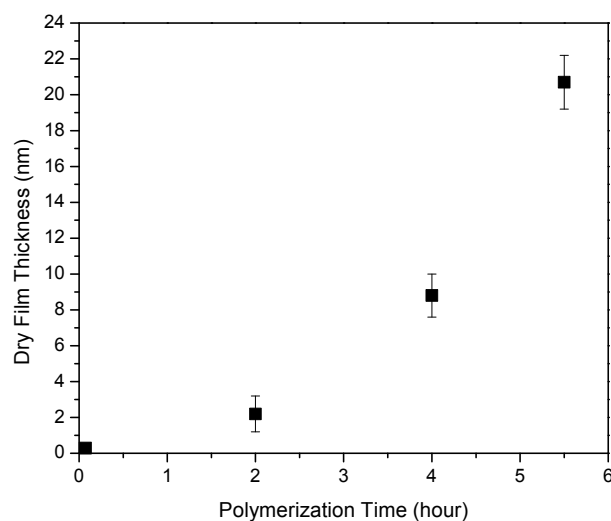
The water contact angle on bare silicon wafers is 0 and increases with initiator grafting reaction time in a manner similar to that for mica, reaching a plateau after  $\sim 24$  h (Figure 5.1b). As with mica, the water contact angle for immobilization of the initiator on the silicon wafer is dependent on the initiator concentration. However, the measured water contact angles were higher for the silicon wafers than for mica substrates (Table 5.1). The difference between the maximum contact angles observed between the two substrates for similar reaction conditions is a result of fewer active grafting sites that are available on mica surfaces relative to the number available on silicon wafers. The grafting reaction on activated mica is a competition between the lifetime of the hydroxyl groups and the adsorption kinetics of the grafting molecules.<sup>35</sup>

#### **5.4.2 Controlled Brush Polymerization from Initiator-Functionalized Mica Surfaces**

With ATRP, controlled polymer growth is ensured by the equilibrium between growing free radicals and dormant species. However, when the initiator is immobilized on a surface, its concentration is inadequate for generating sufficient deactivating species. This limits the control over the polymerization kinetics and hence the control over the polymer molecular weight of surface initiated polymerization. This challenge can be overcome by adding either a deactivator (i.e.,  $\text{Cu}^{\text{(II)}}$  ligand complex) or free initiator to the surface-initiated ATRP reaction. We examined both of these means for obtaining controlled polymerization of *t*BA on mica (Scheme 5.1).

We originally investigated the polymerization of *t*BA in the presence of a deactivator using the common catalyst system  $\text{Cu}^{\text{(I)}}\text{Br}/\text{Cu}^{\text{(II)}}\text{Br}_2/\text{PMDETA}$  at 60 °C.<sup>28, 40, 41</sup> The film thickness measured by AFM using the step-height difference between the dry polymer layer and the virgin mica confirmed that polymers are grown from the surface

(Figure 5.2). Despite this, a high-molecular-weight polymer ( $M_n = 50$  kg/mol) with a broad polydispersity index (1.6) was spontaneously formed in solution under our reaction conditions, suggesting uncontrolled polymerization. This was confirmed by thermally polymerizing *t*BA in the absence of the immobilized initiator, resulting in a polymer with similar  $M_n$  and PDI to those for polymerization in the presence of the immobilized initiator.



**Figure 5.2.** Polymer film thickness versus polymerization time for surface-initiated ATRP ( $\theta_1 = 44^\circ$ ) with  $\text{Cu}^{\text{(II)}}\text{Br}_2$  added as a deactivator.

Because polymerization with the  $\text{Cu}^{\text{(II)}}$  deactivator led to uncontrolled polymerization, we examined whether controlled polymerization of *t*BA with a free initiator was possible. The addition of free initiator to the polymerization solution is known to give rise to well-controlled polymerization whereas the [monomer]/[free initiator] ratio affects the polymer film thickness.<sup>24, 42</sup> Controlled polymerization on mica was examined using three different samples with a similar initial surface coverage ( $f_1 \approx 60\%$ ) by subjecting them to identical ATRP polymerization conditions and time, but with different concentrations of free initiator. This was necessary for identifying the optimal initiator concentration for obtaining controlled polymerization. From the data reported in Table 5.2,

it is evident that both the free polymer molecular weight and the film thickness increase with decreasing free initiator concentration.

**Table 5.2.** Influence of the Grafted Polymer Film Thickness as a Function of Free ATRP Initiator Concentration.

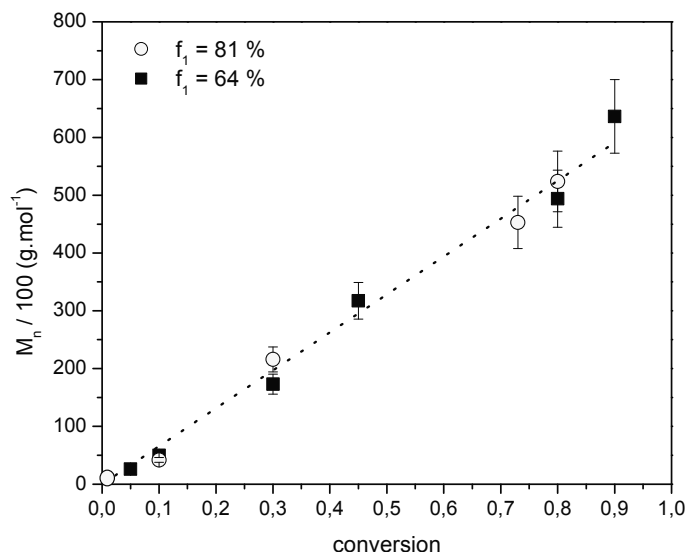
immobilized initiator substrate		ATRP conditions <sup>a</sup>		grafted polymer substrate	
$\theta_{water}$ ( $^{\circ}$ )	$f_1$ (%) <sup>b</sup>	[free initiator] (mM)	$M_n$ of polymer in solution ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) <sup>c</sup>	Thickness (nm) <sup>d</sup>	$\theta_{water}$ ( $^{\circ}$ )
$59 \pm 2$	57	20	1870	$0.5 \pm 0.2$	$61 \pm 2$
$62 \pm 2$	61	10	17 300	$6 \pm 1$	$79 \pm 2$
$63 \pm 2$	63	5	47 000	$33 \pm 2$	$84 \pm 2$

<sup>a</sup> The polymerization time was 20.6 h. <sup>b</sup> Calculated from Equation 5.1. <sup>c</sup> Measured by GPC.

<sup>d</sup> Measured by AFM using step-height method.

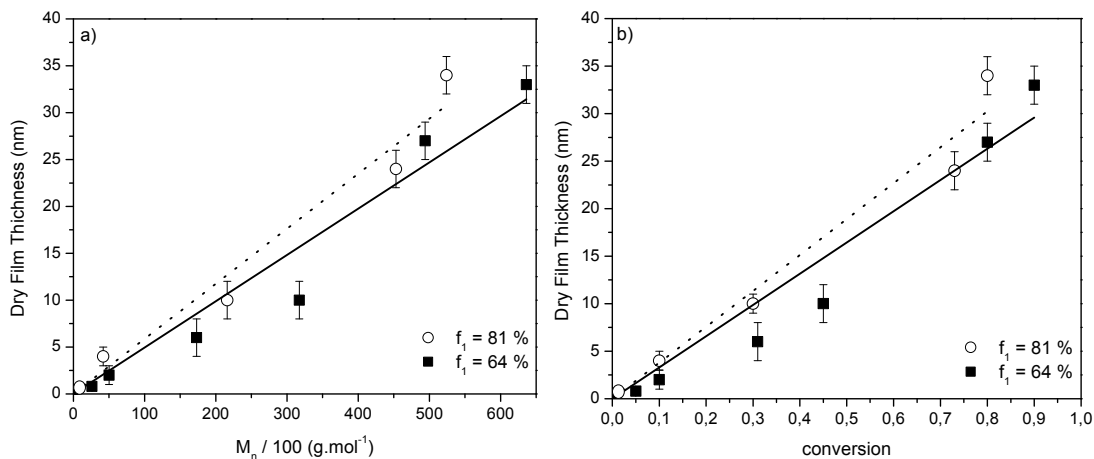
The data also show a correlation between the polymer film thickness measured by AFM and the molecular weight of the free polymer in solution. The optimal initiator concentration of 5 mM was chosen for subsequent polymerization studies because high molecular weights of free polymer in solution were possible after 21 h of reaction time. The large polymerization time provides a wide window in which to study the film thickness while giving polymer layers that are sufficiently thick for accurate measurements by AFM. Confirmation that the free initiator concentration chosen can control the polymerization is deduced from the linear relation between the molecular weight of the free polymer and the monomer conversion for two series of mica substrates (Figure 5.3). The controlled growth of the polymer in solution was found to be independent of the initiator grafting density ( $f_1 = 81$  and 64%).





**Figure 5.3.** Molecular weight of free polymer versus monomer conversion for surface-initiated ATRP with 5 mM added initiator at two different initiator surface coverages. The dotted line is a guide for the eyes.

The variation of the grafted layer thickness with respect to the monomer conversion and the molecular weight of the free polymer is also expected to be linear for relatively dense end-grafted polymer layers prepared by controlled surface-initiated ATRP.<sup>24, 42, 43</sup> This is indeed the case as seen by the linear relation between the polymer film thickness measured under dry conditions by AFM and both the molecular weight of the free polymer and the monomer conversion (Figure 5.4). This behavior confirms that controlled polymerization is possible with the selected free initiator concentration and that the number of active chains on the surface remains constant during polymerization as a result of the deactivation process between the activated radical and the dormant chains. In the case of uncontrolled ATRP, the film thickness would increase and then level off because of the terminal coupling of the active radicals.<sup>40, 44, 45</sup>

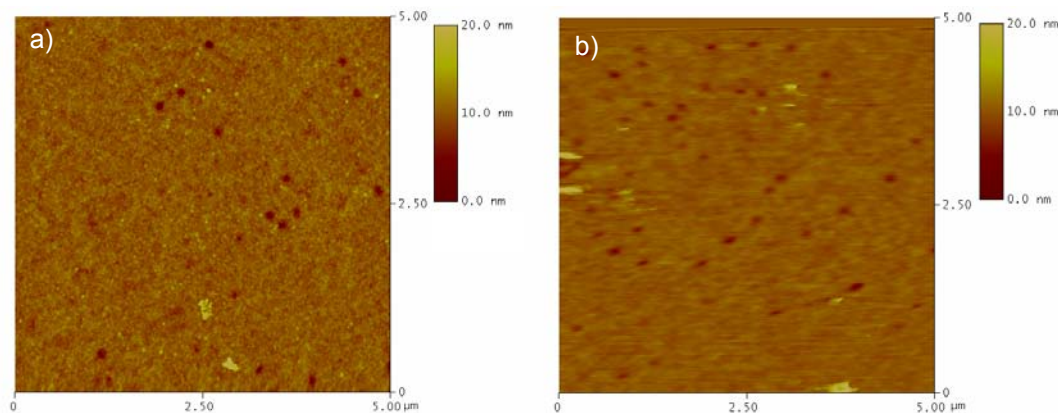


**Figure 5.4.** Growth of polymer film on mica at two different surface coverages of immobilized initiator. (a) Dry film thickness of the grafted PtBA versus molecular weight of free polymer and (b) dry film thickness of the grafted PtBA versus monomer conversion. The dotted lines are guides for the eyes.

The differences observed for the film thickness between the two series of mica result from the difference in initiator grafting density (vide infra). The reproducibility of the polymer thickness has been investigated for five independent surfaces with a similar initiator surface coverage ( $f_1 = 81\%$ ) and for a molecular weight in solution of  $51 \pm 2$  kg/mol. The variation in film thickness is  $\pm 6$  nm. After polymerization, the grafted polymer mica sheets were washed via Soxhlet extraction in THF for 5 h to remove any physisorbed polymer. Step-height difference measurements by AFM before and after extraction revealed no changes in the film thickness, confirming that the polymer chains are covalently bound to the mica surface.

One of the benefits of controlled surface-initiated ATRP is that all chains grow simultaneously so surfaces with low roughness are expected. The roughness of the polymer layer covalently grafted onto mica was investigated by AFM in both dry and swollen states. It is evident from Figure 5.5 that homogeneous, smooth polymer layers with rms values of

1.2 and 1.4 nm for dry and swollen states, respectively, are possible under our ATRP conditions.



**Figure 5.5.** AFM images ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) of a PtBA layer for an initial initiator coverage of 81% in (a) the dry state (rms = 1.2 nm) and (b) the swollen state in DMF (rms = 1.4 nm).

ATRP is not only a controlled polymerization method but also possesses living character, allowing further chain extension of pre-existing polymers. To confirm the activity of the terminal bromine atoms on the grafted chains, re-ATRP of *t*BA on a PtBA layer was carried out using the same experimental conditions as those used for the ATRP of initiator covered mica surfaces. However, polymerization using 5 mM free initiator did not reinitiate the ATRP, and no increase in the film thickness was measured by AFM (Table 5.3). Because the concentration of free initiator in solution alters the film thickness, re-ATRP was conducted in the presence of different initiator concentrations, ranging from 0 to 3 mM (Table 5.3). Repolymerization was possible in all three cases, resulting in an increased film thickness after 21 h of reaction time. A 50 nm increase in the film thickness was measured by AFM for the polymerization carried out in the absence of free initiator resulting in uncontrolled polymer growth.<sup>46</sup> Meanwhile, increases in the polymer layer thickness of 14 and 11 nm were measured with initiator concentrations of 1 and 3 mM, respectively. These results confirm that the end-tethered polymers still possess their terminal bromine atoms and they can reinitiate, allowing ATRP.

**Table 5.3.** Increase in Film Thickness under Various Conditions to Reinitiate ATRP.

[free initiator] (mM)	Initial film thickness (nm) <sup>a</sup>	Final film thickness (nm) <sup>a</sup>	Increase in film thickness (nm) <sup>a</sup>
5	10 ± 2	10 ± 2	0
3	6 ± 2	17 ± 2	11
1	17 ± 2	31 ± 3	14
0	4 ± 2	53 ± 2	49

<sup>a</sup> Measured by AFM using step-height method.

### 5.4.3 Polymer Grafting Density Control

To validate the density control of the end-tethered polymer on mica, we measured the polymer layer thickness at different initiator surface coverages for a given monomer conversion. The effective concentration of the grafted initiator is sufficiently low that the change in initiator concentration with the variation in surface coverage can be neglected. On the basis of the polymerization rate equation of homogeneous bulk ATRP,<sup>47</sup> we can assume that the polymerization rate on the surface is independent of the initiator grafting density and that the molecular weight of the end-tethered polymers is similar for all samples. For a given molecular weight, the grafted layer is expected to be thicker for densely tethered polymers because they adopt a stretched conformation as a result of lateral repulsions between adjacent chains. This is in contrast to a sparsely grafted polymer layer where the polymers are free to adopt any conformation. Four samples of different initiator surface coverages were subjected to ATRP under identical polymerization conditions of 12 h with 5 mM free initiator. The molecular weight of the resulting solution polymer was 52 ± 2 kg/mol. The thickness of the grafted polymer layer, measured by AFM under dry

conditions, increased with increasing initiator surface coverage (Table 5.4), implying an increase in polymer grafting density.

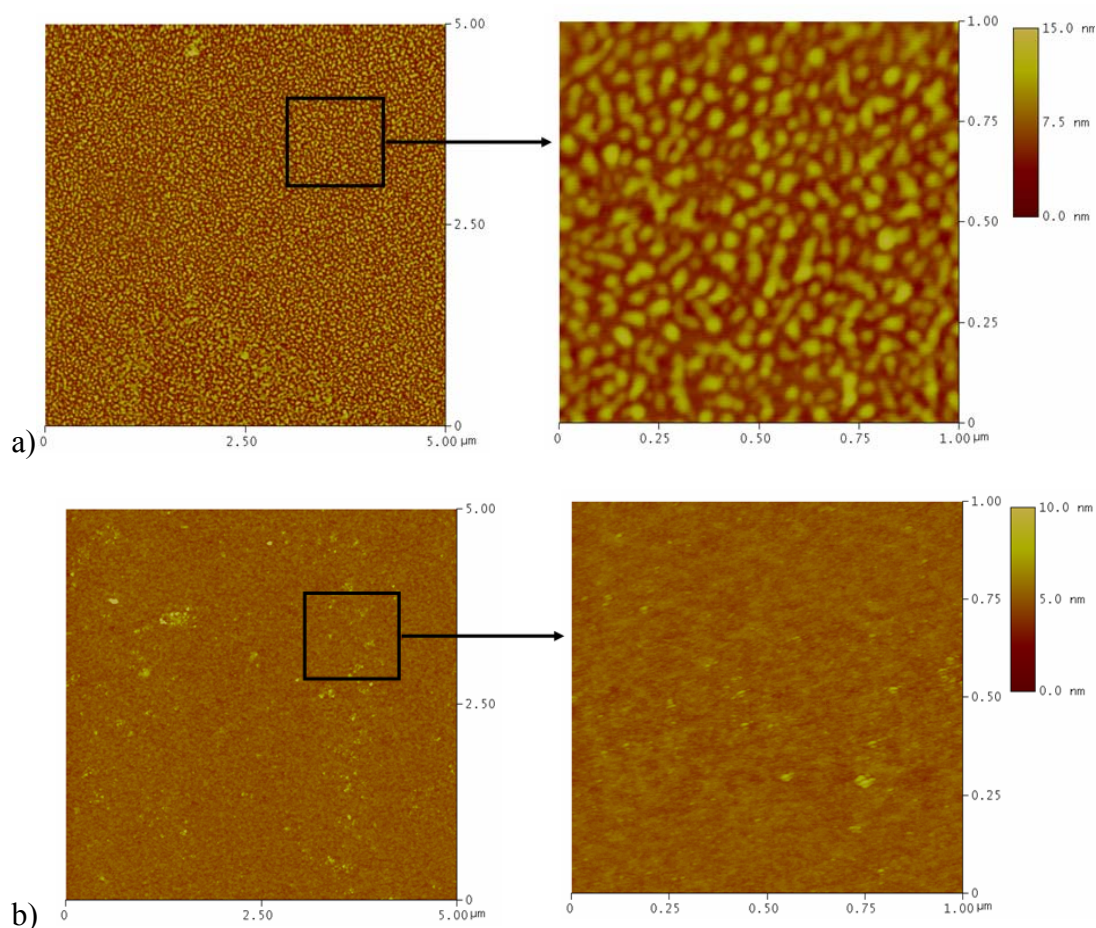
**Table 5.4.** Effect of Initiator Surface Coverage on the Film Thickness of P $t$ BA Grafted onto Mica.

immobilized initiator substrate		$M_n$ (g/mol) <sup>b</sup>	grafted polymer substrate			
$\theta_{water}$ ( $^\circ$ )	$f_1$ (%) <sup>a</sup>		Thickness (nm) <sup>c</sup>		$\sigma$ (chain/nm <sup>2</sup> ) <sup>d</sup>	% increase in thickness <sup>e</sup>
			dry state	swollen state		
34 $\pm$ 2	22	55 900	2 <sup>f</sup>	0.6 <sup>f</sup>	0.03	- 70
46 $\pm$ 2	38	53 000	7 $\pm$ 2	31 $\pm$ 2	0.08	342
66 $\pm$ 2	67	49 400	26 $\pm$ 2	33 $\pm$ 2	0.32	27
78 $\pm$ 2	85	52 400	33 $\pm$ 2	36 $\pm$ 2	0.40	9

<sup>a</sup> Calculated from Equation 5.1. <sup>b</sup> Measured by GPC. The average  $M_n$  for the four samples is 52  $\pm$  2 kg/mol. <sup>c</sup> Measured by AFM in air and in DMF using step-height method. <sup>d</sup> Calculated from Equation 5.2. <sup>e</sup> % swelling =  $((d_{swollen} - d_{dry}) / d_{dry}) \times 100$ . <sup>f</sup> The step-height is of the order of the rms value.

The variation in polymer grafting density could also be observed by the way in which polymer chains are organized on the surface. At low initiator surface coverage ( $f_1 = 22\%$ ), the hydrophobic polymer chains minimized their interactions with the hydrophilic surface by forming regular aggregates (Figure 5.6a). The aggregate sizes range from 27 to 53 nm in diameter and 3 to 8 nm in height. These sizes are considerably larger than for an isolated collapsed chain (vide infra), suggesting that the aggregates are formed from

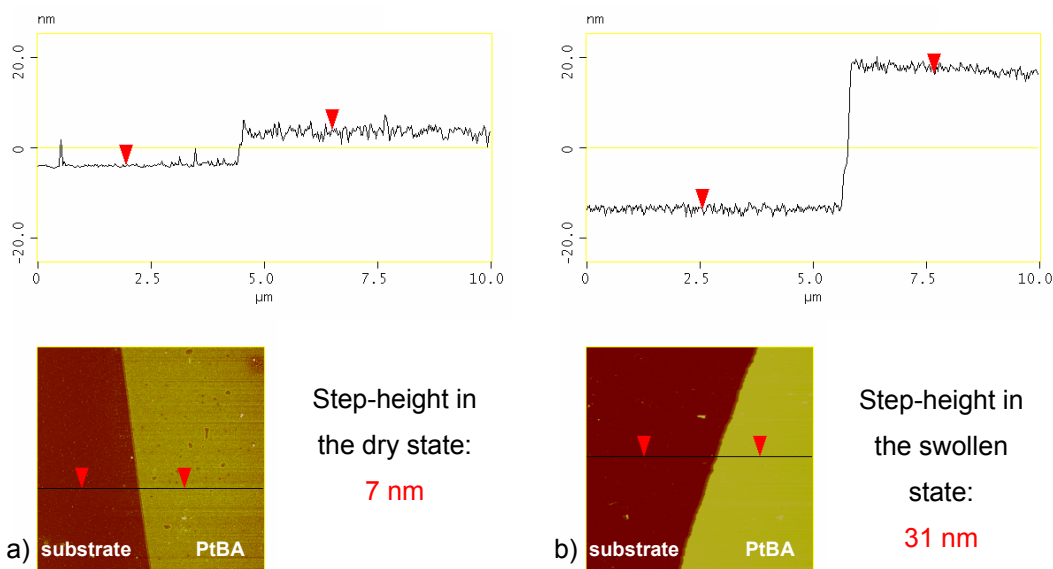
multiple chains. At higher initiator surface coverage ( $38 < f_1 < 85\%$ ), these aggregates are not present because the chains are closely and homogeneously packed in a very dense polymer layer (Figure 5.5a).



**Figure 5.6.** AFM images of a PtBA layer for an initial initiator coverage of 22%: (a) in the dry state (rms = 2 nm) and (b) in the swollen state in DMF (rms = 0.4 nm).

The thickness of the grafted polymer layers was also measured by AFM in DMF. This solvent was chosen because it is a good solvent for PtBA and it could therefore swell the polymer layer (Figure 5.7). The amount of swelling of the end-tethered polymers is expected to be less for high grafting densities than for low grafting densities. This is

because, for a given molecular weight, densely grafted polymers adopt an extended conformation independent of the solvent condition compared to that of low grafting densities. As shown in Table 5.4, the percentage of swelling decreases from 340 to 9% with increasing initiator surface coverage from 38 to 85%. The negative value of the measured swelling for the initiator surface coverage of 22% is due to changes in the polymer conformation between the dry and swollen states. The polymer chains aggregated on the surface under dry conditions, but they were completely solvated in the presence of DMF, resulting in a smooth, flat layer of 0.6 nm (Figure 5.6b and Table 5.4). After rinsing the polymer substrate with DMF, acetone, and ethanol and drying it under nitrogen, an AFM study in air revealed that the polymer aggregates were recovered, confirming the irreversible polymer attachment and the reversible change in the polymer conformation (Figure 5.6a). The grafting density ( $\sigma$ ) of the end-grafted polymer films can be estimated by Equation 5.2 and from the corresponding free polymer molecular weight assuming that the molecular weight of the end-tethered polymers is similar to that of the free polymer in solution, which was previously demonstrated.<sup>19</sup> The resulting values of  $\sigma$  increase from 0.03 to 0.40 chain/nm<sup>2</sup> with increasing initiator surface coverage from 22 to 85%. This trend confirms that the polymer grafting density depends on the initiator surface coverage. Therefore, the polymer grafting density can ultimately be tailored by varying the initiator surface coverage simply by controlling the initiator concentration and the immobilization reaction time.



**Figure 5.7.** AFM images showing the step-height difference between the unreacted mica from which the mask was removed and the polymer functionalized surface for initial initiator coverage of 38%: (a) in the dry state and (b) in the swollen state in DMF.

The conformation of the grafted chains can be probed by comparing the measured thickness to the characteristic size of the polymers in solution. The contour length, also known as the maximum extended chain length, can be used as a reference for the maximum polymer layer thickness whereas the size of a free collapsed coil (in bad solvent) can be used as a reference for the minimum thickness. The extended chain length of a linear polymer chain of  $52 \pm 2$  kg/mol is ca. 100 nm ( $DP_n \times 0.25$  nm, where 0.25 nm is the size of a repeat unit)<sup>48</sup> and the size of a collapsed coil is ca. 2 nm ( $R_g = aN^{1/3}$ ). However, in a good solvent and for polymer grafting densities corresponding to distances between grafting sites larger than the size of the polymer in solution, the thickness of the grafted polymer layer is expected to fall between the size of the swollen random coil of 9 nm ( $R_g = aN^{3/5}$ ) and the repeat unit size. The grafted layer thicknesses measured by AFM in the swollen regime range from 0.6 to 38 nm (Table 5.4). The thickness of 0.6 nm is on the order of the size of a repeat unit, meaning that the polymers lying on the surface adopting a pancake



conformation. The measured thicknesses ranging from 29 to 38 nm are between the size of a random coil and a fully extended chain length. Therefore, the corresponding grafting densities belong to the brush regime with extended polymer chains. Hence, the variation of the polymer grafting density, tuned by the initiator surface coverage, results in end-grafted polymers with controlled conformation, from pancake to brush.

## 5.5 Conclusions

Control of the surface coverage of an ATRP initiator is possible by adjusting either the immobilization reaction time or the initiator concentration. Subsequent polymerization of the ATRP initiator anchored to a mica substrate showed the first successful example of neutral brushes of poly(*tert*-butyl) acrylate with controlled grafting density and chain length. The increase in film thickness associated with a decrease in swelling ratio, when the initiator surface coverage increases, confirms that end-grafted polymer layers with different grafting densities, and thus different conformations, were obtained. The method used to modify the initiator surface coverage represents a simple new method for controlling the grafting density of end-grafted polymers and therefore their conformation.

## 5.6 Acknowledgment

Financial support from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, the Canada Foundation for Innovation, and the Centre for Self-Assembled Chemical Structures is gratefully acknowledged. We thank Professor R. E. Prud'homme for access to AFM measurements.

## 5.7 References

1. Caster, K. C., Applications of Polymer Brushes and Other Surface-Attached Polymers. In *Polymer Brushes: Synthesis, Characterization, Applications*, Advincula, R. C.; Brittain, W. J.; Caster, K. C.; R uhe, J., Eds. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, **2004**; pp 331-370.
2. De Giglio, E., *et al. Anal. Bioanal. Chem* **2007**, *389*, 2055-2063.
3. Fulghum, T. M., *et al. Macromolecules* **2008**, *41*, 5681-5687.
4. Hollmann, O., *et al. Langmuir* **2007**, *23*, 1347-1353.
5. Kato, K., *et al. Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 209-259.
6. Pei, X. W., *et al. Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 2458-2464.
7. Whiting, G. L., *et al. Nano Lett.* **2006**, *6*, 573-578.
8. Li, D. J., *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6248-6256.
9. Liu, T. Q., *et al. J. Polym. Sci. Part A* **2005**, *43*, 4695-4709.
10. Nu , S., *et al. Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 4016-4018.
11. Gref, R., *et al. Colloids Surf. B* **2000**, *18*, 301-313.
12. Mahmud, A., *et al. J. Drug Target.* **2007**, *15*, 553-584.
13. Waku, T., *et al. Macromolecules* **2007**, *40*, 6385-6392.
14. Klein, J., *et al. Faraday Discuss.* **1994**, 173-188.
15. O'Shea, S. J., *et al. Langmuir* **1993**, *9*, 1826-1835.
16. Raviv, U., *et al. Langmuir* **2008**, *24*, 8678-8687.
17. Raviv, U., *et al. Nature* **2003**, *425*, 163-165.
18. Edmondson, S., *et al. Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 14-22.
19. Tsujii, Y., *et al. Adv. Polym. Sci.* **2006**, *197*, 1-45.
20. Uyama, Y., *et al. Adv. Polym. Sci.* **1998**, *137*, 1-39.
21. Zhao, B., *et al. Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 677-710.
22. Bao, Z., *et al. Macromolecules* **2006**, *39*, 5251-5258.
23. Devaux, C., *et al. Eur. Phys. J. E* **2002**, *7*, 345-352.

24. Ejaz, M., *et al. Macromolecules* **1998**, *31*, 5934-5936.
25. Yamamoto, S., *et al. Macromolecules* **2000**, *33*, 5608-5612.
26. Wu, T., *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9394-9395.
27. Wu, T., *et al. Macromolecules* **2003**, *36*, 2448-2453.
28. Wu, T., *et al. Macromolecules* **2007**, *40*, 8756-8764.
29. Chen, M., *et al. ChemPhysChem* **2007**, *8*, 1303-1306.
30. Ghannam, L., *et al. Polymer* **2004**, *45*, 7035-7045.
31. Meier, L. P., *et al. Macromolecules* **1994**, *27*, 1637-1642.
32. Velten, U., *et al. Colloids Surf. A* **1999**, *154*, 87-96.
33. Velten, U., *et al. Macromolecules* **1999**, *32*, 3590-3597.
34. Lego, B., *et al. Langmuir* **2008**, *24*, 379-382.
35. Liberelle, B., *et al. Langmuir* **2008**, *24*, 3280-3288.
36. Liberelle, B., *et al. Langmuir* **2007**, *23*, 9263-9270.
37. Cassie, A. B. D., *et al. Trans. Faraday Soc.* **1944**, *3*, 16.
38. Israelachvili, J., *et al. Langmuir* **1989**, *5*, 288-289.
39. *Polymer Handbook*. Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A., 4th ed.; Wiley, New York, **1999**.
40. Bao, Z., *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9056-9060.
41. Davis, K. A., *et al. Macromolecules* **2000**, *33*, 4039-4047.
42. Husseman, M., *et al. Macromolecules* **1999**, *32*, 1424-1431.
43. Chen, R., *et al. Langmuir* **2008**, *24*, 6889-6896.
44. Chen, R. X., *et al. J. Polym. Sci. Part A* **2006**, *44*, 1252-1262.
45. Kim, J. B., *et al. J. Polym. Sci. Part A* **2003**, *41*, 386-394.
46. Matyjaszewski, K., *et al. Macromolecules* **1999**, *32*, 8716-8724.
47. Matyjaszewski, K., *et al. Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921-2990.
48. Mori, H., *et al. Macromolecules* **2001**, *34*, 6871-6882.

## Chapitre 6

### Swelling Study of Responsive Polyelectrolyte

### Brushes grafted from mica substrates: Effect of pH, Salt and Grafting Density

#### 6.1 Abstract

Poly(acrylic acid) (PAA) brushes covalently linked to mica were prepared using the graft from approach in a two-step process: (i) poly(*tert*-butyl acrylate) (PtBA) brushes were first synthesized by atom transfer radical polymerization directly from an activated mica substrate (ii) followed by hydrolysis to generate PAA brushes. The hydrolysis reaction was confirmed by water contact angle measurements, polymer thickness measurements, and FTIR. The swelling behavior of the brushes in aqueous solutions was measured by examining the change in brush thickness ( $L$ ), using atomic force microscopy (AFM), as a function of polymer grafting density ( $\sigma$ ), pH, and salt (NaCl) concentration ( $C_s$ ). A sharp transition from collapsed to stretched conformation was found at pH 7.5. For pH  $\leq 7$ , the acrylic acid groups are not dissociated, and no swelling of the polymer layer was observed relative to the dry state, regardless of grafting density and salt concentration. For pH  $\geq 7.5$ , the brushes behaved as charged polymer brushes exhibiting Pincus and salted-brush regimes that were dependent on the salt concentration. In salt-free solution, the equilibrium thickness scales with surface grafting density according to  $L \propto \sigma^{0.87}$ , and at high salt

concentrations, the brushes collapse according to  $L \propto \sigma^{1.09} C_s^{-0.17}$ . The swelling behavior of PAAbrushes was reversible with changes in pH and salt concentration under the studied experimental conditions.

## 6.2 Introduction

The control of surface properties using end-grafted polymers or polymer brushes represents an important scientific issue for developing responsive surfaces such as biocompatible substrates for impeding nonspecific adsorption of macromolecules, surfaces exhibiting switchable wettability, and self-lubricating surfaces, to name but a few. Surface properties of polymer-coated surfaces are dependent on the chemical composition of the outermost surface layer and more particularly on the polymer conformation. For example, the conformation adopted by polymer chains stretched along the normal direction to the grafting surface, referred to as a polymer brush, is different from typically flexible polymer chains in solution that adopt random-walk configurations. The specific brush conformation controls surface properties such as autophobicity,<sup>1-3</sup> lubricity,<sup>4-9</sup> and antifouling,<sup>10-13</sup> among others. Given their sensitivity to environmental conditions, end-grafted polymers can be used for modifying surface properties in a controlled and reversible manner via changes in their conformation associated with changes in their surroundings. Weak polyelectrolyte (PE) brushes, also called annealed brushes, represent interesting systems because the degree of dissociation of the chains can be varied via changes in pH and ionic strength, resulting in another parameter for reversibly tuning the polymer conformation. On the other hand, strong PE brushes have a degree of dissociation that is independent of pH and ionic strength and are therefore called quenched brushes.

A common and practical means for probing changes in brush conformation is by measuring the swelling of the brush with changes in environmental conditions (i.e., ionic strength and pH). Theoretical studies of polyelectrolyte brushes predict a complex swelling behavior depending on the degree of dissociation of the chain ( $\alpha$ ), grafting density ( $\sigma$ ), and concentration of added salt ( $C_s$ ).<sup>14-19</sup> Different regimes have been proposed to describe the variation in brush height or thickness ( $L$ ) as a function of these parameters. For relatively dense and charged brushes in the absence of added salt, three different regimes, based on simple scaling description, are often used: (i) weakly charged brushes behaving as quasi-neutral brushes (neutral brush regime) with  $L \propto N\sigma^{1/3}$ , where  $N$  is the number of repeating units of the polymer chain, (ii) charged brushes with all the counterions located within the brush whose thickness is mainly controlled by the osmotic pressure of the counterions (osmotic brush regime) and is independent of  $\sigma$  ( $L \propto N\alpha^{1/2}$ ), and (iii) charged brushes with the counterion distribution extending beyond the brush (Pincus regime) and whose behavior is mainly controlled by the electrostatic repulsion between units ( $L \propto N^3\sigma\alpha^2$ ). The presence of added electrolytes affects the electrostatic interactions within and between the chains as well as the osmotic pressure of the counterions. As a consequence, the swelling behavior can be strongly influenced by the presence of added salt. For instance, for annealed PE brushes at high grafting density and low salt concentrations, the brush thickness is expected to depend on the grafting density and the salt concentration according to:<sup>14</sup>

$$L \propto N\sigma^{-1/3} \left( \frac{\alpha_b}{(1-\alpha_b)} (c_{H^+} + c_s) \right)^{1/3}$$

where  $\alpha_b$  is the degree of dissociation of the isolated chains in solution. This regime is generally referred to as the annealed osmotic regime. For salt concentrations larger than the concentration of the brush counterions, electrostatic screening effects are expected to

reduce the brush thickness according to  $L \propto N\sigma^{1/3}\alpha^{2/3}C_s^{-1/3}$ . This regime is called salted brush regime.

Most experimental studies of weak polyacid brushes focus on PAA and its derivatives grafted on silica substrates and report the variation of the brush thickness as a function of pH, salt concentration and grafting density.<sup>20-26</sup> These studies agree only qualitatively with the predicted theory of charged brushes in that weak polyelectrolyte brushes show an expected non-monotonical behavior as a function of salt concentration.<sup>20-24, 26</sup> It has been shown that the brush thickness initially increases with increasing salt concentration, which corresponds to the annealed osmotic regime, and subsequently decreases with increasing salt concentration in the salted brush regime.<sup>20, 21, 23, 24, 26</sup> Most of these studies show a weaker effect of salt concentration on the brush thickness than the theoretically predicted one for the annealed osmotic brush regime<sup>14</sup> with different scaling laws ( $L \propto C_s^0$  to  $L \propto C_s^{0.3}$ ).<sup>20, 21, 23-26</sup> Although discrepancies between results of various studies are assumed to originate from different grafting densities, this has not been demonstrated. Despite the numerous reported experimental studies of end-grafted polyelectrolyte brushes, to the best of our knowledge, only one quantitatively correlate the brush thickness as a function of grafting density and salt concentration.<sup>26</sup> The lack of experimental-theoretical correlation concomitant with inconsistent experimental data illustrate the complex swelling behavior of weak polyelectrolyte brushes. As a result, there is a need to better control the parameters affecting brush swelling, in particular the grafting density and electrostatic interactions, in order to establish reliable structure/properties correlations.

Herein we examine the behavior of end-grafted PAA layers covalently attached to mica substrates in order to better understand the reversible swelling behavior of charged polymer brushes. Grafting densities covering an order of magnitude were investigated for

elucidating the behavior of end-grafted polyelectrolytes across different surface coverage regimes. This is important given the inconsistencies of previous works that examined limited grafting densities. The role of electrostatic charges on the swelling behavior of PAA was also examined by varying the degree of dissociation of the chains with changes in pH and ionic strength. While previous studies focused on neutral and acid pH, we herein examine the swelling effect with pH ranging from 6 to 9 for verifying the scaling relations for charged brushes under different degrees of polymer dissociation. The thickness of the PAA layer as a function of grafting density, pH, and salt concentration is measured in solution using the AFM step-height method. A better understanding of the complex responsive behaviour of weak polyelectrolyte brushes is highlighted while bringing new experimental support to theoretical models.

## **6.3 Experimental section**

### **6.3.1 General Methods and Materials**

Chemicals were purchased from Aldrich unless otherwise stated. Granular anhydrous sodium chloride (NaCl, 99.999 %), tris(hydroxymethyl)aminomethane (Trizma base, 99.9 %), and trifluoroacetic acid (TFA, 99 %) were used as received. Milli Q quality water was obtained from a Millipore Gradient A 10 purification system (resistance 18.2 M $\Omega$ .cm, TOC 4 ppb). Methylene chloride (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) used for the hydrolysis reaction was filtered through a 0.2  $\mu$ m PTFE membrane. Absolute ethanol used for cleaning was distilled prior to use. Ruby mica sheets were obtained from S & J Trading Inc., US. All surface manipulations were performed in a clean laminar airflow cabinet preventing dust deposition on the surfaces and all glassware was carefully cleaned.



### 6.3.2 Surface Preparation and Polymer Hydrolysis

PtBA brushes on mica surfaces were synthesized as previously reported.<sup>27</sup> More information on monomer purification and on the initiator grafting reaction is available in the Supporting Information. All surface samples were synthesized with a targeted molecular weight in solution of  $52 \pm 3$  kg/mol, and it was assumed that the brush molecular weight was similar to that of the free polymer in solution. All samples were prepared according to the step-height method (see the Characterization Techniques section for more details). End-grafted PAA brushes were obtained by hydrolysis of end-grafted PtBA layers as follow. End-grafted PtBA covalently attached to mica surfaces were immersed in 11 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TFA solution (10:1 v/v) at room temperature. The surfaces were left in the solution overnight with stirring. The mica sheets were then removed from the solution, washed for about 1 min under a gentle flow of absolute ethanol, Milli-Q water and again with absolute ethanol and then finally dried with a nitrogen gun for about 1-2 min. The samples were stored in a desiccator when not in use.

### 6.3.3 Swelling Study as a Function of pH and Salt Concentration

For the swelling study of the PAA layers, a buffer solution was used to obtain different solutions with stable pH. 0.1 M Trizma base buffer solution was prepared in Milli-Q water. The initial pH of the solution was 10.2-10.6. The pH was adjusted to the desired value (pH 7, 7.5, or 9) by adding a given volume of a 0.1 M HCl solution (1:1, 2:1, and 9:1 v/v pH 10 buffer solution / HCl, respectively). The ion concentration increases from 0.02M to 0.1 M with the addition of HCl as pH decreases from 9 to 7. The solution at pH 6 was pure Milli-Q water. The pH of all solutions was measured with a Symphony SB20 pH meter (VWR Scientific Products) equipped with an Ag/AgCl electrode. The electrode was calibrated with pH 4.01, 7.00, and 10.01 buffer solutions. NaCl solutions were prepared either at pH 6 or pH 9. Samples were left in the given solution to equilibrate

by stirring at least 2 h before being analyzed by AFM. Prior to AFM measurements, the pH of the buffer solutions and the salt solutions were verified and adjusted if necessary.

### 6.3.4 Characterization Techniques

Contact angle measurements were carried out using a FTA200 dynamic contact angle analyzer (First Ten Ångstrom) with the sessile drop method. Data analyses were performed with the FTA32 Video software and using Milli-Q quality water as the probe liquid. Three separate measurements were done for each substrate and the angle data were statistically combined. The variation around the mean contact angle averaged over three measurements was  $\pm 2^\circ$ . The equilibrium contact angle of a chemically heterogeneous surface,  $\theta_{obs}$ , can be related to the fraction of the different chemical groups  $f$  in terms of the phenomenological Cassie-Baxter and the modified related equations:<sup>28</sup>

$$[1 + \cos(\theta_{obs})]^2 = f_1[1 + \cos(\theta_1)]^2 + f_2[1 + \cos(\theta_2)]^2 \quad \text{with} \quad f_1 + f_2 = 1 \quad (6.1)$$

The water contact angle of a surface covered with a maximum number of hydrophobic small molecules,  $f_1 = 1$ , is assumed to be  $\theta_1 = 90^\circ$  as previously reported,<sup>29, 30</sup> while the water contact angle against a surface containing only OH groups,  $f_2 = 1$ , is  $\theta_2 = 0^\circ$  as experimentally determined (data not shown).

AFM images and polymer film thickness measurements in air under about 20 % humidity were acquired at room temperature using a Nanoscope IIIa, Extended controller and a MultiMode microscope (Digital Instruments, Santa Barbara, CA). In air, intermittent contact imaging (i.e., "tapping mode" imaging) was performed at a scan rate of 1 Hz for topographic imaging and at a scan rate of 0.5 Hz for step-height measurements using silicon cantilevers (Arrow, Nanoworld) with a resonance frequency of  $\sim 285$  kHz and a spring constant of  $\sim 42$  N/m. Images were acquired with medium oscillation damping (16-25%). AFM imaging and polymer film thickness measurements in water were done at

room temperature using a Nanoscope IIIa, Extended controller and a Dimension 3100 microscope (Digital Instruments, Santa Barbara, CA) equipped with a custom-made fluid cell. In water, intermittent contact (tapping mode) was performed at a scan rate of 1 Hz for topographic imaging and at a scan rate of 0.5 Hz for step-height measurements using silicon cantilevers (Macrolevers E) with a resonance frequency of  $\sim 6$ -10 kHz in liquid and a spring constant of  $\sim 0.1$  N/m. Images were acquired with weak oscillation damping (5-10 % of amplitude attenuation) in order to avoid film compression. Data analyses were performed using the NanoScope III software (version 5.30r3sr3). In the text, dry and wet film thicknesses refer to the thickness measured in air and in liquid media, respectively. Film thickness was determined using the step-height method as previously reported.<sup>27, 31</sup> Briefly, a thin sheet of mica, playing the role of a mask, was removed from the substrate to leave a clean surface used as reference for the step-height measurement. An AFM image of a typical step used for the height measurement is shown in the Supporting Information (Figure 6.9). For each sample, the film thickness was measured at two different areas on each mica surface. For each measurement, two thickness values were determined using step-height analysis and bearing analysis. The reported values are mean thicknesses of the four values obtained on each surface. The surface roughness and the standard deviation were calculated for each measurement and the largest value was reported as the error. In the present study, the regimes of low ( $\sigma < 0.1$  chain/nm<sup>2</sup>), moderate ( $0.1 \leq \sigma < 0.3$  chain/nm<sup>2</sup>) and high grafting density ( $\sigma \geq 0.3$  chain/nm<sup>2</sup>) are represented by 3, 2 and 4 different mica substrates, respectively.

The grafting density  $\sigma$  of the PtBA layer was calculated from the dry polymer layer thickness  $d$  using:

$$\sigma = \frac{d\rho N_A}{M_n} \quad (6.2)$$

where  $\rho$  is the density of PtBA ( $1.047 \text{ g.cm}^{-3}$ )<sup>32</sup>,  $N_A$  is the Avogadro's number and  $M_n$  is the molecular weight of the grafted polymer chains which is assumed to be similar to that of the free polymer in solution. The molecular weight of the free polymer, relative to polystyrene standards, was determined by GPC.

Infrared reflection-absorption spectroscopy (IRRAS) spectra of the polymer films grown on a silicon wafer were recorded with p-polarized light at an incidence angle of  $70^\circ$  with respect to the surface normal using a Bruker Vertex 70 spectrometer. A total of 1024 scans were coadded for each spectrum at  $4 \text{ cm}^{-1}$  spectral resolution. A silicon wafer bearing a grafted PAA brush was incubated for about 15 min in water (pH 6) under stirring after which it was dried under a flow of nitrogen. The IRRAS spectrum was then recorded. The same silicon wafer was then immersed in a Trizma base buffer solution at pH 9 for about 15 min with stirring after which it was dried under a flow of nitrogen. The IRRAS spectrum was then recorded.

## 6.4 Results and Discussion

### 6.4.1 Synthesis of End-grafted PAA on Mica.

The initiator functionalized mica substrates with various surface coverage were prepared as previously reported.<sup>27</sup> The initiator surface coverage ( $f_I$ ) was determined from the water contact angle according to eq 1 and varied from 23 to 81 % (Table 6.1). These surfaces were then used to polymerize PtBA via surface-initiated ATRP in the presence of free initiator.<sup>27</sup> The free PtBA was analyzed by GPC in THF giving a molecular weight of  $52 \pm 3 \text{ kg/mol}$ , corresponding to a calculated PAA molecular weight of  $30 \text{ kg/mol}$ . The molecular weight of the grafted polymer could not be determined because of the very small

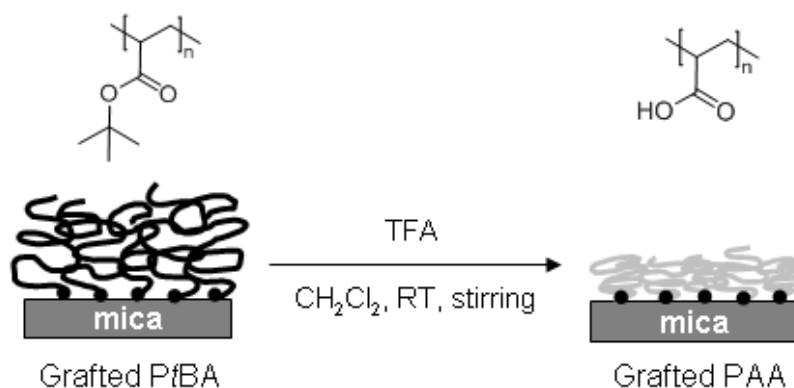
amount of polymer generated. However, experimental studies report similar molecular weight (of the same order of magnitude) for the grafted and the free polymer chains grown by ATRP.<sup>33-35</sup> Therefore, it is assumed that the molecular weights of the free and grafted polymer chains are similar in our study. The grafting densities of the grafted PtBA were calculated from the molecular weight of the free polymer ( $M_n$ ) and from the dry film thickness ( $d$ ) according to eq 2 and varied between 0.04 to 0.5 chain/nm<sup>2</sup>. The corresponding distances between grafting sites ( $s = 1/\sigma^{1/2}$ ) range from 5 to 1.4 nm. For comparison, the approximate characteristic sizes of the linear homopolymer of  $52 \pm 3$  kg/mol in solution are 100 nm for the length of a fully extended chain ( $\approx aN$  where  $a$  is the characteristic dimension of each repeating unit, 0.25 nm, and  $N$  is the average number of repeating units of the PtBA chain, 406), 9 nm for the Flory radius ( $R_F$ ) of a swollen coil ( $R_F \approx aN^{0.6}$ ), and 2 nm for the radius of a collapsed coil ( $R_F \approx aN^{0.33}$ ).<sup>27</sup> Therefore, the surface coverage of the neutral PtBA brushes correspond to the brush regime ( $s < R_F$ ).

**Table 6.1.** Water Contact Angle and Film Thickness Prior to and after Hydrolysis

immobilized initiator layer		grafted polymer layer					
$\theta_{water}$ ( $\pm 2^\circ$ )	$f_1$ (%) <sup>a</sup>	PtBA				PAA	
		$\theta_{water}$ ( $\pm 2^\circ$ )	dry thickness ( $\pm 1$ nm) <sup>b</sup>	$\sigma$ (chain/nm <sup>2</sup> ) <sup>c</sup>	$s$ (nm)	$\theta_{water}$ ( $\pm 2^\circ$ )	dry thickness ( $\pm 1$ nm) <sup>b</sup>
35	23	75	3.3	0.04	5	16	2.3 $\pm$ 0.7
37	25	72	5	0.06	4.1	10	2.4 $\pm$ 0.7
38	27	83	7	0.08	3.5	7	4.3 $\pm$ 0.9
41	31	-	12	0.15	2.6	31	5
61	60	84	16	0.20	2.2	36	7
66	67	86	26	0.32	1.8	17	12
68	70	84	25	0.34	1.7		11
74	79	84	32	0.38	1.6	34	14
75	81	84	41	0.49	1.4	26	17

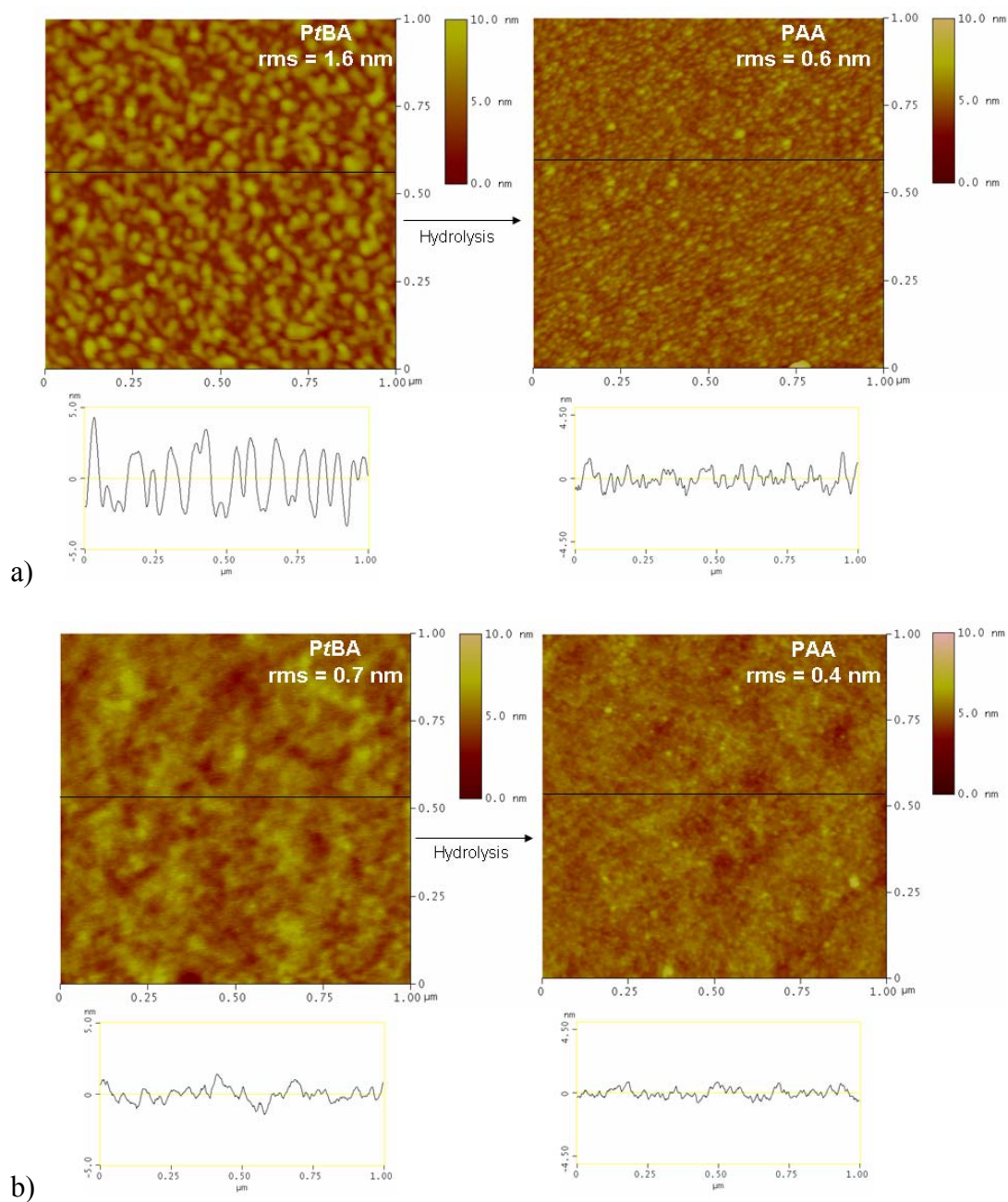
<sup>a</sup> Calculated from eq 6.1. <sup>b</sup> Measured by AFM in air using step-height method. <sup>c</sup> Calculated from eq 6.2. The average molecular weight  $M_n$  of the free PtBA polymer is  $52 \pm 3$  kg/mol.

*Pt*BA was converted to PAA by hydrolyzing the surface with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TFA (10:1 v/v) at room temperature (Scheme 6.1).



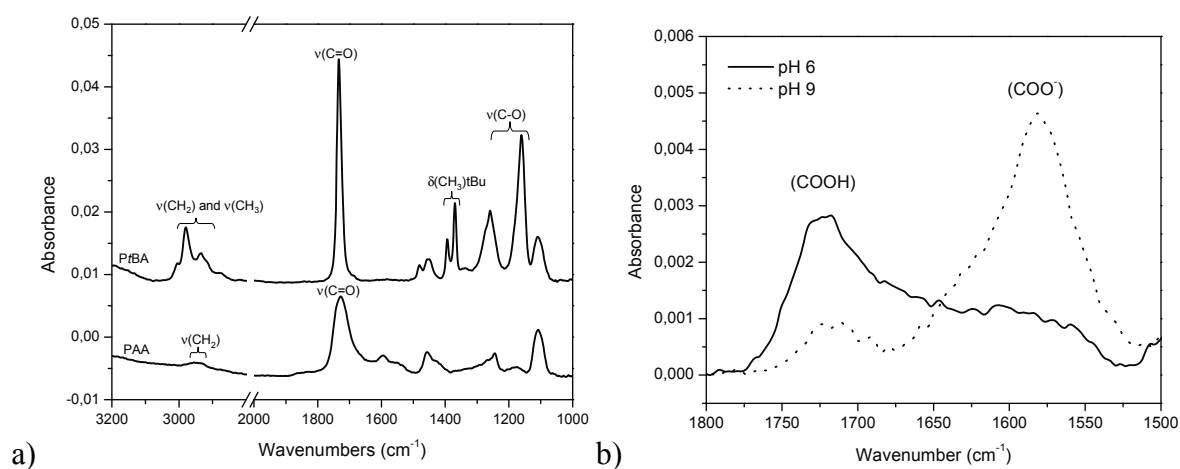
**Scheme 6.1.** Illustration of the Formation of Grafted PAA Film on Mica Substrates.

The hydrolysis of *Pt*BA to PAA results in a decrease in both the water contact angle and film thickness (Table 6.1). The decrease in water contact angle confirms that a hydrophilic layer is obtained. A 50 % decrease in film thickness upon converting *Pt*BA to PAA is a result of losing the *tert*-butyl group giving rise to chain relaxation.<sup>26, 36, 37</sup> This is evidenced by AFM imaging where large aggregates are observed for the *Pt*BA layer (Figure 6.1a). These reorganize into smaller and closely packed nodules upon hydrolyzing to PAA of low grafting density. However, such organization could not be clearly observed at high grafting density because the chains are closely packed and less mobile (Figure 6.1b). The change in film topography upon hydrolysis is associated with a decrease in the film roughness from 1.6 to 0.6 nm at low grafting density and from 0.7 to 0.4 nm at high grafting density.



**Figure 6.1.** AFM and cross-section images in air of polymer films prior and after acid hydrolysis for two different grafting densities: a) 0.04 chain/nm<sup>2</sup> and b) 0.38 chain/nm<sup>2</sup>. The cross sections corresponding to the black line shown in the AFM images are given below each image.

The conversion of *Pt*BA to PAA brushes grafted from silicon wafers was confirmed by IRRAS. The IR spectrum of the PAA layer shows a broad carbonyl stretching band at  $1728\text{ cm}^{-1}$  assigned to the carboxylic acid and no typical *tert*-butyl bending bands at  $2980$ ,  $1393$  and  $1369\text{ cm}^{-1}$  (Figure 2a). The absence of these characteristic frequencies confirms that the protecting group was successfully cleaved and that all the *Pt*BA groups are converted to PAA.



**Figure 6.2.** IRRAS spectra recorded in air: a) *Pt*BA film and PAA film chemically grafted on a silicon wafer, b) PAA film grafted on a silicon wafer that were immersed in pH 6 (solid line) and pH 9 (dotted line) solutions for 15 min (only the carbonyl region is shown).

The siloxane bond between the activated mica and the initiator along with the ester group connecting the initiator to the polymer are susceptible to hydrolysis leading to polymer cleavage.<sup>26, 38-40</sup> To verify that such a cleavage reaction did not occur under our hydrolysis conditions, we investigated the stability of the initiator layer and of the PAA layer under the same hydrolysis conditions. An initiator functionalized mica substrate, with a water contact angle of  $62^\circ \pm 2$ , was immersed in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TFA}$  overnight, after which time the substrate was washed with ethanol and water. Water contact angle measured after immersion was  $56^\circ \pm 2$ , suggesting that the initiator layer is relatively stable under the



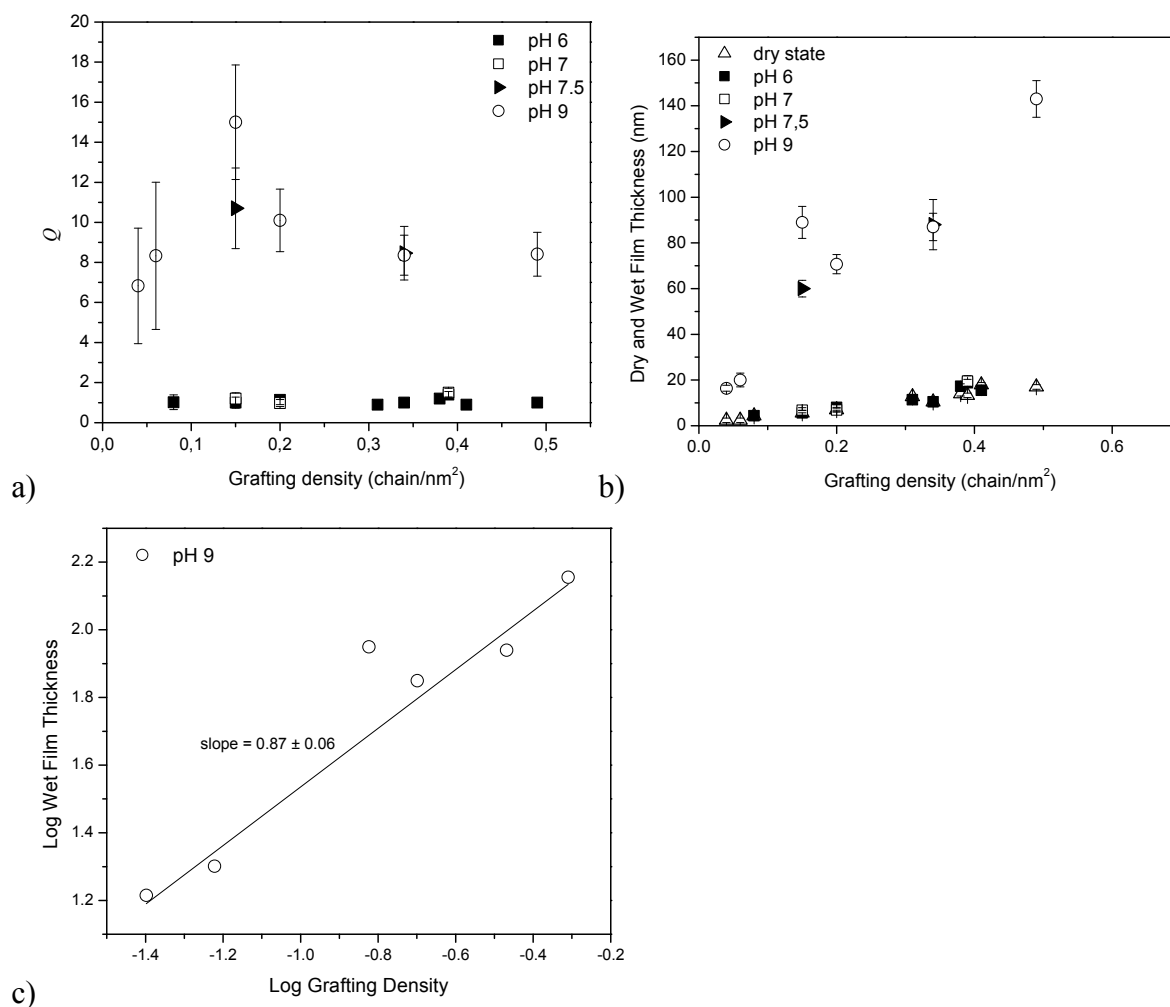
hydrolysis condition. Therefore, chain cleavage due to initiator hydrolysis is considered negligible during the conversion of PtBA to PAA. Similarly, we studied the stability of the PAA layer by measuring the variation in PAA thickness at prolonged hydrolysis conditions. A mica substrate bearing a grafted PAA film with a thickness of  $17 \pm 2$  nm was immersed in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TFA}$  for 3 days with stirring, after which time the substrate was thoroughly washed with a gentle flow of ethanol followed by rinsing with Milli-Q water. Thickness measurements by AFM revealed no significant change in the film thickness, confirming that polymer cleavage from the substrate does not occur under our hydrolysis conditions. This study confirms that the grafted layers are resistant to hydrolysis, and therefore, no chain cleavage occurs during PtBA conversion.

#### 6.4.2 Swelling Study as a Function of pH and Grafting Density

The swelling behavior of PAA brushes was investigated by measuring the variation in polymer film thickness as a function of pH and the polymer grafting density. Both the dry and wet film thicknesses of the polymer were measured via AFM step-height measurements in air and water, respectively. The swelling behavior of the brushes was quantified using the swelling ratio ( $Q$ ), defined as the ratio between the wet film thickness  $L$  and the dry film thickness  $d_{\text{dry}}$ :

$$Q = \frac{L}{d} \quad (6.3)$$

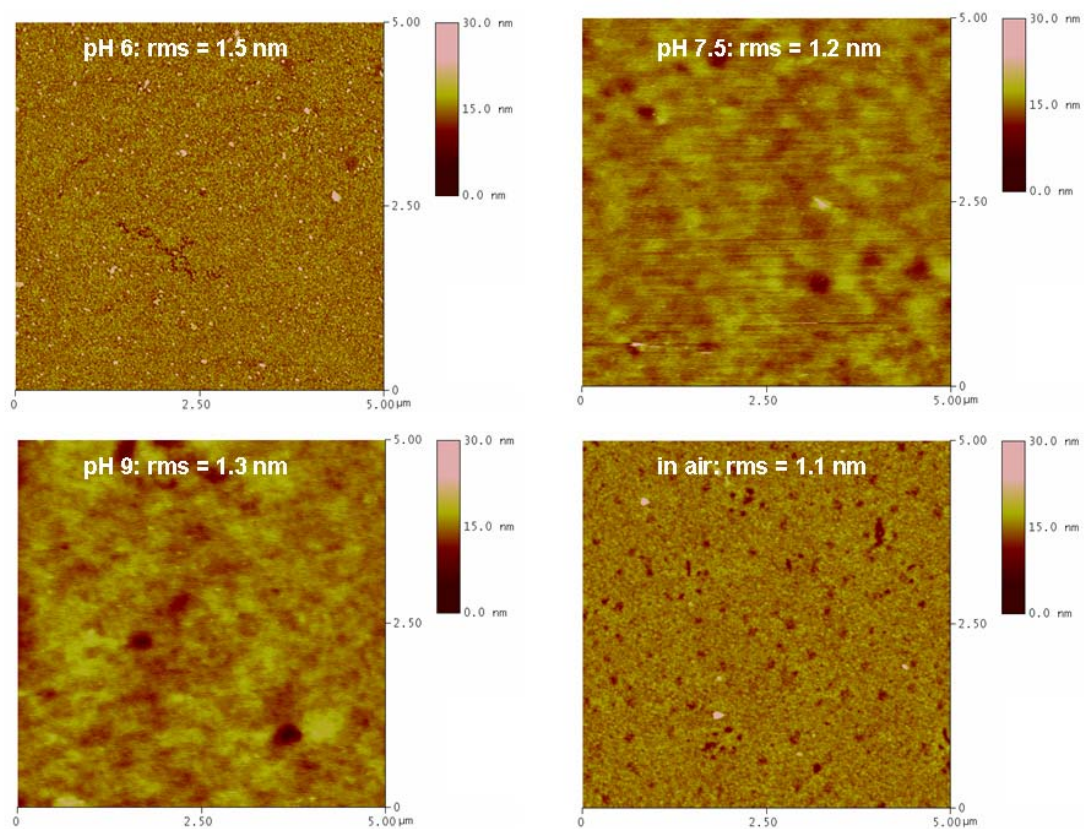
The swelling ratio as a function of grafting density at different pH values is shown in Figure 6.3a.  $Q$  remains on the order of unity for pH 6 and 7, increases significantly at pH 7.5, and reaches a mean value of 10 at pH 9.



**Figure 6.3.** Swelling ratio ( $Q$ ) and film thickness as a function of grafting density for different pH: dry state (opened triangles), pH 6 (solid squares), pH 7 (opened squares), pH 7.5 (closed triangles) and pH 9 (opened circles).

The absence of brush swelling observed at  $\text{pH} < 7.5$  suggests that the chains maintain the same collapsed conformation as that in the dry state. The morphology of a collapsed PAA layer in the dry state occurs as small aggregates that are also visible at pH 6 (Figure 6.4). These aggregates have a mean diameter of 10 nm. The height of a single aggregate cannot be determined by AFM as the aggregates form a dense and compact layer on the surface. The average dry thickness of the layers is reported in Table 6.1. The results confirm that

the PAA layer is collapsed at pH 6, whereas the swollen PAA layer has a different morphology with no visible aggregates at pH 7.5 and pH 9 (Figure 6.4). The collapsed layer at pH 6 suggests that the PAA chains are protonated because of poor solvency of the undissociated PAA by water.<sup>41-45</sup> A significant increase in the swelling ratio was observed at pH 7.5 (Figure 6.3a). This is due to the presence of electrostatic repulsions within the brush resulting from dissociation of the PAA carboxylic acid groups, causing chain stretching. The dissociation of the PAA carboxylic acids with increasing pH was confirmed by IR. Figure 6.2b shows the IRRAS spectra of PAA grafted on a silicon wafer that was immersed in aqueous solutions of pH 6 and pH 9. The characteristic  $\text{-COOH}$  stretching at  $1725\text{ cm}^{-1}$  is observed while that of  $\text{COO}^-$  at  $1580\text{ cm}^{-1}$  is absent at pH 6. The PAA brushes therefore exist as undissociated brushes at pH 6. When the pH increases to pH 9, the ratio of the  $\text{COOH/COO}^-$  stretching frequencies decreases, confirming that the acid groups along the polymer chains are dissociated.



**Figure 6.4.** AFM Images of a PAA brush with a grafting density of  $0.34 \text{ chain/nm}^2$  exposed to different pH conditions. The AFM image of the layer in air is presented as a reference for the topography of a collapsed PAA layer.

The scaling relationship describing the swelling behavior of charged polymer brushes in good solvents predicts that the degree of dissociation ( $\alpha$ ) of weak polyacid decreases with increasing grafting density ( $\sigma$ ) according to  $\alpha \propto \sigma^{-1/3}$ .<sup>14</sup> The pH transition between neutral and charged brushes at high grafting density is therefore expected to be higher than the acid dissociation constant of the acrylic acid monomer ( $\text{p}K_a = 4.25$ )<sup>46</sup> and of PAA in dilute solution ( $\text{p}K_a \sim 4.2 - 5.5$ ).<sup>20, 47, 48</sup> This has been experimentally shown with PAA brushes ( $M_n = 25 \text{ kg/mol}$ ) where the  $\text{p}K_a$  increases from 4 to 6 with increasing grafting density from  $0.06$  to  $0.12 \text{ chain/nm}^2$ .<sup>20, 49</sup> Similarly, a  $\text{p}K_a$  of 6.8 for a PAA brush

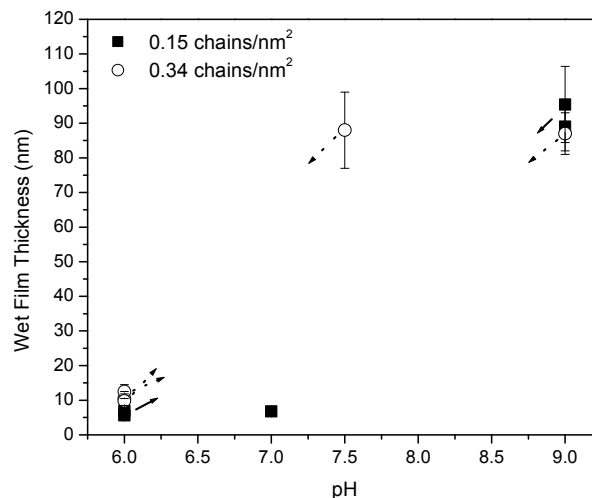
with a grafting density of  $0.72 \text{ chain/nm}^2$  was reported.<sup>25</sup> Our results showing an abrupt increase in the swelling ratio at pH 7.5 suggest that the dissociation of the acid group occurs at pH 7.5, which is higher than the  $pK_a$  of the corresponding monomer (Figure 6.3a). This behavior is in contrast to a progressive transition that is usually observed with increasing pH.<sup>20, 25, 49</sup> In these previous studies, the PAA layers were swollen at the initial stage (pH 3) due to the brush preparation conditions. This suggests an initial dissociation of PAA acid groups and, therefore, a progressive dissociation with further increases in the pH of the solution. On the contrary, the PAA layers in our study are undissociated and remain collapsed at  $\text{pH} < 7.5$  due to poor solvency. The increase in pH led to the dissociation of the PAA acid groups (Figure 6.2b) together with a better solubility of the charged PAA chains in water. The resulting sharp increase in  $Q$  with pH is similar to that observed with a change in solvent quality.<sup>41, 43</sup> For  $\text{pH} < 7.5$  the change in ionic strength associated with the change in pH should not affect the brush swelling as the PAA are protonated (neutral brushes) (vide infra). The increase in ionic strength associated with the decrease in pH from 9 to 7.5 could induce a collapse of the brush. However,  $Q$  remains relatively insensitive to changes in ionic strength as shown in Figure 6.3a.

At  $\text{pH} \geq 7.5$ , the measured film thickness is larger than that of a swollen coil ( $\sim 9 \text{ nm}$ ) regardless of grafting density (Figure 6.3b). This confirms that the PAA polymer layer is in the brush regime for grafting densities ranging from  $0.04$  to  $0.5 \text{ chain/nm}^2$ . The maximum PAA layer thickness (i.e., ca.  $140 \text{ nm}$  at pH 9 and for large grafting density) is larger than the expected fully extended chain length of a  $52 \text{ kg/mol}$  PtBA chain of 406 repeating units (ca.  $100 \text{ nm}$ ). This result suggests that the molecular weight of the grafted chains might be larger than the one of the free polymer in solution. An under-estimation of the grafted chain molecular weight would lead to a sur-estimation of the grafting density. However, an increase in the molecular weight of ca.  $21 \text{ kg/mol}$  (based on the comparison of fully extended chain lengths  $100 \text{ nm}$  for  $52 \text{ kg/mol}$  and  $140 \text{ nm}$  for  $73 \text{ kg/mol}$ ) would lead to an increase in the exponent of the scaling relationship  $L$  vs  $\sigma$ , of ca.  $0.1$  which does not

significantly affect the interpretation of our results. The variation in the swelling ratio ( $Q$ ) with pH for dissociated PAA brushes ( $\text{pH} \geq 7.5$ ) is independent of the grafting density within the experimental error (Figure 6.3a). The wet brush thickness increases with grafting density according to  $L \propto \sigma^{0.87}$  at pH 9, as determined from the logarithmic representation of the experimental data (Figure 6.3b and 6.3c). The general trend of  $L$  increasing with  $\sigma$  has been qualitatively observed for PAA brushes.<sup>20, 26</sup> However, to our knowledge, only one study reports a quantitative relationship between brush thickness and grafting density of  $L \propto \sigma^{0.28}$  for PAA of  $M_n = 25$  kg/mol at pH 5.8, in the absence of salt, and for grafting densities ranging from 0.08 to 0.8 chain/nm<sup>2</sup>.<sup>26</sup> In this study, the degree of dissociation of the PAA brushes is assumed to be about 0.5 at pH 5.8.<sup>26</sup> Our results ( $L \propto \sigma^{0.87}$ ) differ from that study and are closer to the charged brush behavior described by the Pincus regime ( $L \propto \sigma$ ) than to the osmotic ( $L \neq f(\sigma)$ ) or neutral ( $L \propto \sigma^{1/3}$ ) regimes. This suggests that the PAA brushes are charged and that counterions are extending out of the brush. The slight deviation from the Pincus model can be explained by an underestimation of the grafted chain molecular weight and/or by a nonhomogeneous distribution of charges along the brush and the size of the ions present in the buffer. The amine used to prepare the pH 9 buffer solution plays the role of counterions for the charged acid groups in the absence of added salt. Because of the large size of these counterions, the ions distribution might extend outside the brush. For the same reason, the dissociation of the PAA units at the water/brush interface might be favored compared to the dissociation at the brush/substrate interface. Meanwhile, the undissociated acids close to the surface protect the end-grafted initiator against unwanted hydrolysis (*vide infra*).

The reversible swelling behavior of PAA brushes as a function of pH was investigated for two samples : one at moderate ( $\sigma = 0.15$  chains/nm<sup>2</sup>) and another at high ( $\sigma = 0.34$  chains/nm<sup>2</sup>) grafting density (Figure 6.5). The samples were left to equilibrate for 2 h at a given pH, after which time the thickness of the layers was measured. The results

show that the thickness increases at high pH and decreases reversibly to the initial thickness of that at pH 6 (Figure 6.5). The swelling of PAA layers is therefore reversible with polymer conformation, demonstrating that switching and tuning of surface properties in response to pH are possible.



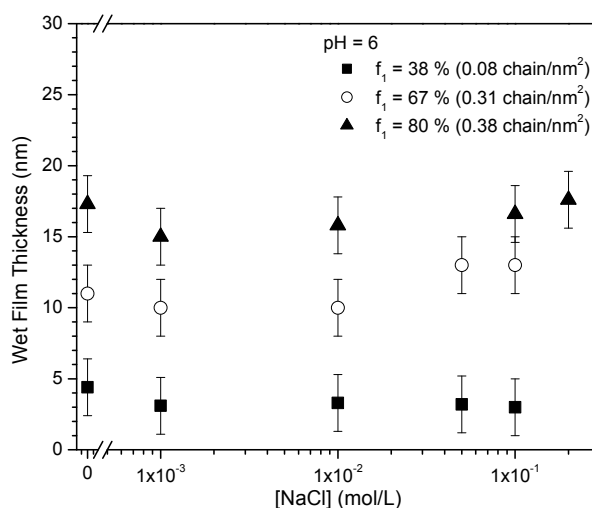
**Figure 6.5.** Reversibility of the PAA swelling behavior, as indicated by the arrows, for two grafting densities: 0.15 chain/nm<sup>2</sup> (solid squares) and 0.34 chain/nm<sup>2</sup> (opened circles).

The stability of the PAA layers exposed to pH 6 and 9 was also investigated. No significant change in wet film thickness ( $\Delta L = 1.3 \pm 1$  nm) was observed for a PAA brush ( $\sigma = 0.15$  chain/nm<sup>2</sup>) immersed in water at pH 6 for a week. The stability of the PAA brush at pH 6 may be a result of the collapsed PAA layer that protects the immobilized initiator against hydrolysis. At pH 9, the PAA layer is ionized and swollen, exposing the labile initiator bonds to potential hydrolysis. To verify whether polymer cleavage occurred at this pH, a PAA brush ( $\sigma = 0.2$  chain/nm<sup>2</sup>) with an initial dry thickness of  $7 \pm 1$  nm was left at pH 9 for different immersion times. No significant change in thickness was measured over two days ( $\Delta L = 7 \pm 4$  nm), suggesting that the layer is stable and that no chain cleavage occurs during the given experimental time. This could be explained by the presence of

undissociated repeating units close to the surface that act as a hydrophobic protective layer against hydrolysis.

### 6.4.3 Swelling Study as a Function of Salt Concentration and Grafting Density

The variation of the PAA layer thickness as a function of added monovalent ions (NaCl) at pH 6 for different grafting densities was investigated (Figure 6). As previously shown, the PAA brushes are neutral ( $\alpha \approx 0$ ) at pH 6. According to the theory of Zhulina et al.,<sup>14, 17, 50</sup> the degree of dissociation of annealed brushes is expected to increase with salt concentration, whereas  $\alpha$  is expected to decrease with grafting density. However, our results show that the thickness of the PAA brushes is independent of salt concentration at pH 6 regardless of the grafting density (Figure 6.6).



**Figure 6.6.** Wet film thickness of PAA layers at pH 6.0 as a function of salt concentration and grafting densities. The dry thicknesses were 4.3 nm (solid squares), 12 nm (open circles) and 14 nm (solid triangles).

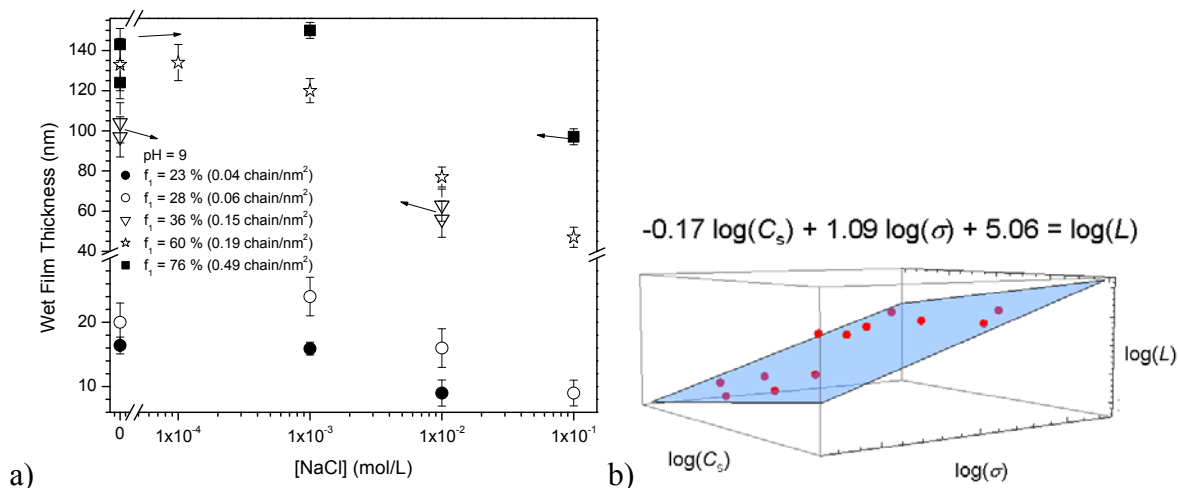


These results further contradict previous PAA studies of comparable grafting density that found an increase in the brush thickness with increasing salt concentration for  $4 \leq \text{pH} \leq 6$ .<sup>20, 26</sup> This discrepancy could be associated with differences in the physical state of the PAA layers in the salt-free solution and/or the polymer molecular weight. In previous studies,<sup>20</sup> the PAA layers were swollen prior to the addition of salt. Therefore, as previously mentioned, some acid groups in the brush are dissociated prior to adjusting the pH and salt concentrations. Given that our PAA brushes are prepared in salt-free organic solution, the polymer remains undissociated and collapsed even when exposed to water at  $\text{pH} \leq 7$ . Therefore, added ions cannot penetrate the collapsed hydrophobic brush at low pH. To verify whether or not the molecular weight of the grafted polymer is responsible for the observed discrepancies in the scaling laws with similar studies, the influence of the molecular weight on the brush swelling at pH 6 (Table 2) was investigated. The thicknesses measured at pH 6 and in the dry state are similar regardless of the polymer molecular weight. The PAA layer therefore remains undissociated even in water, and a pH  $> 7$  is required to dissociate the acid groups. This is in contrast to its corresponding monomer whose pKa is 4.25.

**Table 6.2.** Thickness in the Dry State and in Water at pH 6 for Different Molecular Weight of PAA Chains.

immobilized initiator layer			PAA	
$\theta_{\text{water}}$ ( $\pm 2^\circ$ )	$f_1$ (%) <sup>a</sup>	$M_n$ (kg/mol)	dry thickness ( $\pm 1$ nm)	wet thickness in water at pH 6 ( $\pm 1$ nm)
72	76	2	3	5
72	76	12	6	6
73	78	25	14	17

The swelling behavior of PAA brush at pH 9 is significantly different from the one observed at pH 6. At pH 9, the dissociated polymer segments become sensitive to the ionic strength of the surrounding solution. The variation in the brush thickness as a function of the salt concentration at pH 9 is illustrated in Figure 6.7a for different grafting densities.



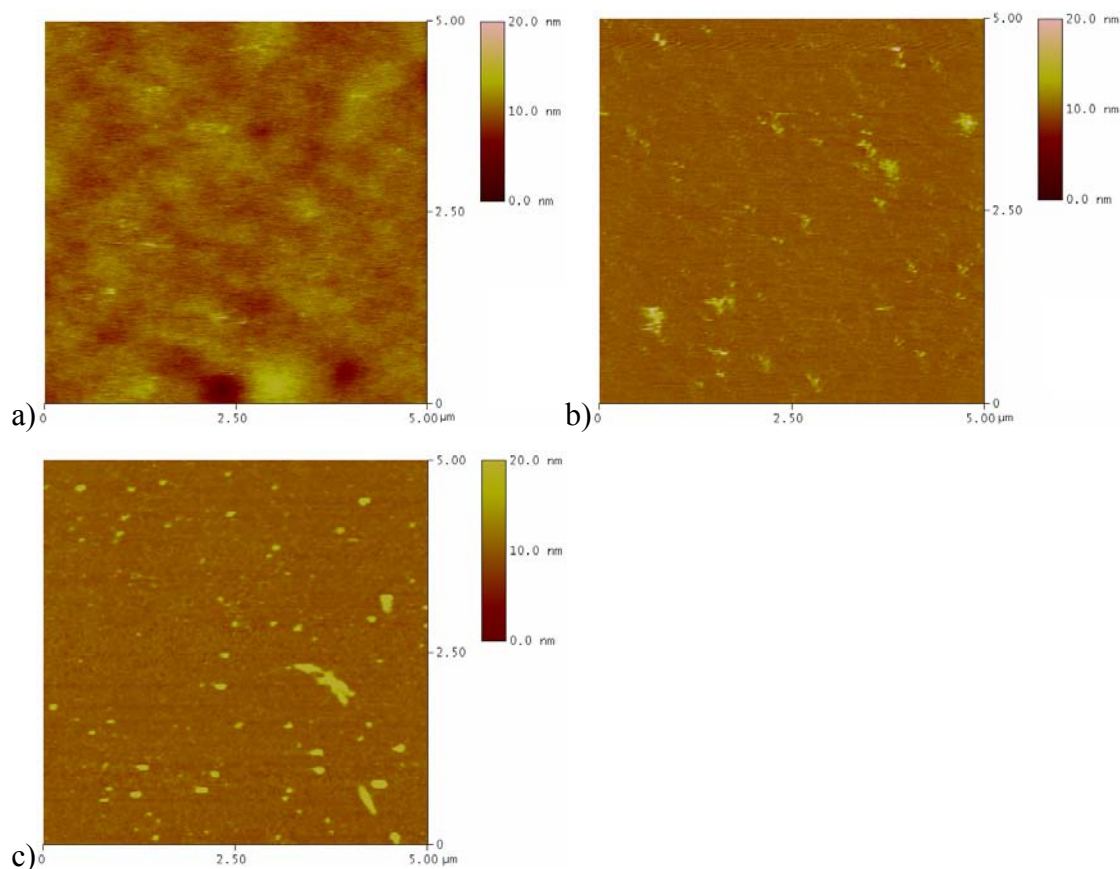
**Figure 6.7.** Swelling behavior of PAA layers with various grafting densities as a function of salt concentration at pH 9.0: a) Wet film thickness of the PAA layers (the dry thicknesses were 2.3 nm (solid circles), 2.5 nm (open circles), 5.6 nm (open triangles), 5.5 nm (open stars) and 17 nm (solid squares); the arrows indicate samples used for the reversibility study). b) Wet film thickness versus salt concentration and grafting density plotted logarithmically for the salted brush regime (above  $1 \times 10^{-3}$  M). The experimental law of the brush height obtained by least-square fit is  $L \propto \sigma^{1.09} C_s^{-0.17}$ .

For salt concentrations comprised between 0 and  $1 \times 10^{-3}$  M, the brush thickness seems to slightly increase compared to the one in a salt-free solution as expected for annealed polymer brushes at low salt concentrations and scales according to  $L \propto \sigma^{0.96}$  (Figure 6.7a). The increase in the brush thickness might result from the dissociation of acid groups favored by the added salt and an increase in the osmotic pressure inside the brush due to the presence of small counterions such as Na<sup>+</sup>.<sup>14</sup> For higher salt concentrations ( $C_s \geq 1 \times 10^{-2}$

M), the brush thickness decreases with increasing salt concentration for all grafting densities (Figure 6.7a). The dependence of the brush height with grafting density and salt concentration obtained by the least-square fit is  $L \propto \sigma^{1.09} C_s^{-0.17}$  (Figure 6.7b) with  $R^2 = 0.95$ . This behavior is different from the expected theoretical salted regime scaling law ( $L \propto \sigma^{1/3} C_s^{-1/3}$ ). Interestingly, the effect of added salt is similar to previous experimental PMAA studies for  $\sigma = 0.12$  chain/nm<sup>2</sup> ( $M_n = 106$  kg/mol) that follow  $L \propto C_s^{-0.24}$  at pH 6.<sup>21</sup> The increase in brush thickness with grafting density is considerably larger than that expected by scaling analysis for the salted regime ( $L \propto \sigma^{0.33}$ ). An experimental PAA study has also shown a trend ( $L \propto \sigma^{0.75}$ ) that is higher than the theoretical one for the salted brush regime.<sup>20</sup> Moreover, this experimental study reports an effect of added salt on brush thickness that is more pronounced for moderate to high grafting densities ( $\sigma \geq 0.15$  chain/nm<sup>2</sup>) than for low grafting density ( $\sigma \sim 0.1$  chain/nm<sup>2</sup>), whereas our data ( $L \propto \sigma^{1.09} C_s^{-0.17}$ ) show a unique scaling relation for a large range of grafting densities. The  $L \propto \sigma$  scaling behavior is usually predicted for quenched brushes (Pincus regime), low grafting density regimes or low salt concentrations (weak screening effects).<sup>19</sup> Therefore, our results suggest that the dissociated PAA brushes at pH 9 do not collapse under electrostatic screening effects as much as theoretically predicted even at high added salt concentration (100 mM). This could partly explain the observed linear variation between  $L$  and  $\sigma$  that is otherwise predicted for weak screening effects.<sup>19</sup>

The swelling reversibility of PAA layers at pH 9 and at different ionic strengths was additionally investigated. Two samples with different grafting densities ( $\sigma = 0.15$  and  $0.49$  chain/nm<sup>2</sup>) were first exposed to pH 9 overnight in the absence of salt. The measured thickness was  $97 \pm 10$  and  $143 \pm 8$  nm, respectively (Figure 6.7a). They were then immersed in a pH 9 solution with added salt, and the thickness decreased to  $63 \pm 8$  and  $97 \pm 4$  nm, respectively. After thickness measurements, the samples were rinsed with Milli-Q

water to remove a maximum amount of salt embedded in the brush and they were then re-exposed to a salt-free pH 9 solution for two hours. The resulting measured brush thickness,  $104 \pm 10$  and  $124 \pm 8$  nm for  $\sigma$  of 0.15 and 0.49 chain/nm<sup>2</sup>, respectively, were similar to the thickness measured at the same pH before immersion in salt. The swelling behavior of the brush is therefore reversible with pH and salt concentration and further confirms that the polymer is not hydrolyzed from the surface under these conditions. Moreover, the PAA layer ( $\sigma = 0.15$  chain/nm<sup>2</sup>) was stable for 2 days when immersed in a  $1 \times 10^{-2}$  M NaCl pH 9 solution as no significant changes in thickness ( $\Delta L = 7 \pm 5$  nm) were measured. However, no thickness was measured after a week, and the observed surface topography was similar to that of a bare mica (Figure 6.8). Both observations suggest that the polymer layer is cleaved from the substrate. The presence of salt might induce slow ionization of the undissociated repeating units close to the surface. This disrupts the protective layer of the immobilized initiator, exposing it to conditions that are known to hydrolyze the labile bond. The observed kinetics suggests that the hydrolysis reaction is slow and occurs over the course of several days. The PAA layer is therefore relatively stable under our experimental conditions and reliable correlations between polymer conformation and surface properties can be had.



**Figure 6.8.** AFM images of a PAA layer with a grafting density of  $0.15 \text{ chain/nm}^2$  exposed to a) a pH 9 solution, b) a  $1 \times 10^{-2} \text{ M NaCl}$  pH 9 solution after 1 week and c) AFM image of a bare mica.

## 6.5 Conclusions

The swelling behavior of irreversibly attached PAA brushes was studied for the first time on mica surfaces as a function of grafting density, pH, and salt concentration by AFM step-height measurements. The fully protonated PAA brushes behave like neutral brushes in a poor solvent regime, as they adopted a collapsed conformation regardless of both ionic

strength and grafting density. Swelling occurs as a sharp transition, from collapsed to swollen conformation, with increasing pH as a result of monomer dissociation and a change in solvent strength. The dissociated PAA brushes in salt-free solution and at high pH behave like brushes in the Pincus regime, suggesting the presence of electrostatic repulsions inside the brush and a distribution of counterions extending outside the brush. In the salted regime, our data show a unique scaling relation,  $L \propto \sigma^{1.09} C_s^{-0.17}$ , for a large range of grafting densities and salt concentrations ( $C_s$ ) which is indicative of a weak electrostatic screening effect. The reversible conformation changes observed in the present study prove a better control and understanding of polyelectrolyte brush behavior.

## 6.6 Acknowledgment

Financial support from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, Canada Foundation for Innovation, and the Fonds québécois de la recherche sur la nature et les technologies is greatly acknowledged. We thank Prof. R. E. Prud'homme for access to AFM measurements and Prof. C. Pellerin for access to IR measurements.

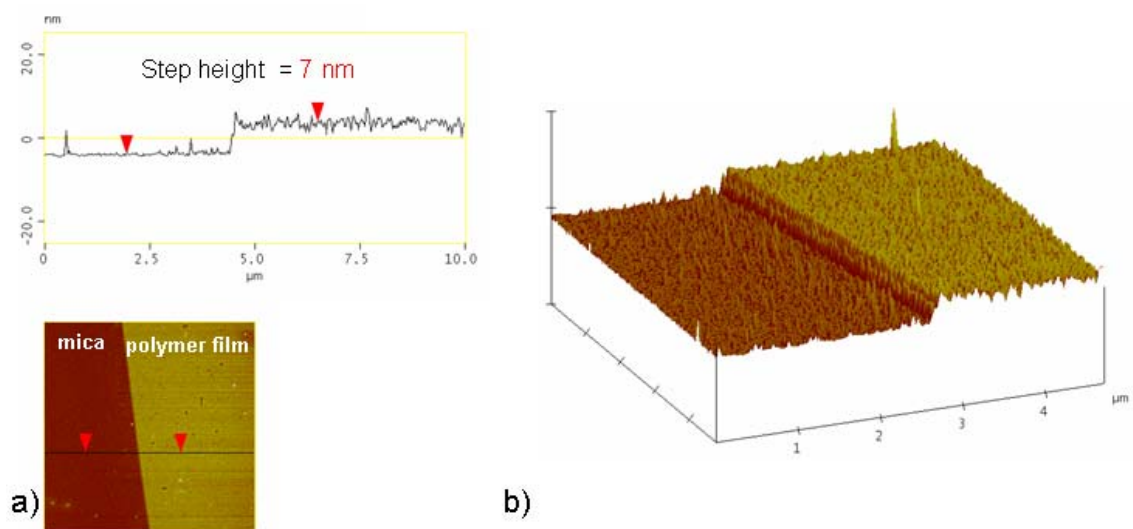
## 6.7 Supporting Informations

### 6.7.1 Surface Preparation and Polymer Hydrolysis

PtBA brushes on mica surfaces were synthesized via surface-initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP) as previously reported.<sup>7</sup> The monomer *tert*-butyl acrylate (*t*BA) was purified by passing through a column of basic alumina and then distilled under vacuum. Copper bromide (CuBr) was purified by washing in glacial acetic acid

overnight, after which it was filtered and washed with ether, absolute ethanol, and then dried under vacuum overnight. The initiator, 3-(chlorodimethylsilyl)propyl-2-bromoisobutyrate, was synthesized as previously reported.<sup>8</sup> Freshly cleaved mica sheets ( $2\text{ cm}^2$ ) were activated by a  $\text{H}_2\text{O}/\text{Argon}$  plasma creating hydroxyl groups on the surface as previously reported.<sup>7</sup> After the plasma treatment, the mica samples were transferred immediately to a compartmentalized reactor under nitrogen containing the ATRP initiator dissolved in anhydrous toluene at a given concentration. The samples were allowed to react in the solution at room temperature for given periods of time. The mica sheets were then removed from the solution, thoroughly washed in toluene, absolute ethanol, Milli Q water, and then dried under nitrogen. Then, the immobilized-initiator mica sheets underwent SI-ATRP in acetone and in presence of free initiator.

### 6.7.2 Step-height Measurement



**Figure 6.9.** AFM image of a typical step used for the height measurements: a) Cross-section AFM image and b) 3D step-height AFM image.

## 6.8 References

1. Reiter, G., *et al. Macromolecules* **1996**, *29*, 2150-2157.
2. Reiter, G., *et al. Langmuir* **2000**, *16*, 6351-6357.
3. Epps, T. H., *et al. Langmuir* **2007**, *23*, 3355-3362.
4. Dunlop, I. E., *et al. J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 3947-3956.
5. Raviv, U., *et al. Nature* **2003**, *425*, 163-165.
6. Zeng, H. B., *et al. Langmuir* **2009**, *25*, 4954-4964.
7. Vyas, M. K., *et al. J. Colloid Interf. Sci.* **2008**, *328*, 58-66.
8. Kobayashi, M., *et al. J. Jap. Soc. Trib.* **2008**, *53*, 357-362.
9. Drummond, C., *et al. J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 184906/1-12.
10. Zdyrko, B., *et al. Mater. Sci. Eng. C-Biomimetic Supramol. Syst.* **2009**, *29*, 680-684.
11. De Giglio, E., *et al. Anal. Bioanal. Chem* **2007**, *389*, 2055-2063.
12. Hollmann, O., *et al. Langmuir* **2007**, *23*, 1347-1353.
13. Xu, F. J., *et al. Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 719-761.
14. Zhulina, E. B., *et al. Macromolecules* **1995**, *28*, 1491-1499.
15. Israels, R., *et al. Macromolecules* **1994**, *27*, 3087-3093.
16. Biesheuvel, P. M. *J. Colloid Interf. Sci.* **2004**, *275*, 97-106.
17. Israels, R., *et al. Macromolecules* **1994**, *27*, 3249-3261.
18. Pincus, P. *Macromolecules* **1991**, *24*, 2912-2919.
19. Zhulina, E. B., *et al. Macromolecules* **2000**, *33*, 4945-4953.
20. Currie, E. P. K., *et al. Langmuir* **2000**, *16*, 8324-8333.



21. Parnell, A. J., *et al. Polymer* **2009**, *50*, 1005-1014.
22. Liberelle, B., *et al. Langmuir* **2008**, *24*, 1550-1559.
23. Zhang, H. N., *et al. Macromolecules* **2005**, *38*, 4855-4860.
24. Biesalski, M., *et al. J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 4988-4994.
25. Bendejacq, D., *et al. Eur. Phys. J. E* **2004**, *13*, 3-13.
26. Wu, T., *et al. Macromolecules* **2007**, *40*, 8756-8764.
27. Lego, B., *et al. Langmuir* **2009**, *25*, 5313-5321.
28. Israelachvili, J., *et al. Langmuir* **1989**, *5*, 288-289.
29. Horr, T. J., *et al. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **1995**, *97*, 183-196.
30. Liberelle, B., *et al. Langmuir* **2008**, *24*, 3280-3288.
31. Lego, B., *et al. Langmuir* **2008**, *24*, 379-382.
32. *Polymer Handbook*. Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A., 4th ed.; Wiley, New York, **1999**.
33. Ohno, K., *et al. Macromolecules* **2005**, *38*, 2137-2142.
34. Tsujii, Y., *et al. Adv. Polym. Sci.* **2006**, *197*, 1-45.
35. Behling, R. E., *et al. Macromolecules* **2009**, *42*, 1867-1872.
36. Boyes, S. G., *et al. Polym. Preprints* **2003**, *44*, 420-421.
37. Matyjaszewski, K., *et al. Macromolecules* **1999**, *32*, 8716-8724.
38. Boyes, S. G., *et al. Macromolecules* **2003**, *36*, 9539-9548.
39. Liberelle, B., *et al. Langmuir* **2007**, *23*, 9263-9270.

40. Asenath Smith, E., *et al. Langmuir* **2008**, *24*, 12405-12409.
41. Ross, R. S., *et al. Macromolecules* **1992**, *25*, 2177-2183.
42. Carrillo, J.-M. Y., *et al. Langmuir* **2009**, *25*, 13158-13168.
43. Borisov, O. V., *et al. J. Phys. II (Paris)* **1991**, *1*, 521-526.
44. Pryamitsyn, V. A., *et al. Macromolecules* **1996**, *29*, 8260-8270.
45. Sonnenberg, L., *et al. Macromolecules* **2006**, *39*, 281-288.
46. Lide, D. R., *Handbook of Chemistry and Physics*. 87th ed.; CRC Press Inc., Boca Raton, FL, **2006-2007**.
47. Arnold, R. J. *Colloid Sci.* **1957**, *12*, 549-556.
48. Chen, K. M., *et al. Langmuir* **2000**, *16*, 7825-7834.
49. Currie, E. P. K., *et al. Langmuir* **1999**, *15*, 7116-7118.
50. Witte, K. N., *et al. J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 11076-11084.

# Chapitre 7

## Conclusion et perspective

Le présent chapitre rapporte, sous forme de conclusion, les résultats importants, publiés et soumis, exposés dans cette thèse. La première partie du chapitre s'intéresse à la synthèse par ATRP depuis une surface et au contrôle de la densité de greffage de brosses de PtBA et PAA chimiquement greffées sur le mica. La deuxième partie s'oriente autour de l'étude du changement de conformation des brosses de PAA en fonction du pH, de la force ionique et de la densité de greffage. La troisième partie de ce chapitre expose la contribution aux connaissances ainsi que les travaux futurs de ce projet de thèse.

### 7.1 Préparation de brosses greffées sur une surface de mica et contrôle de la densité de greffage

La méthode de « greffage à partir de » combinée à l'ATRP a été utilisée pour greffer des chaînes de PAA sur une surface de mica. Cette méthode permet la formation d'un lien covalent entre la surface et la chaîne et a largement été appliquée à toutes sortes de substrats. Cependant, le mica est un substrat chimiquement inerte si bien que les seuls exemples rapportés dans la littérature à propos d'une polymérisation initiée depuis une surface de mica utilisent le greffage physique par lien électrostatique à l'aide d'un amorceur cationique.<sup>1-5</sup> L'application de l'ATRP initiée depuis un amorceur lié de façon covalente au mica est innovatrice et a fait l'objet des études rapportées aux chapitres 4 et 5.

Trois techniques ont été retenues pour caractériser les différentes couches greffées sur le mica. La technique de l'angle de contact statique est une méthode simple, immédiate, rapide et sensible qui nous a permis de suivre la réaction de greffage via le changement d'énergie de surface et d'estimer le taux de recouvrement  $f_1$  de l'amorceur selon l'équation 3.3. La valeur de référence pour l'angle  $\theta_1$  a été posée égale à  $90^\circ$ . Cependant la valeur expérimentale de  $86^\circ \pm 2$ , mesurée sur une gaufre de silicium, aurait aussi pu être utilisée pour caractériser la surface pure recouverte d'amorceurs. Cette valeur est très proche de  $90^\circ$  et confirme le caractère hydrophobe de l'amorceur. Ceci étant, l'utilisation de l'équation 3.3 est principalement qualitative afin de souligner la tendance de l'augmentation du taux de recouvrement de l'amorceur avec celle de l'angle de contact d'une surface modifiée chimiquement par des molécules hydrophobes. La technique de TOF-SIMS a permis de détecter et de quantifier de façon relative les éléments présents sur le mica modifié. La technique AFM a été utilisée pour mesurer les épaisseurs des films greffés sur le mica car elle est une bonne alternative à la technique spectroscopique habituellement utilisée (i.e. ellipsométrie) mais qui est difficilement applicable au mica à cause de ses propriétés optiques anisotropes. La méthode du step-height a permis de suivre l'évolution de la hauteur de la brosse en fonction des conditions expérimentales.

Pour rendre le mica chimiquement réactif, des groupes hydroxyles sont créés en surface par une activation au plasma d'argon et de vapeur d'eau.<sup>6-13</sup> Les sites  $-OH$  ainsi formés réagissent avec l'amorceur **1** pour former une liaison siloxane avec le mica, au même titre que la réaction de silanisation habituellement réalisée sur une gaufre de silicium.<sup>14-17</sup> L'immobilisation de **1** sur du mica activé se traduit par une augmentation du caractère hydrophobe de la surface, c'est-à-dire une augmentation de l'angle de contact  $\theta_{H_2O}$  à cause de la présence de l'atome de brome et des groupements méthyles de l'amorceur (Figure 4.2 et Figure 5.1). Les angles de contact obtenus sur le mica sont plus faibles que ceux obtenus sur les gaufres de silicium (Tableau 5.1). Cette différence a été

attribuée à un nombre plus faibles de sites –OH disponibles sur le mica dû à leur instabilité.<sup>18</sup> La réaction de greffage sur le mica pourrait résulter d'une compétition entre la cinétique d'adsorption de **1** et la durée de vie des sites actifs. L'augmentation de la concentration favorise une cinétique d'adsorption plus rapide si bien que des taux élevés ( $f_1 \geq 58\%$ ) sont accessibles pour des concentrations élevées de **1** ( $\geq 1 \times 10^{-2}$  M) et des courtes durées de greffage tandis que des taux intermédiaires ( $10\% \leq f_1 \leq 58\%$ ) sont obtenus pour des concentrations faibles ( $\leq 5 \times 10^{-4}$  M) et des durées de greffage longues (Figure 5.1). Le choix approprié de la concentration et de la durée de réaction permet de contrôler le taux de recouvrement  $f_1$  sur une large gamme. De plus,  $f_1$  obtenu en fin de réaction est dicté par la concentration ce qui représente un moyen sûr pour obtenir un taux de recouvrement spécifique (Tableau 5.1). Le greffage a été confirmé par TOF-SIMS grâce à la détection de l'atome de brome sur des échantillons de mica modifiés (Figure 4.1). Les différents rapports Br/Si obtenus confirment que  $f_1$  est contrôlé par la concentration et la durée du greffage et que l'angle de contact représente un moyen efficace pour suivre l'évolution de  $f_1$ . L'amorceur est réparti de façon uniforme sur la surface et forme une couche lisse (rms = 0,1 nm) de l'épaisseur d'une monocouche (0,7 nm) (Figure 4.2 et Figure 4.3). Cette couche d'amorceur représente la première étape vers la polymérisation initiée depuis une surface de mica.

Le défi d'une ATRP initiée depuis une surface est d'avoir une quantité suffisante d'espèces désactivantes dans le milieu pour assurer l'équilibre d'activation/désactivation. L'ajout d'amorceur libre en début de polymérisation a permis d'établir cet équilibre et donc le contrôle de l'ATRP comme le montre la croissance linéaire de la masse molaire du polymère PtBA libre en fonction du taux de conversion du monomère (Figure 5.3). Au niveau de la surface, le contrôle se traduit par une augmentation linéaire de l'épaisseur à sec du film de PtBA en fonction de la masse molaire du polymère libre et en fonction du taux de conversion du monomère (Figure 5.4). L'équilibre d'activation/désactivation permet

ainsi de garder un nombre constant de chaînes actives à la surface. Une polymérisation non contrôlée depuis la surface se traduirait par un plafonnement de l'épaisseur après une durée de polymérisation donnée à cause de réactions de terminaison des sites actifs.<sup>19, 20</sup> La ré-initiation des chaînes greffées entraîne une augmentation de l'épaisseur confirmant qu'elles sont toujours actives et que l'ATRP est vivante (Tableau 5.3). Ce résultat ouvre la voie pour la préparation de copolymères blocs chimiquement greffés sur du mica. Une bonne reproductibilité de l'ATRP depuis le mica est obtenue avec des variations d'épaisseurs très acceptables de  $\pm 6$  nm pour des films denses ( $f_1 = 81$  %,  $\sigma \sim 0,4$  chaînes/nm<sup>2</sup>) et de  $\pm 3$  nm pour des films très peu denses ( $f_1 = 20$  %,  $\sigma \sim 0,04$  chaînes/nm<sup>2</sup>) et une masse molaire de  $52 \pm 2$  kg/mol.

La densité de greffage  $\sigma$  a été calculée à partir de l'épaisseur à sec du film et de la masse molaire du polymère libre selon l'équation 5.2. Les films préparés sur les surfaces représentent de très faibles quantités de matière à cause de leurs faibles épaisseurs et de la taille limitée des surfaces si bien que la détermination de  $M_n$  par SEC suite au clivage des chaînes n'est pas appropriée. La méthode d'ajout d'initiateur libre nous a permis d'attribuer la masse molaire du polymère libre à celle du polymère greffé. Pour ce faire, deux hypothèses ont été émises. Tout d'abord, la masse molaire du polymère greffé sur la surface plane de mica est supposée être similaire à celle du polymère libre, comme le montre des études rapportant une bonne concordance ( $M_n(\text{greffée}) / M_n(\text{libre}) \sim 1$ ) entre la masse molaire de chaînes greffées (e.g. PS, PMMA) sur des particules sphériques (e.g. silice, or) et celle des chaînes formées en solution.<sup>21-23</sup> Le diamètre de ces particules varie entre quelques nanomètres à quelques microns ce qui suggère que la taille de la particule, et donc la courbure de la surface, influence peu la croissance du polymère. Ces études nous permettent d'extrapoler l'approche pour estimer la masse molaire du polymère greffée aux surfaces planes de mica. De plus, en se basant sur la loi cinétique de polymérisation en solution (Equation 2.3), il a également été supposé que la cinétique de polymérisation

depuis la surface est indépendante de la concentration en amorceurs greffés à cause des faibles concentrations mise en jeu, et donc que  $M_n(\text{greffée})$  est indépendante de la densité de greffage.

Le contrôle de la densité de greffage  $\sigma$  a été obtenu grâce à la variation du taux de recouvrement de l'amorceur. A partir d'une grande variation de  $f_1$  (22 % à 85 %), il est possible de contrôler  $\sigma$  sur un large intervalle (0,03 à 0,5 chaîne/nm<sup>2</sup>) pour une masse molaire du PtBA libre de  $52 \pm 2$  kg/mol (Tableau 5.4 et Tableau 6.1). L'augmentation de la densité de greffage se traduit par une augmentation de l'épaisseur des films de PtBA à sec car la diminution de la distance entre les chaînes les forcent à adopter une conformation de plus en plus étirée afin de minimiser les répulsions stériques inter-chaînes (Tableau 5.4 et Tableau 6.1). La diminution du taux de gonflement avec l'augmentation de  $\sigma$  va également dans ce sens car l'étirement des chaînes entraîne une réduction de leurs degrés de liberté (Tableau 5.4). La variation de  $\sigma$  se répercute également sur la topographie du film de PtBA. Un film dense est homogène et lisse (rms  $\sim 1,2$  nm) aussi bien à l'état sec que solvato (Figure 5.5). Pour de faibles densités de greffage (0,03 chaînes/nm<sup>2</sup>), les chaînes à l'état sec forment des agrégats pour maximiser les interactions segment-segment qui sont plus favorables que les interactions segment-surface entre le polymère hydrophobe et la surface hydrophile (Figure 5.6). Ces agrégats disparaissent une fois les chaînes solvatées dans le DMF à cause des interactions favorables solvant-segment. Ce changement de topographie est réversible.

La conformation des chaînes de PtBA en fonction de  $\sigma$  a été déduite de la comparaison des épaisseurs gonflées en bon solvant (e.g. DMF) aux tailles caractéristiques d'une chaîne isolée d'un polymère de même nombre d'unité monomères ( $DP_n = 406$ ) (Tableau 5.4). Pour des  $\sigma$  de 0,08 à 0,4 chaînes/nm<sup>2</sup>, les épaisseurs (31 à 36 nm) sont supérieures à la taille d'une pelote gonflée ( $R_F = 9$  nm) indiquant que les chaînes sont en

conformation brosse. Pour un  $\sigma$  de 0,03 chaînes/nm<sup>2</sup>, la solvation des chaînes s'accompagne d'une diminution de l'épaisseur du film par rapport à celle à sec. L'épaisseur gonflée de 0,6 nm est de l'ordre de la taille d'une unité de répétition ( $a = 0,25$  nm) ce qui est typique d'une conformation crêpe. Ceci s'explique par une densité de greffage faible où la distance inter-chaîne  $s$  ( $s = 6$  nm) est de l'ordre de la taille d'une pelote gonflée et les chaînes peuvent se comporter comme des chaînes isolées. Cette étude montre qu'en contrôlant la densité de greffage à partir du taux de recouvrement de l'amorceur, il est possible de contrôler la conformation de polymères neutres greffés de crêpe à brosse.

Le confinement des chaînes, l'accessibilité du monomère et du catalyseur vers les bouts de chaînes actifs peuvent influencer la croissance des chaînes greffées ce qui n'est pas le cas pour une chaîne libre en solution.<sup>20, 24, 25</sup> Une étude a montré que la cinétique de polymérisation du styrène depuis des surfaces planes de montmorillonite est d'autant plus rapide que la densité de greffage de l'amorceur est élevée.<sup>24</sup> Ceci résulte en des masses molaires plus élevées pour les chaînes greffées que pour les chaînes libres ( $M_n(\text{greffée}) / M_n(\text{libre}) \sim 2$ ). Les auteurs expliquent ce phénomène par des concentrations inhomogènes localement situées près des bouts actifs de chaînes greffées ce qui provoque le déplacement de l'équilibre d'activation/désactivation vers les espèces actives, c'est-à-dire en faveur de l'addition du monomère. Cette étude laisse supposer que la masse molaire du polymère greffé peut être plus élevée que celle du polymère en solution. Si cela était le cas, il serait possible que les densités de greffage calculées à partir de l'équation 5.2 soient surestimées. Cependant, la tendance observée de l'augmentation de la densité de greffage avec  $f_1$  reste toujours valide.

L'ATRP du *tert*-butyle acrylate initiée depuis une surface de mica a permis d'obtenir des films de PAA chimiquement greffés sur du mica avec des épaisseurs et des densités de greffage contrôlées. La conversion du PtBA en PAA a été confirmée par la



diminution de la valeur de l'angle de contact car le film de PAA est plus hydrophile que le film de PtBA (Tableau 6.1). L'analyse IR montre la disparition des bandes d'absorption  $\nu(\text{CH}_3)$  à  $2980\text{ cm}^{-1}$  et  $\delta(\text{CH}_3)$  à  $1393$  et  $1369\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux méthyles du groupe *tert*-butyle (Figure 6.2). L'hydrolyse du polyester s'accompagne également de la diminution de l'épaisseur à cause de la perte du groupement encombrant *tert*-butyle (Tableau 6.1) et d'une réorganisation des chaînes à la surface, facilement observable par AFM pour des faibles densités de greffage (Figure 6.1).

Le greffage covalent assure une bonne stabilité des couches greffées (amorçeur, PtBA, PAA) dans l'air et en milieu organique (e.g. DMF, acétone, THF,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , éthanol, toluène) car aucune variation de l'angle de contact (Figure 4.4) ou de l'épaisseur n'a été observée dans le temps. La liaison siloxane entre l'amorçeur et le mica ainsi que la fonction ester présente sur **1** représentent les maillons faibles de l'attachement du polymère sur le substrat car ces groupements sont susceptibles d'être hydrolysés en milieu aqueux. Dans des conditions de pH neutre, les brosses de PAA sont collapsées (Figure 6.3) et forment ainsi une couche protectrice contre l'hydrolyse de ces liaisons ce qui rend la couche stable. Par contre, en milieux alcalin, les chaînes de PAA sont gonflées (Figure 6.3) si bien que les ions hydroxydes présents en solution peuvent pénétrer à l'intérieur de la brosse et aller attaquer les liaisons sensibles proches de la surface. La couche est stable à pH 9 avec ou sans sel ajouté car aucune variation significative d'épaisseur n'a été observée sur une durée de deux jours. Ceci a été expliqué par la présence d'une couche de monomères non dissociés près de la surface qui protégerait les liaisons siloxane et ester contre l'hydrolyse. Pour de plus longues durées d'exposition ( $\sim 1$  semaine) et en présence de sel, un phénomène de clivage des chaînes a été observé (Figure 6.8). Il a été supposé qu'avec le temps le sel favorise l'ionisation des monomères non dissociés et détruit la couche protectrice près de la surface. Dans l'intervalle de temps où la couche est stable, les films de PtBA et de PAA gonflent, respectivement, dans le DMF et en milieu aqueux à pH alcalin et à différentes salinités avec une variation d'épaisseur réversible (Figure 5.6, Figure

5.7, Figure 6.4, Figure 6.7) confirmant que les chaînes ne se désorbent pas de la surface avec la variation des conditions environnementales et donc que la densité de greffage n'est pas altérée.

## **7.2 Conformation des chaînes de PAA en fonction de la densité de greffage, du pH et de la concentration en sel**

Les brosses de polyélectrolytes constituent une nouvelle génération de matériaux qui, de par les interactions électrostatiques impliquées, offrent des propriétés intéressantes qui diffèrent de celles des systèmes de brosses de polymères neutres.<sup>26-33</sup> Parmi ces systèmes chargés, les brosses de polyélectrolytes faibles représentent un intérêt particulier car leurs propriétés peuvent être ajustées en fonction du pH et de la force ionique. Les brosses d'acide polyacrylique (PAA) en sont un bon exemple et sont souvent utilisées comme systèmes modèles de brosses de polyacides faibles. Elles présentent également un intérêt en tant que surfaces biocompatibles pour contrôler l'adsorption de protéines,<sup>34-36</sup> ou comme membranes sensible au pH,<sup>37, 38</sup> par exemple. De nombreuses études théoriques et expérimentales ont été menées pour mieux comprendre le comportement spécifique de ces brosses.<sup>38-48</sup> Malgré tout, des contradictions entre la théorie et l'expérience ont été observées ce qui souligne le comportement complexe de ces brosses et le besoin d'une meilleure compréhension de leur comportement en fonction de la densité de greffage, la masse molaire, le degré d'ionisation, le pH et la force ionique du milieu. Dans cette partie, les résultats obtenus sur l'étude de la conformation des chaînes de PAA en fonction du pH, de la concentration en sel ajouté et de la densité de greffage sont discutés. Cette étude est l'objet du chapitre 6.

Les brosses de PAA immergées dans l'eau (pH 6) se comportent comme des brosses neutres à l'état collapsé car elles se trouvent sous forme d'acide protoné comme le montre l'étude IR (Figure 6.2) et elles ne gonflent pas (Figure 6.3). Ce comportement est indépendant de la masse molaire (Table 6.2). L'absence de gonflement est due aux interactions défavorables solvant-segment car l'eau est connue pour être un mauvais solvant pour l'acide polyacrylique protoné.<sup>41, 49-52</sup> La solubilité des brosses de PAA dans l'eau est favorisée par l'hydratation des charges auxquelles s'oppose l'énergie du volume exclu du squelette carboné hydrophobe.<sup>49-51, 53</sup> Lorsque le polyélectrolyte n'est pas chargé, les interactions hydrophobes entre les chaînes carbonées dominent et la brosse collapse. Cet état physique rend la brosse insensible à la présence de sel en solution car les ions ne peuvent pas pénétrer à l'intérieur de la brosse (Figure 6.6). Ce comportement diffère des études expérimentales sur des brosses de PAA à pH 4 - 6 et qui sont en accord avec la théorie des brosses de polyélectrolytes faibles.<sup>42, 45, 47, 54</sup> Ces études montrent une augmentation de la hauteur de la brosse puis une diminution de celle-ci avec l'ajout de sel. Dans ces études, les brosses sont initialement gonflées dans l'eau si bien que le sel peut pénétrer à l'intérieur pour s'échanger avec les protons et ainsi faciliter la dissociation des fonctions acide. Le gonflement de ces brosses en l'absence de sel provient probablement d'un degré de dissociation initial très faible mais non nul. Cet état initial découle de la méthode de préparation des brosses qui implique soit un transfert Langmuir-Blodgett d'une sous-phase salée,<sup>42, 54</sup> ou d'une hydrolyse avec du HCl.<sup>45</sup> La présence de contre-ions dans la brosse résulterait en un degré de dissociation non nul et la présence de charges faciliterait la solvation des chaînes en milieu aqueux. Dans notre cas, les PAA sont préparés en milieu organique sans présence de sel si bien que les brosses restent protonées et collapsées à  $\text{pH} \leq 7$ .

De par leur nature de polyélectrolyte faible, les brosses de PAA sont sensibles aux variations de pH. Les brosses passent d'un état collapsé à gonflé avec l'accroissement du pH comme le montre l'augmentation de  $Q$  (Figure 6.3). L'étude IR a montré qu'à pH

alcalin (pH 9), la forme carboxylate prédomine (Figure 6.2). La présence de charges dans la brosse est associée à une augmentation de l'épaisseur à cause des répulsions électrostatiques qui induisent l'étirement des chaînes et provoquent le gonflement de la couche de PAA (Figure 6.3). Le changement de conformation observé en augmentant le pH est brusque comparativement à d'autres études sur des brosses de PAA ou PMAA où la transition est progressive.<sup>42, 44, 46, 55</sup> Dans ces études, les brosses sont initialement solvatées à pH acide, probablement à cause d'un degré d'ionisation initial non nul, si bien que l'ionisation des chaînes est favorisée. La transition brusque observée dans notre étude entre l'état collapsé et l'état étiré est associée à une meilleure solubilité des chaînes à cause de la présence des charges le long du squelette carboné.<sup>41, 50, 51, 53</sup> L'ionisation des brosses a lieu à pH 7,5, ce qui est supérieur au  $pK_a$  de l'acide acrylique ( $pK_a = 4,25$ )<sup>56</sup> et de celui d'une chaîne isolée de PAA ( $pK_a \sim 4,2 - 5,5$ )<sup>42, 57, 58</sup> (Figure 6.3). Ce résultat rejoint une autre étude expérimentale sur des brosses de PAA ( $\sigma = 0,7$  chaîne/nm<sup>2</sup>) qui obtient un  $pK_a$  de 6,8.<sup>39</sup> La différence observée entre le  $pK_a$  d'une chaîne libre et celui d'une chaîne greffée est attribuable à l'immobilisation et au confinement des chaînes sur le substrat, ce qui force la condensation des contre-ions dans la brosse et limite la présence de charges dans ces systèmes.<sup>44</sup> Une étude expérimentale a montré que le  $pK_a$  de PAA greffés augmente de 4 à 6 avec l'augmentation de la densité de greffage de 0,06 à 0,12 chaînes/nm<sup>2</sup>.<sup>59</sup> Ceci s'explique par une diminution du degré de dissociation  $\alpha$  dans la brosse avec l'augmentation de  $\sigma$ .<sup>59</sup> Ce comportement est prédit par la théorie des brosses faibles.<sup>47</sup>

Les couches de PAA présentent des épaisseurs gonflées supérieures à la taille de la pelote gonflée correspondante ( $R_F = 9$  nm) indépendamment de la densité de greffage (0,04 chaîne/nm<sup>2</sup> à 0,4 chaîne/nm<sup>2</sup>) (Figure 6.3). Les chaînes se trouvent donc en conformation brosse. Leur conformation est principalement dictée par les répulsions électrostatiques le long de la chaîne mais aussi entre les chaînes, ce qui les force à s'éloigner les unes des autres pour adopter une conformation étirée. A la vue de ces observations, il est possible

que pour des  $\sigma \leq 0,04$  chaîne/nm<sup>2</sup>, la conformation crêpe soit difficilement accessible pour le système chargé de PAA. Ceci contraste avec l'observation précédente du régime crêpe pour les systèmes neutres de faibles densités de greffage (0,03 chaîne/nm<sup>2</sup>) mais est explicable par la différence de nature des systèmes (chargé versus neutre).

Les brosses de PAA se comportent comme des brosses chargées dans le régime de Pincus ( $L \propto \sigma$ )<sup>60</sup>, d'après la dépendance observée à pH 9 et sans sel ajouté de la hauteur de la brosse avec la densité de greffage ( $L \propto \sigma^{0,87}$ ) (Figure 6.3). Ce comportement s'explique par une distribution des contre-ions qui s'étend au-delà de la brosse à cause de la taille du contre-ion qui est, dans notre étude, la base azotée utilisée pour la solution tampon. La grosseur de ce contre-ion, comparativement au contre-ion Na<sup>+</sup> généralement considéré dans les études théoriques et expérimentales, défavorise son confinement à l'intérieur de la brosse si bien que la majorité de ces contre-ions se situent à l'extérieur de celle-ci. De plus, la présence de ce nuage de contre-ions favorise la dissociation des fonctions acides situées à l'interface eau/brosse par rapport aux fonctions acides situées à l'interface brosse/substrat ce qui résulte en l'existence d'une couche d'unités de répétition non dissociées près de la surface. Cette distribution inhomogène de charges dans la brosse pourrait expliquer la déviation du comportement observé par rapport au régime de Pincus. Par ailleurs, l'existence d'une portion non dissociée de fonctions acides semble être appuyée par l'observation d'une légère augmentation de l'épaisseur ( $L \propto \sigma^{0,96}$ ) lorsqu'une faible concentration en sel ( $1 \times 10^{-3}$ M) est ajoutée (Figure 6.7). Il est connu que pour les polyélectrolytes faibles, l'ajout de sel favorise la dissociation des charges et donc l'augmentation de la hauteur de la brosse.<sup>47</sup> L'augmentation observée de l'épaisseur provient probablement d'un nombre plus élevé de répulsions électrostatiques dans la brosse si bien qu'elle se comporte d'autant plus comme une brosse chargée en régime de Pincus. Pour des concentrations en sel plus élevées ( $\geq 1 \times 10^{-2}$  M), le comportement de la brosse devient très sensible à l'ajout de sel et la brosse se contracte selon  $L \propto \sigma^{1,1} c_s^{-0,17}$  à cause de

l'écrantage des charges. Cette tendance a été comparée à la loi théorique du régime de brosses salées ( $L \propto \sigma^{0,33} c_s^{-0,33}$ ).<sup>47, 61</sup> La contraction de la brosse en fonction du sel est plus faible que prédite par la théorie mais est en accord avec des études expérimentales sur des brosses de PMAA ( $L \propto c_s^{-0,24}$ )<sup>44</sup> et des brosses de polyélectrolytes forts de PtBMA-*b*-PGMAS ( $L \propto c_s^{-0,15}$ )<sup>62</sup>. Par contre, la dépendance de la hauteur avec la densité de greffage est plus élevée que celle prédite. Une étude théorique a prédit que  $L$  diminue avec l'ajout de sel tout en conservant la dépendance  $L \propto \sigma$  dans le cas d'un écrantage minime des répulsions coulombiennes.<sup>63</sup> Ainsi, dans notre étude, la dépendance de la hauteur de la brosse avec  $\sigma$  et  $c_s$  ( $L \propto \sigma^{1,1} c_s^{-0,17}$ ) suppose que les répulsions électrostatiques gouvernent toujours le comportement de la brosse à cause d'un faible écrantage des charges.

### 7.3 Perspectives

Le succès de la polymérisation initiée depuis un amorceur chimiquement greffé sur une surface de mica représente le premier exemple rapporté dans la littérature. Cette méthode de greffage robuste est une avancée par rapport aux systèmes physisorbés habituellement utilisés pour modifier la surface du mica. En effet, de par les interactions faibles entre le film et la surface, ces systèmes sont instables à cause de la désorption des chaînes due à des changements environnementaux (e.g. solvant, température, pH, force ionique) ou l'application de forces mécaniques (e.g. compression, cisaillement).<sup>62, 64-67</sup> La stabilité des systèmes greffés chimiquement sur le mica élargi ainsi le champ d'application des études de forces entre surfaces soit par SFA soit par AFM. Par exemple, l'application de notre approche de greffage a permis l'étude des propriétés de friction de brosses de polyélectrolytes sous forte compression sans que les chaînes se détachent.<sup>68</sup> En plus d'être un substrat idéal pour les mesures de force, le mica est aussi utilisé comme matériau de remplissage dans les polymères composites pour améliorer leurs propriétés physiques (e.g. mécanique, thermique, électrique).<sup>69-71</sup> L'adhésion à l'interface polymère-mica est un

facteur important des performances de ces matériaux. Notre approche de modifier la surface de mica de façon robuste pourrait être utilisée pour améliorer les propriétés d'adhésion à l'interface mica-polymère comparativement aux systèmes reposant sur les interactions faibles entre mica et polymère.

Dans le cadre de cette thèse, la polymérisation initiée depuis la surface est réalisée en présence d'amorceur libre, ce qui nous a permis d'attribuer la masse molaire du polymère libre au polymère greffé. Cependant, il est possible que la croissance des chaînes en solution et celles attachées sur la surface plane soit différente et que la masse molaire du polymère libre soit différente de celle du polymère greffé. Pour clarifier cet aspect, il serait important de déterminer la masse molaire du polymère greffé. A cause des faibles quantités de matière greffée sur la surface, la détermination de la masse molaire par clivage des chaînes n'est pas appropriée. Par contre, la mesure de la longueur d'étirement maximal d'une chaîne greffée par AFM représente une alternative très intéressante pour caractériser les masses molaires en nombre et en poids ainsi que la polymolécularité.<sup>44, 72, 73</sup> En effet, cette méthode n'implique aucune détérioration de l'échantillon et peut être appliquée à n'importe quel film de polymère indépendamment de l'épaisseur. La détermination de la masse molaire en nombre du polymère greffé permettra une meilleure estimation de la densité de greffage des couches de PtBA et de PAA que l'approche faite à partir de la masse molaire en solution.

La détermination de la masse molaire du polymère greffé permettrait aussi d'élucider la cinétique de polymérisation depuis la surface. La comparaison de la masse molaire du polymère greffé et de celle du polymère en solution en fonction du taux de conversion du monomère permettrait d'établir si leur cinétique est similaire et de confirmer la croissance contrôlée des chaînes greffées. L'établissement d'une relation entre la quantité d'amorceur greffé et la masse molaire des chaînes greffées aiderait à une meilleure

connaissance du mécanisme de polymérisation contrôlée depuis une surface et de l'effet de confinement des chaînes. La densité de greffage de l'amorceur pourrait être déterminée par spectroscopie de photoélectrons  $X$  en déterminant la quantité de brome présent sur la surface.<sup>9</sup>

L'étude de la stabilité des couches greffées sur le mica a révélée que ces couches sont instables à pH élevé. Cette instabilité pourrait être minimisée par la formation d'une couche hydrophobe qui protégerait l'amorceur des réactions d'hydrolyse. L'amorceur greffé pourrait être utilisé pour initier l'ATRP du styrène afin d'obtenir des oligomères qui joueraient, d'une part, le rôle de couche protectrice, et d'autre part, celui d'amorceur pour la synthèse des brosses grâce au caractère vivant de l'ATRP.

L'étude sur la conformation des brosses de PAA en fonction du pH, de la force ionique et de la densité de greffage montrent que ces brosses se trouvent dans le régime de Pincus, ce qui diffère du régime osmotique habituellement observé et étudié. Notre étude s'ajoute aux rares études expérimentales rapportant le comportement de brosses en régime de Pincus et contribue ainsi à une meilleure compréhension du comportement des brosses de polyélectrolytes faibles dans ce régime.<sup>62</sup> Dans cette perspective et afin de confirmer le comportement observé, il serait intéressant de mesurer les forces qui s'appliquent entre deux surfaces porteuses de ces brosses de PAA à l'aide du SFA. L'existence d'une portée électrostatique entre ces brosses provenant des forces de répulsion entre les nuages de contre-ions situés à l'extérieur des brosses confirmerait l'observation du régime de Pincus.<sup>62</sup> Par opposition, le régime osmotique, caractérisé par le confinement des contre-ions dans la brosse, se traduit par des forces de répulsions stériques lorsque les brosses rentrent en contact.<sup>54</sup> Ces forces stériques sont de plus courtes portées que les forces électrostatiques. L'étude actuelle pourrait également être complétée par une étude plus systématique du comportement des brosses en fonction du pH, en l'absence de sel. La



mesure de l'épaisseur de la brosse à différents pH en fonction de la densité de greffage et de la masse molaire permettrait d'évaluer la dépendance du pKa avec ces deux paramètres.

La confirmation expérimentale du régime de Pincus permet d'envisager une comparaison systématique des propriétés des brosses dans ce régime et dans le régime osmotique. En effet, une brosse en régime de Pincus pourrait être convertie en brosse osmotique simplement en l'immergeant dans une solution tampon à pH 9 en présence d'une quantité suffisante de sel afin de favoriser l'insertion des contre-ions  $\text{Na}^+$  dans la brosse. La brosse serait ensuite rincée à l'eau pour éliminer l'excédant de contre-ions pour être réexposée à pH 9 sans sel. La conversion de la brosse pourrait être évaluée à partir de l'obtention des profils de force. Un profil sans portée électrostatique confirmerait l'insertion des contre-ions dans la brosse qui seraient associés aux charges présentes le long des chaînes. Dans cette optique, il serait fort intéressant de comparer le comportement de la brosse en régime osmotique et en régime de Pincus en fonction du pH. La présence de contre-ions dans la brosse devrait contribuer à son gonflement de par la pression osmotique imposée par les contre-ions et la présence de charges le long des chaînes. Cette étude pourrait aider à mieux comprendre la différence observée dans l'ionisation brusque des brosses de PAA de notre étude et l'ionisation progressive des études expérimentales reportées.

L'objectif à long terme de nos travaux est de corréler les propriétés de surface des polymères greffés avec leur conformation pour déterminer les paramètres clés qui contrôlent ces propriétés. Le fait que les brosses de PAA se trouvent en régime de Pincus offre un potentiel nouveau pour les propriétés de surface par rapport aux systèmes habituels en régime osmotique. En effet, en régime de Pincus, le comportement de la brosse est dominé par les forces électrostatiques alors que dans le cas du régime osmotique, c'est la pression osmotique des contre-ions qui gouvernent le comportement. L'étude de l'effet de

chacun des régimes sur les propriétés de friction des brosses de PAA pourrait aider à mieux comprendre le phénomène de lubrification entre polyélectrolytes en conformation brosse. En effet, il a été démontré que des brosses de PAA faiblement chargées en régime osmotique présentent un phénomène de friction à cause d'une interpénétration mutuelle des brosses, comme dans le cas de brosses neutres.<sup>54</sup> Pour des brosses en régime de Pincus, on s'attendrait à minimiser cette interpénétration à cause de la répulsion entre les nuages de contre-ions situés à l'extérieur des brosses mais aussi à cause des charges non neutralisées présentes à l'intérieur de chacune d'elles. L'influence de la densité de greffage, de la masse molaire et du degré d'ionisation sur les propriétés de friction devrait aussi être étudiée afin de mieux comprendre le phénomène de lubrification dans le but de fabriquer des couches lubrifiantes adapter à leur environnement.

Toujours dans l'optique d'étudier la relation propriétés de surface-conformation, l'étude des propriétés d'adhésion, notamment reliées à l'interaction avec les protéines, pourrait être envisagé pour les brosses de PAA en régime de Pincus. En effet, l'adsorption des protéines est supposément due à la libération des contre-ions confinés dans la brosse (régime osmotique).<sup>33, 74</sup> En régime de Pincus, les contre-ions s'étendent au-delà de la brosse et ne sont plus tous confinés à l'intérieur. Les systèmes obtenus dans notre étude pourraient présenter un intérêt pour l'étude de l'adsorption des protéines car le mécanisme devrait être différent de celui des brosses en régime osmotique.

## 7.4 Références

1. Chen, M., *et al.* *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 1303-1306.
2. Ghannam, L., *et al.* *Polymer* **2004**, *45*, 7035-7045.
3. Meier, L. P., *et al.* *Macromolecules* **1994**, *27*, 1637-1642.
4. Velten, U., *et al.* *Colloids Surf. A* **1999**, *154*, 87-96.
5. Velten, U., *et al.* *Macromolecules* **1999**, *32*, 3590-3597.
6. Kim, S., *et al.* *Langmuir* **2002**, *18*, 2125-2129.
7. Kim, S., *et al.* *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3774-3781.
8. Liberelle, B., *et al.* *Langmuir* **2007**, *23*, 9263-9270.
9. Okusa, H., *et al.* *Langmuir* **1994**, *10*, 3577-3581.
10. Parker, J. L., *et al.* *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6121-6125.
11. Parker, J. L., *et al.* *J. Colloid Interf. Sci.* **1990**, *134*, 449-458.
12. Senden, T. J., *et al.* *Langmuir* **1992**, *8*, 733-735.
13. Wood, J., *et al.* *Langmuir* **1994**, *10*, 2307-2310.
14. Husseman, M., *et al.* *Macromolecules* **1999**, *32*, 1424-1431.
15. Matyjaszewski, K., *et al.* *Macromolecules* **1999**, *32*, 8716-8724.
16. Ramakrishnan, A., *et al.* *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 612-616.
17. Kong, X., *et al.* *Macromolecules* **2001**, *34*, 1837-1844.
18. Liberelle, B., *et al.* *Langmuir* **2008**, *24*, 3280-3288.
19. Chen, R. X., *et al.* *J. Polym. Sci. Part A* **2006**, *44*, 1252-1262.
20. Kim, J. B., *et al.* *J. Polym. Sci. Part A* **2003**, *41*, 386-394.

21. Ohno, K., *et al. Macromolecules* **2002**, *35*, 8989-8993.
22. Ohno, K., *et al. Macromolecules* **2005**, *38*, 2137-2142.
23. von Werne, T., *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7497-7505.
24. Behling, R. E., *et al. Macromolecules* **2009**, *42*, 1867-1872.
25. Genzer, J. *Macromolecules* **2006**, *39*, 7157-7169.
26. Ballauff, M., *et al. Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2006**, *11*, 316-323.
27. Rhe, J. *Adv. Polym. Sci.* **2004**, *165*, 79-150.
28. Minko, S. *J. Macro. Sci. Part C* **2006**, *46*, 397-420.
29. Ballauff, M. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 1135-1151.
30. Claesson, P. M., *et al. Adv. Colloid Inter. Sci.* **2005**, *114*, 173-187.
31. Zhou, F., *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3815-3823.
32. Xu, F. J., *et al. Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 719-761.
33. Wittemann, A., *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 5269-5275.
34. Czeslik, C., *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 5557-5563.
35. Hollmann, O., *et al. Langmuir* **2007**, *23*, 1347-1353.
36. de Vos, W. M., *et al. Langmuir* **2008**, *24*, 6575 - 6584.
37. Park, Y. S., *et al. Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2755-2758.
38. Motornov, M., *et al. Nanotechnology* **2009**, *20*, 434006/1-10.
39. Bendejacq, D., *et al. Eur. Phys. J. E* **2004**, *13*, 3-13.
40. Biesalski, M., *et al. J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 8807-8814.
41. Borisov, O. V., *et al. J. Phys. II (Paris)* **1991**, *1*, 521-526.
42. Currie, E. P. K., *et al. Langmuir* **2000**, *16*, 8324-8333.

43. Israels, R., *et al. Macromolecules* **1994**, *27*, 3087-3093.
44. Parnell, A. J., *et al. Polymer* **2009**, *50*, 1005-1014.
45. Wu, T., *et al. Macromolecules* **2007**, *40*, 8756-8764.
46. Zhang, H. N., *et al. Macromolecules* **2005**, *38*, 4855-4860.
47. Zhulina, E. B., *et al. Macromolecules* **1995**, *28*, 1491-1499.
48. Witte, K. N., *et al. J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 11076-11084.
49. Carrillo, J.-M. Y., *et al. Langmuir* **2009**.
50. Pryamitsyn, V. A., *et al. Macromolecules* **1996**, *29*, 8260-8270.
51. Ross, R. S., *et al. Macromolecules* **1992**, *25*, 2177-2183.
52. Sonnenberg, L., *et al. Macromolecules* **2006**, *39*, 281-288.
53. Zhulina, E., *et al. J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 1175-1183.
54. Liberelle, B., *et al. Langmuir* **2008**, *24*, 1550-1559.
55. Biesalski, M., *et al. J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 4988-4994.
56. Lide, D. R., *Handbook of Chemistry and Physics*. 87th ed.; CRC Press Inc., Boca Raton, FL, **2006-2007**.
57. Chen, K. M., *et al. Langmuir* **2000**, *16*, 7825-7834.
58. Arnold, R. J. *Colloid Sci.* **1957**, *12*, 549-556.
59. Currie, E. P. K., *et al. Langmuir* **1999**, *15*, 7116-7118.
60. Israels, R., *et al. Macromolecules* **1994**, *27*, 3249-3261.
61. Pincus, P. *Macromolecules* **1991**, *24*, 2912-2919.
62. Abraham, T., *et al. Langmuir* **2000**, *16*, 4286-4292.
63. Zhulina, E. B., *et al. Macromolecules* **2000**, *33*, 4945-4953.

64. Baker, S. M., *et al. Macromolecules* **2000**, *33*, 1120-1122.
65. Benz, M., *et al. J. Biomed. Mater. Res. Part A* **2004**, *71*, 6-15.
66. Li, F., *et al. Langmuir* **2006**, *22*, 4084-4091.
67. O'Shea, S. J., *et al. Langmuir* **1993**, *9*, 1826-1835.
68. Dunlop, I. E., *et al. J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 3947-3956.
69. Schreiber, H. P., *et al. J. Appl. Polym. Sci.* **1976**, *20*, 2663-2673.
70. Hanu, L. G., *et al. Polym. Degrad. Stabil.* **2006**, *91*, 1373-1379.
71. Mark, J. E. *Accounts Chem. Res.* **2006**, *39*, 881-888.
72. Goodman, D., *et al. Langmuir* **2004**, *20*, 6238-6245.
73. Yamamoto, S., *et al. Macromolecules* **2000**, *33*, 5995-5998.
74. Reichhart, C., *et al. Langmuir* **2009**, *25*, 1047-1053.