

Direction des bibliothèques

AVIS

Ce document a été numérisé par la Division de la gestion des documents et des archives de l'Université de Montréal.

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

This document was digitized by the Records Management & Archives Division of Université de Montréal.

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal

*Greffage chimique de molécules et de polymères sur des substrats de mica
et étude de leurs propriétés de surface*

par
Benoît Liberelle

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
Philosophiæ Doctor (Ph.D.)
en chimie

Décembre 2007

© Liberelle Benoît, 2007



Université de Montréal
Faculté des arts et des sciences

Cette thèse intitulée :

***Greffage chimique de molécules et de polymères sur des substrats de mica
et étude de leurs propriétés de surface***

Présentée par
Benoît Liberelle

a été évaluée par le jury composé des personnes suivantes :

Président rapporteur : Julian Zhu

Directrice de recherche : Suzanne Giasson

Membre du Jury : William Skene

Examineur externe : Maryam Tabrizian

Représentant du doyen de la FES : Louis Cartilier

RESUME

Cette thèse rapporte une construction originale de brosses de polyacide afin d'élucider le rôle des charges sur le comportement des brosses. La méthodologie de greffage développée permet de contrôler et de fixer les paramètres physiques des brosses (masse molaire, densité de greffage). Cette technique est basée sur un dépôt contrôlé Langmuir-Schaefer et sur l'enchevêtrement de copolymère diblocs sur une monocouche de polystyrène chimiquement greffée sur une surface. Cette méthodologie a été appliquée sur des substrats de silice et de mica avec un dibloc amphiphile polystyrène-*b*-polyacide acrylique (PS-*b*-PAA). Pour étudier le comportement des brosses sous compression et cisaillement, la technique d'investigation utilisée est un appareil de mesure de forces de surface (*SFA*). Cette technique est couramment utilisée avec des surfaces de mica comme substrat.

Le mica est chimiquement inerte, mais il est possible de générer des sites chimiques actifs (sites silanol) sur sa surface au moyen d'une activation au plasma d'eau. Le protocole d'activation a été optimisé pour générer une grande quantité de sites actifs. Des différences notables entre les surfaces de silice et de mica ont été observées en termes de réactivité et de stabilité des couches greffées. Une étude a été menée afin de comprendre et de prévenir ces instabilités sur les surface de mica souvent rapportées dans la littérature. La stabilité des sites silanol et des couches greffées a été suivie par des mesures d'angle de contact et les modifications de composition et de structure du mica activé ont été caractérisées par spectroscopie de photoélectrons X (*XPS*) et spectrométrie de masse d'ions secondaires (*SIMS*). Comparées aux surfaces de mica non-activées, les surfaces activées présentent une forte quantité de sites silanol en surface, une perte d'atomes aluminium et des couches profondes d'aluminium dans un état déshydraté. Parallèlement, il a été observé que les conditions d'activation

puissantes favorisent la stabilité des couches greffées mais produisent des sites silanol peu stables. La stabilité des couches greffées a été associée à une difficulté pour hydrolyser le lien covalent siloxane entre la surface et la molécule. Cette difficulté a été corrélée à la perte d'atomes aluminium pouvant jouer le rôle d'acide de Lewis et à l'état déshydraté de la surface qui tend à rendre le substrat de mica hydrophobe. L'instabilité des sites actifs a été associée à une forte concentration en sites silanol, pouvant faciliter des réactions de déshydratation entre sites silanol voisins. Une activation au plasma puissante a été privilégiée pour le greffage cinétiquement rapide de petites molécules et a permis de greffer des chaînes alkyles très stables dans l'eau. L'optimisation des conditions d'activation a également permis le premier greffage cinétiquement lent de polymères sur des surfaces de mica.

L'effet du degré d'ionisation du polyélectrolyte et de l'écrantage des charges par ajout de sel sur les interactions statiques et dynamiques entre deux brosses de PAA a été étudié à l'aide d'un *SFA*. Les profils d'interaction réalisés à différentes concentrations en sel ont été comparés à divers modèles théoriques. Les bons accords obtenus ont notamment conforté l'idée que la densité de greffage reste fixe quelque soient les conditions environnementales. La reproductibilité et la réversibilité des profils suggèrent une forte attache des brosses sur le substrat, des dépôts homogènes et un protocole de greffage reproductible. Les résultats de friction obtenus ont mis en avant des similitudes de comportement entre les brosses constituées de polyélectrolytes faibles et de polymères neutres. Cette similarité suggère que les brosses faiblement chargées subissent une interpénétration mutuelle comme observé pour les brosses neutres. De hauts coefficients de friction (0,3) ont pu être mesurés sous de fortes compressions (40 atm) sans endommager les surfaces.

MOTS CLES : Activation, Plasma, Silanol, Stabilité, Brosse de polymère, Polyacrylique acide, SFA, Interactions, Friction, Lubrification.

ABSTRACT

This thesis describes the development of a new approach to end-grafted charged polymers to elucidate the role of the degree of ionization on the behaviour of charged brushes. The developed methodology allows to control and to fix the molecular properties of brushes (molecular weight, grafting density). The approach is based on a controlled Langmuir-Schaefer deposit and on the entanglement of diblock copolymers in a polystyrene monolayer covalently attached on a surface. This methodology was applied to mica and to silica surfaces using an amphiphilic polystyrene-*b*-polyacrylic acid (PS-*b*-PAA). The brushes' behaviour was studied by compression and shearing using a Surface Forces Apparatus (*SFA*) with mica substrates.

Mica surfaces are chemically inert, but active groups (silanol) can be generated on its surfaces using a water-vapor based plasma treatment. The activation method was optimized to induce a high coverage of silanol groups. Some reactivity and layer stability differences were observed between mica and silica surfaces. A study was undertaken to understand and prevent the commonly reported instabilities on mica surfaces. The stability of silanol groups and end-grafted layers' stability was investigated using contact angle measurements and the structural and compositional changes induced by the plasma treatment were characterized using X-Ray Photoelectron Spectrometry (*XPS*) and Secondary Ion Mass Spectrometry (*SIMS*). Compared to non-activated surfaces, activated surfaces present a high surface coverage of silanol groups, a loss of aluminum atoms and a dehydrated layer of aluminum. Powerful plasma-treatments allowed stable end-grafted layers to be obtained, but produced highly unstable silanol groups. The stability of the layers was associated with a difficulty in hydrolyzing the covalent siloxane bonds between the molecules and the surface. We attributed this stability to the loss of surface Al atoms acting as Lewis acid sites. The silanol groups' instability was assigned to a high coverage of silanol groups

favoring dehydration reactions between neighboring silanol groups. Powerful plasma-treatments were applied to graft small end-functionalized molecules allowing highly stable alkyl chain layers in water to be grafted. Less powerful plasma-treatments allowed to end-graft the first example of chemically attached polymer layer on mica surfaces.

The influence of the polyelectrolyte charge and the Debye screening effect on the static and dynamic interactions between PAA brushes was investigated using a *SFA*. The interaction force profiles obtained at different concentrations of added salt (NaCl) were compared to various theoretical models. The good agreement obtained between the experimental data and the models confirmed that the polymer grafting density remained constant whatever the environmental conditions applied. The reproducibility and the reversibility of the force profiles suggest a strong attachment of the brushes on the substrate, homogeneous deposit and the reproducibility of the grafting methodology. The variation of the friction force between two opposing PAA brushes in motion with respect to each other as a function of surface separation distance was similar to that observed with neutral polymer brushes. This similarity strongly suggests that the weakly charged PAA brushes undergo mutual interpenetration upon compression. The relatively high friction coefficient (0.30) measured at pressures up to 40 atm was not associated with any surface damage or polymer removal.

KEYWORDS: Activation, Plasma, Silanol, Stability, Brushes, Polyacrylic acid, Surface Forces Apparatus, Interactions, Friction, Lubrication.

REMERCIEMENTS

Je souhaite tout d'abord remercier mon directeur de recherche, Suzanne Giasson, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour m'avoir transmis des valeurs aussi fondamentales que la rigueur et l'autonomie. Je voudrais lui exprimer ma reconnaissance pour toutes les opportunités qu'elle m'a offerte et pour la confiance qu'elle a su m'accorder en me laissant mener mon projet avec une totale liberté.

Je voudrais également remercier toutes les personnes qui font ou faisaient partie de son groupe de recherche : Xavier Banquy pour son soutien scientifique et pour tous les rires qui ont rempli le laboratoire, Kathy Vuillaume pour ses enseignements et sa bonne humeur, Béatrice Lego pour ses aides matérielles et techniques, mais également les anciens collègues : Damien, Mohan et Franck. Je tiens également à remercier tous les stagiaires d'été qui ont passé quelques mois à nos côtés, en particulier Pierre et Vivien, pour leur aide et l'ambiance chaleureuse qu'ils ont su apporter.

J'aimerais également exprimer toute ma gratitude aux professeurs Géraldine Bazuin, Robert Prud'homme et Julian Zhu pour les instruments et le matériel qu'ils m'ont offert d'utiliser et leurs groupes de recherche respectifs pour leurs disponibilités et la formation sur les appareils scientifiques. Je remercie également tous les techniciens de l'atelier mécanique pour les nombreuses heures passées à la construction et aux réglages d'appareillages nécessaires au bon déroulement de ce projet.

Je remercie le Département de chimie de l'Université de Montréal pour l'octroi de la bourse d'excellence et le Département de pharmacie de l'Université de Montréal pour les cours qu'ils m'ont donnés l'occasion de délivrer.

Merci à ma famille pour avoir été aussi présent malgré la distance et pour m'avoir apporté le soutien psychologique et affectif sans lequel je n'aurais pu réaliser ce parcours. Je remercie Bruno pour les nombreuses relectures. Enfin, mille mercis à Chehla, pour sa patience et son soutien sans faille.

A vous tous, merci.

TABLE DES MATIERES

RESUME	i
ABSTRACT	iii
REMERCIEMENTS	v
TABLE DES MATIERES	vii
GLOSSAIRE	xii
LISTE DES ILLUSTRATIONS	xv
LISTE DES TABLEAUX	xxi

CHAPITRE 1 : Introduction

1.1 Introduction générale.....	1
1.2 Le greffage de molécules et de macromolécules sur une surface.....	5
1.2.1 Le greffage physique.....	6
1.2.2 Le greffage chimique.....	8
A- Le greffage chimique de molécules.....	8
B- Le greffage chimique de polymère type « greffage sur ».....	11
C- Le greffage chimique de polymère type « greffage à partir de ».....	13
1.2.3 Le greffage de polymères : autre alternative.....	14
1.3 Le greffage chimique sur des surfaces de silice et de mica.....	17
1.3.1 Les gaufres de silicium.....	17
1.3.2 Le mica.....	19
1.3.3 L'activation au plasma des surfaces de mica.....	21

1.4 Le comportement de brosses de polymère.....	23
1.4.1 Caractéristiques d'une brosse neutre : approche théorique.....	23
1.4.2 Caractéristiques d'une brosse chargée : approche théorique	28
A- Cas des polyélectrolytes forts	29
B- Cas des polyélectrolytes faibles	31
1.4.3 Friction entre brosses de polymère. Approche théorique et simulation.....	35
1.5 Objectifs.....	41
1.5.1 Développement d'une technique de greffage de brosses.....	41
1.5.2 Greffage chimique sur des surfaces de mica.....	43
1.5.3 Comportement statique et dynamique de brosses de polyélectrolyte	46
1.6 Structure de la thèse	48
1.7 Références.....	50

CHAPITRE 2 : Dispositifs expérimentaux

2.1 L'appareil de mesure de forces de surface (<i>SFA</i>).....	58
2.1.1 Introduction : principe et considérations générales.....	58
2.1.2 Préparation des surfaces.....	58
2.1.3 Déplacement des surfaces	60
2.1.4 Principe de la mesure de distance de séparation.....	61
2.1.5 Principe de la mesure de force	63
2.1.6 Mesure de friction	65
2.2 Le dépôt Langmuir-Schaefer (<i>LS</i>)	66
2.3 La spectroscopie de photoélectrons X (<i>XPS</i>).....	68
2.4 La spectrométrie de masse d'ions secondaires (<i>SIMS</i>).....	70
2.5 La microscopie à force atomique (<i>AFM</i>).....	71
2.6 Références.....	73

CHAPITRE 3 : Stability of silanols and grafted alkylsilane monolayers on plasma-activated mica surface

3.1 Abstract.....	74
3.2 Introduction.....	75
3.3 Materials and Methods.....	77
3.3.1 General.....	77
3.3.2 Contact Angle Measurements.....	77
3.3.3 Atomic Force Microscopy (AFM).....	79
3.3.4 XPS and TOF-SIMS Characterization.....	79
3.3.5 Surface Preparation.....	80
3.3.6 Grafting Procedures.....	81
3.3.7 Stability of Surface Si-OH Groups and End-grafted Layers.....	82
3.4 Results and discussion.....	82
3.4.1 Plasma-modified Mica Surfaces.....	82
3.4.2 Stability of Plasma-induced Surface Si-OH Groups.....	88
A- Heat Stability.....	88
B- Stability under Vacuum.....	93
C- Stability in Anhydrous Solvent.....	95
3.4.3 End-grafted Molecules Stability.....	96
3.5 Conclusion.....	101
3.6 Acknowledgments.....	102
3.7 References.....	102

CHAPITRE 4 : Chemical end-grafting of homogeneous polystyrene monolayers on mica and silica surfaces

4.1 Abstract.....	105
4.2 Introduction.....	107
4.3 Materials and Methods.....	109

4.3.1 Materials.....	109
4.3.2 Contact Angle Measurements	109
4.3.3 Optical microscopy	110
4.3.4 Atomic Force Microscopy (AFM).....	110
4.3.5 Thickness measurement	111
4.3.6 Surface preparation	112
4.3.7 Grafting procedures.....	112
4.4 Results and discussion	113
4.4.1 Polystyrene grafting on silica.....	113
4.4.2 Plasma activation of mica surfaces	119
4.4.3 Polystyrene grafting on activated mica surfaces.....	123
4.4.4 Stability of the TMS and PS layers grafted on plasma-activated mica and silica in water and toluene.....	125
4.5 Conclusion	129
4.6 Acknowledgments	131
4.7 References.....	131

CHAPITRE 5 : Friction and normal interaction forces between irreversibly attaches weakly charged polymer brushes

5.1 Abstract.....	134
5.2 Introduction.....	135
5.3 Materials and Methods.....	138
5.3.1 Materials.....	138
5.3.2 Atomic Force Microscopy (AFM).....	139
5.3.3 Contact Angle Measurement.....	139
5.3.4 Polystyrene monolayer preparation	139
5.3.5 Polyacrylic acid brushes preparation	140
5.3.6 Normal interaction forces and layer thickness measurements	141
5.3.7 Friction measurements	142

5.4 Results and discussion	143
5.4.1 Surface characterization.....	143
5.4.2 Force profiles	145
5.4.3 Friction forces.....	154
5.5 Conclusion	161
5.6 Acknowledgments	162
5.7 References.....	162

CHAPITRE 6 : Discussion et conclusion

6.1 Activation au plasma et greffage sur mica.....	166
6.2 Brosses de polymère faiblement chargé	177
6.3 Conclusion	184
6.4 Perspectives	188
6.5 Références.....	190

ANNEXE : Protocoles expérimentaux détaillés

A.1 Nettoyage de la verrerie.....	193
A.2 Préparation des surfaces.....	194
A.3 Activation des surfaces de mica au plasma.....	195
A.4 Préparation des solutions	197
A.5 Greffage	198
A.6 Dépôt Langmuir-Schaefer.....	199

GLOSSAIRE

Symboles scientifiques :

α	Degré d'ionisation des brosses de polymère
α_s	Degré d'ionisation des polymères en solution
β	Taux de compression
ϵ_0	Permittivité du vide
ϵ	Permittivité du solvant
ϕ	Fraction volumique de monomère
γ	Tension de surface, énergie libre totale de surface
γ^d	Composante dispersive de l'énergie libre de surface
γ^p	Composante polaire de l'énergie libre de surface
γ^-	Contribution électrodonneur à la composante polaire
γ^+	Contribution électroaccepteur à la composante polaire
$\dot{\gamma}$	Taux de cisaillement
Γ	Couverture de surface d'un polymère
η	Viscosité
$1/\kappa$	Longueur de Debye
λ_{GC}	Longueur de Gouy-Chapman
μ	Coefficient de friction
ν	Paramètre de volume exclu
ν_s	Vitesse de cisaillement
$\pi(D)$	Pression normale en fonction de la distance de séparation
θ, θ_s	Angle de contact statique
θ_a	Angle de contact d'avancée

θ_r	Angle de contact de reculée
ρ	Concentration molaire en polymère
ρ_S	Concentration molaire en sel monovalent dans la solution
ρ_{H^+}	Concentration molaire en proton dans la solution
σ	Densité de greffage
σ^{-1}	Aire moléculaire
σ_S	Contrainte de cisaillement
Σ	Densité surfacique de charge
a	Longueur d'un segment polymérique
A	Aire de contact entre deux surfaces
d	Epaisseur d'un film
D	Distance de séparation
e	Charge élémentaire
F	Energie libre d'une chaîne de polymère
F_{el}	Energie libre d'une chaîne associée aux interactions électrostatiques
F_{ent}	Entropie d'une chaîne de polymère
F_{int}	Energie libre d'interaction entre monomères
F_N	Force normale
F_S	Force de cisaillement
k	Constante de Boltzmann
K_a	Constante de dissociation d'un acide
l	Paramètre de Kuhn
l_B	Longueur de Bjerrum
L	Hauteur d'une brosse de polymère non perturbée
L_c	Longueur de contour
L_p	Longueur de persistance
$1/m$	Nombre de segments ionisable d'un polyélectrolyte
M_n	Masse molaire en nombre d'un polymère
M_w	Masse molaire en poids d'un polymère
$n_i^{(0)}$	Concentration de l'ion i en solution

N	Nombre de segments ou de maillons d'une chaîne de polymère
N_A	Nombre d'Avogadro
pH	Potentiel hydrogène
P	Pression
P_{atm}	Pression atmosphérique
R_F	Rayon de Flory
R_g	Rayon de giration
s	Distance de séparation entre deux points d'ancrage
S_c	Contrainte de cisaillement critique
t	Epaisseur de la couche d'interpénétration mutuelle entre brosses
T	Température
T_{amb}	Température ambiante
T_g	Température de transition vitreuse
$V(r)$	Potentiel d'interaction entre deux segments séparés d'une distance r
v_s	Vitesse de cisaillement
W_A	Travail d'adhésion
z	Distance entre la surface et la hauteur de la brosse non perturbée
z_i	Valence de l'ion i

Techniques expérimentales :

<i>AFM</i>	Microscopie à force atomique
<i>LS</i>	Dépôt Langmuir-Schaefer
<i>SIMS</i>	Spectroscopie de masse d'ions secondaires
<i>SFA</i>	Appareil de mesure de forces de surface
<i>XPS</i>	Spectroscopie de photoélectron X

LISTE DES ILLUSTRATIONS

- Figure 1.1** : Représentation schématique de quelques techniques de dépôt physique de molécules ou macromolécules sur des surfaces. Le dépôt par rotation, la technique Langmuir-Blodgett, l'auto-adsorption à partir d'une solution.....6
- Figure 1.2** : Représentation schématique du phénomène de démouillage8
- Figure 1.3** : Représentation schématique d'un greffage chimique de molécules fonctionnalisées par auto-assemblage à partir d'une solution et exemples de groupements d'ancrage9
- Figure 1.4** : Représentation schématique d'un greffage chimique de molécules mono- et tri-fonctionnalisées. Exemple de polycondensation des groupements fonctionnels sans attache complète avec la surface10
- Figure 1.5** : Représentation schématique d'un greffage chimique de polymères par la technique « greffage sur »11
- Figure 1.6** : Limite du « greffage sur » : barrière à l'insertion de nouveaux polymères12
- Figure 1.7** : Représentation schématique d'un greffage chimique de polymères par la technique « greffage à partir de »13
- Figure 1.8** : Représentation schématique de la technique de greffage développée par Currie *et coll.*15

Figure 1.9 : Déshydratation de surface de silice	17
Figure 1.10 : Réaction de greffage entre une molécule portant un groupement fonctionnel chlorosilane et un site silanol en surface d'un substrat.....	18
Figure 1.11 : Coupe transversale d'un feuillet de mica	19
Figure 1.12 : Représentation schématique de la chambre à plasma.....	21
Figure 1.13 : Activation de surfaces de mica par un traitement au plasma à base d'argon et de vapeur d'eau.....	22
Figure 1.14 : Représentation schématique des conformations champignon et brosse...	25
Figure 1.15 : Représentation schématique des deux principaux régimes de brosses de polyélectrolyte forts immergées dans une solution sans sel ajouté : régime de Pincus et régime osmotique.....	30
Figure 1.16 : Variation de la force de friction (F_S) en fonction du temps entre deux surfaces glissant l'une sur l'autre en immersion dans le toluène : cas de surfaces de mica nues et cas de surfaces de mica supportant des brosses de polystyrène adsorbées.....	37
Figure 1.17 : Représentation schématique de l'interpénétration mutuelle des chaînes entre brosses de polymère neutre comprimées en bon solvant.....	38
Figure 2.1 : Configuration de cylindres croisés	59
Figure 2.2 : Représentation schématique de l'appareil de mesure de forces de surface	60
Figure 2.3 : Interféromètre formé par deux surfaces de mica argentées.....	61

Figure 2.4 : Principe de la mesure de distance en <i>SFA</i>	62
Figure 2.5 : Principe de la mesure de force en <i>SFA</i>	63
Figure 2.6 : Principe de la mesure de force de friction en <i>SFA</i>	65
Figure 2.7 : Représentation schématique d'une balance de Langmuir	66
Figure 2.8 : Représentation schématique d'un transfert Langmuir-Blodgett	67
Figure 2.9 : Représentation schématique d'un transfert Langmuir-Schaefer	68
Figure 2.10 : Principe de l'émission d'un photoélectron suite à l'irradiation X d'un électron d'orbitale <i>2s</i>	69
Figure 3.1 : Muscovite mica crystalline structure basal plane.....	83
Figure 3.2 : High resolution Al <i>2p</i> XPS spectra acquired on freshly cleaved mica surface, mica surface plasma-activated at 380 mTorr and 300 mTorr	87
Figure 3.3 : Dehydration of octahedral Al atoms	87
Figure 3.4 : Variation of the surface total energy, the surface electron-accepting, electron donating and non-polar components of total energy for freshly cleaved and activated at 300 mTorr mica surfaces as a function of storage time at 120 °C under atmospheric pressure.....	90
Figure 3.5 : Ethylene glycol static contact angle on freshly cleaved mica and mica activated at 380 mTorr and 300 mTorr as a function of storage time at 120 °C under atmospheric pressure.....	91

- Figure 3.6:** Water static contact angle on heated surfaces (at 120 °C for 24h): freshly cleaved and mica surfaces activated at 380 mTorr and 300 mTorr surfaces as a function of storage time in MilliQ water.....92
- Figure 3.7:** Ethylene glycol static contact angle on mica surface activated at 380 mTorr and 300 mTorr as a function of storage time at 25 °C under different pressures94
- Figure 3.8:** Ethylene glycol static contact angle on mica surfaces activated at 380 mTorr as a function of storage time in different anhydrous organic solvents95
- Figure 3.9:** Water contact angle for TMS monolayers grafted on mica surfaces activated at 300 mTorr as a function of storage time in anhydrous toluene, MilliQ water and anhydrous *n*-heptane98
- Figure 3.10:** Water static contact angle and TMS surface coverage on surfaces activated at 300 mTorr, 380 mTorr and on freshly cleaved mica surfaces as a function of storage time in MilliQ water.....99
- Figure 3.11:** Variation of surface coverage of TMS, C₈ and C₁₈ grafted on mica surfaces activated at 300 mTorr as a function of storage time in MilliQ water at pH 9, pH 5.5 and pH 3100
- Figure 4.1:** Grafting reaction between chlorodimethylsilyl terminated polystyrene and a surface exposing silanol groups107
- Figure 4.2:** Surface characterization of the end-grafted polystyrene (*M_w* 8000 g.mol⁻¹) monolayer grafted on silica surfaces.....118
- Figure 4.3:** Water contact angle for TMS grafted on mica surfaces (unexposed and exposed to the plasma treatment) for different plasma generator powers120

- Figure 4.4:** AFM characterization of mica surfaces before and after Ar/H₂O plasma activation at 380 mTorr.....122
- Figure 4.5:** Surface characterization of the polystyrene monolayer grafted on activated mica surfaces.....125
- Figure 4.6:** Water contact angle for TMS grafted on silica and activated mica surfaces, using different plasma generator power.....126
- Figure 4.7:** Water contact angle for polystyrene monolayers grafted on activated mica and silica surfaces as a function of the immersion time in MilliQ water, in toluene and in anhydrous toluene at 25 °C.....127
- Figure 4.8:** Water contact angles for polystyrene monolayers grafted on activated mica and silica surfaces immersed in water for 2 h as a function of the temperature128
- Figure 5.1:** Chemical structure of the polystyrene-*b*-polyacrylic acid (PS-*b*-PAA). Schematic representation of the PS-*b*-PAA brush in good solvent with the PS block entangled in a PS monolayer covalently end-grafted on a activated mica surface.....143
- Figure 5.2:** AFM characterization in air of the PS-*b*-PAA layer anchored in a PS monolayer covalently end-grafted on an OH-activated mica surface.....145
- Figure 5.3:** Normalized normal force as a function of the separation distance measured between two opposing PAA brushes in water for different salt concentrations. Alexander-de Gennes and Biesheuvel fits for the force profiles.....147
- Figure 5.4:** Friction force recorded between two PAA brushes in response to the applied lateral motion of the upper surface at constant sliding velocity155

- Figure 5.5:** Friction force as a function of the normal force between two opposing PAA brushes across water sliding against each other in water for different salt concentrations156
- Figure 5.6:** Variation of the effective friction coefficient as a function of the volume fraction of PAA monomers158
- Figure 5.7:** Variation of the effective friction coefficient as a function of the separation distance and the compression ratio between two PAA brushes in water for different salt concentrations159
- Figure A.1:** Isotherme de Langmuir du film PS-*b*-PAA.....200

LISTE DES TABLEAUX

Table 3.1: Surface tension (total, dispersive part, polar part, electron-donating part, electron-accepting part) of selected liquids at 25 °C	79
Table 3.2: Effect of the plasma activation pressure on the mica surface chemical modification characterized using <i>TOF-SIMS</i>	84
Table 3.3: Effect of the plasma activation conditions on the chemical environment of surface Al atoms characterized using <i>XPS</i>	85
Table 3.4: Contact angle of selected liquids on freshly cleaved, activated and heated activated mica surfaces (at 120 °C for 24h).....	88
Table 3.5: Static, advancing and receding water contact angle of alkylsilane monolayers grafted on freshly cleaved and mica surfaces activated at 300 and 380 mTorr using self-adsorption from solution and vapor deposition	97
Table 4.1: Effect of the grafting reaction time on the surface characteristics of polystyrene layers grafted on silica surfaces	115
Table 4.2: Effect of the solvent used for the grafting reaction on the surface characteristics of the polystyrene layers grafted on silica surfaces	116
Table 4.3: Effect of a toluene cleaning procedure after polymer grafting reaction and prior to the annealing on the surface characteristics of polystyrene layers grafted on silica surfaces	117

Table 4.4: Optimal experimental conditions for grafting chlorodimethylsilyl end-functionalized polystyrene on silica surfaces	119
Table 4.5: Water contact angles for TMS grafted on activated mica surfaces for different plasma post-treatments.....	121
Table 4.6: Thickness and roughness of mica surfaces as a function of plasma exposure time	122
Table 4.7: Optimized Ar/H ₂ O plasma activation conditions for a maximum surface coverage of grafted TMS	123
Table 4.8: Effect of a toluene cleaning procedure after polymer grafting reaction and prior to the annealing on the surface characteristics of polystyrene layers grafted on activated mica surface.....	124
Table 5.1: Surface characteristics of a bare mica surface, a chemically end-grafted polystyrene monolayer and a polyacrylic acid monolayer grafted on a PS-coated mica surface	144
Table 5.2: Fitted parameters for the Alexander-de Gennes model	150
Table 5.3: Fitted parameters for the Biesheuvel model	153

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1 Introduction générale

Les films minces recouvrant des objets peuvent améliorer sensiblement les propriétés de surface de ces objets en contrôlant les interactions entre le matériau et son environnement. Depuis l'antiquité, l'Homme utilise ces dépôts minces pour décorer ou protéger ses objets. De nos jours, les applications des films minces vont bien au-delà et l'utilisation de dépôts fonctionnalisés a ouvert l'accès à des technologies de pointe dans des domaines aussi variés que l'optique, l'aéronautique, l'électronique ou bien le biomédical.¹⁻³ L'attachement de molécules ou macromolécules fonctionnalisées permet d'altérer ou de contrôler la nature chimique des surfaces et le contrôle de leur organisation sur la surface permet de modifier les propriétés de surface des matériaux, tels que la mouillabilité ou l'adhésion.³⁻⁸

Les chaînes de polymère greffées sur une surface par une unique extrémité peuvent adopter différentes conformations (crêpe, champignon ou brosse) en fonction de la masse molaire, du degré d'ionisation, de la densité de greffage des polymères ou des conditions environnementales.⁹⁻¹² Pour les polymères neutres, la conformation brosse apparaît à forte densité de greffage, quand la distance entre les points d'ancrage du polymère sur la surface est plus petite que la taille de la pelote de polymère.^{9,13} Dans le cas de polymères fortement chargés, cette conformation peut être obtenue à de plus basses densités de greffage dû aux répulsions électrostatiques entre et dans les chaînes qui favorisent l'étirement des chaînes.^{14,15} La conformation brosse offre des propriétés très intéressantes en termes de mouillabilité, d'autophobicité ou de lubrification.¹⁶⁻¹⁸

Cette dernière propriété révèle en particulier un champ d'application important et a été le centre d'intérêt de nombreuses recherches ces dernières années, tant théoriques qu'expérimentales.^{9,14,15,19-25} Au moyen d'un appareil de mesure de forces de surface (*Surface Forces Apparatus* ou *SFA*), de nombreux travaux utilisant différentes classes de polymère ont été menés pour découvrir les mécanismes sous-jacents reliant cette conformation à la réduction du frottement existant entre deux surfaces recouvertes de brosses de polymère.^{18,26-34} En bon solvant et sous de faibles compressions, toutes les classes de polymères en conformation brosse révèlent une capacité à réduire la friction.^{18,27,34,35} Cependant, sous de plus fortes compressions, seules les brosses constituées de polymères fortement chargés et non écrantés par l'ajout de sel permettent de maintenir cette faible friction.¹⁸ De récentes simulations ont montré que le degré d'ionisation du polymère ou l'ajout de sel pourrait fortement influencer cette propriété.³⁶

Expérimentalement, l'étude systématique du degré d'ionisation et de l'effet d'écrantage par ajout de sel sur les interactions entre brosses de polymère chargé est néanmoins manquante. Pour réaliser de telles études, il est nécessaire de contrôler parfaitement la densité de greffage des polymères, ce qui représente une difficulté technique pour les études menées à l'aide d'un *SFA*. La technique *SFA* requiert l'utilisation de surface de mica pour créer l'interféromètre nécessaire aux mesures de distances de séparation. Le mica est un matériau inerte chimiquement qui, une fois clivé en couche mince, possède des propriétés uniques telles que la transparence ou la flexibilité tout en étant lisse à l'échelle atomique.^{37,38} Immergé dans l'eau, ce type de substrat devient chargé négativement.³⁹ Cette caractéristique permet donc le dépôt de polymères présentant une fonction terminale chargée positivement ou bien de fines couches de tensioactifs pour rendre le substrat hydrophobe sur lequel des copolymère diblocs amphiphiles peuvent être déposés.^{31,34,40-43} L'ensemble des études menées au moyen du *SFA* utilisent donc des liens physiques faibles pour attacher les polymères. Soumis à des changements environnementaux (qualité de solvant, température, pH ou salinité), les interactions entre les chaînes de polymères dans la brosse ainsi que la place occupée par chacune des chaînes varient.⁴¹ La densité de greffage des polymères et

donc la conformation des polymères sont également susceptibles de varier quand l'attache entre les polymères et la surface est faible, rendant difficile l'étude spécifique de l'effet du degré d'ionisation des polymères ou de l'effet d'écrantage par ajout de sel. L'étude des interactions entre brosses attachées physiquement est également limitée. On rapporte en effet une fragilisation des systèmes sous de fortes compressions et sous des contraintes de cisaillement pouvant mener à leurs détachements.¹⁸

Un moyen de remédier à ces problèmes est la création d'un lien covalent fort entre les polymères et la surface. Il y a près d'une dizaine d'années, une technique permettant au mica chimiquement inerte de présenter des sites chimiques actifs a été développée ; il s'agit de l'activation du mica par des gaz à l'état plasma.^{38,44} Le mécanisme général de modification chimique du mica semble globalement compris : il s'agirait d'une ouverture forcée des mailles cristallines de surface permettant l'accueil de sites actifs.^{37,44} Les premières publications portant sur l'activation des surfaces de mica relatent des changements de composition de surface suite à l'activation et des règles générales sur les facteurs permettant de maximiser la génération de sites actifs ont été établies.^{37,38,44} Cette méthode reste néanmoins assez empirique et chaque groupe de recherche a tenté d'optimiser ce procédé en modifiant différents paramètres, ce qui a conduit à la multiplication des protocoles.^{37,38,44-49} L'activation au plasma des surfaces de mica présente néanmoins quelques limites. Tout d'abord, les sites actifs induits par le plasma semblent instables, spécialement au contact de l'eau, limitant l'utilisation de certaines techniques de greffage.⁴⁴ Cette instabilité impose également des réactions rapides, on ne retrouve ainsi dans la littérature que des greffages de petites molécules.^{37,38,44-49} De plus, depuis le développement de cette technique, les molécules greffées chimiquement sur le mica sont suspectées d'être instables.⁴⁴ Lors de longues immersions dans l'eau par exemple, de nombreuses publications font état d'un détachement progressif des couches.^{44,46,50,51} Cette dernière instabilité, mal comprise, a conduit à la perte d'intérêt de ce procédé.

Dans cette thèse, une technique innovante et inédite de greffage de polymères chargés sur une surface est présentée. A mi-chemin entre un greffage chimique et physique, elle regroupe la majorité des avantages de ces deux techniques, à savoir être simple, permettant de connaître des caractéristiques des polymères (masse molaire, indice de polydispersité), de créer un lien fort avec la surface et de fixer une densité de greffage contrôlée. Cette méthode de greffage a été développée pour des surfaces de silice et de mica et a permis de révéler les différences et les similitudes entre le greffage chimique réalisé sur les surfaces de silice et de mica.

Pour effectuer ce greffage, la technique d'activation au plasma a été remise à jour en affinant les protocoles d'activation existants dans le but de maximiser la production de sites actifs à la surface du mica. Une étude sur les facteurs déstabilisants les sites actifs induits par le plasma et donc sur les conditions de greffage favorables au maintien de la quantité de sites silanol générés initialement est rapportée. Les modifications structurelles et de composition du mica induites par différentes conditions d'activation ont été corrélées à la stabilité des couches greffées. Cette étude a permis de dégager les principaux mécanismes responsables du dégreffage et d'apporter une solution au problème de dégreffage des couches. L'optimisation des conditions d'activation du mica a permis pour la première fois de greffer chimiquement des polymères de façon contrôlée sur le mica.

Enfin, une étude rapporte l'influence des interactions électrostatiques sur le comportement statique (sous compression) et dynamique (sous cisaillement) entre deux brosses de polymère chargé. Le polymère chargé choisi est un polyacide permettant de faire varier le degré d'ionisation des chaînes et l'écrantage des charges du polymère par de simples ajustements de pH ou de la concentration en sel dans la solution. La construction originale de brosses chargées a permis de faire abstraction des problèmes d'attache rencontrés avec les polymères liés physiquement au substrat et de s'assurer que la densité de greffage est maintenue constante quelque soit les conditions environnementales appliquées. Le comportement entre les brosses a été comparé aux résultats rapportés dans la littérature entre des brosses neutres et fortement chargées

non écrantés par l'ajout de sel afin d'élucider le rôle des charges électrostatiques dans les forces de surface, le frottement et l'usure.

Ce chapitre d'introduction présente une revue de littérature, les problématiques ainsi que les objectifs fixés pour cette thèse et sera structuré en trois parties. La première partie présente les différentes techniques permettant de greffer des molécules ou des macromolécules sur une surface. La deuxième partie se concentre sur le greffage chimique appliqué aux surfaces de silice et de mica. Finalement, la troisième partie aborde le comportement statique et dynamique des brosses de polymère.

1.2 Le greffage de molécules et de macromolécules sur une surface

Différentes stratégies permettent de greffer des molécules ou des polymères sur des surfaces.^{12,52,53} Elles sont généralement classées en deux grandes catégories: le greffage « physique » et le greffage « chimique », dépendamment du type d'interaction entre les molécules (ou macromolécules) et le substrat. Dans le greffage physique, les molécules interagissent avec le substrat via des forces physiques (hydrophobes, électrostatiques ou des liaisons hydrogènes, par exemple), alors que pour un greffage chimique, les molécules sont attachées à la surface via un lien chimique. Le choix de l'utilisation d'une technique de greffage doit tenir compte de ses avantages et de ses limites au regard du contrôle désiré sur les caractéristiques des couches greffées. Le type de substrat utilisé peut également influencer ce choix, voire même imposer une technique de greffage. Il est donc crucial de connaître la composition chimique et la structure physique du substrat pour évaluer la technique de greffage la plus adaptée. Dans ce chapitre, la notion de greffage chimique est présentée en définissant rapidement son « opposé », le greffage dit physique. Une alternative à ces deux types de greffage conventionnel est également évoquée.

1.2.1 Le greffage physique

Un grand nombre de techniques de dépôt reposent sur des interactions physiques entre les molécules déposées et le substrat.^{8,54,55} Parmi celles-ci on retrouve le simple dépôt d'une solution de molécules ou polymères (cas des peintures, notamment), l'immersion d'une surface dans cette solution ou le dépôt de cette solution sur une surface portée à une rapide rotation (Figure 1.1).^{8,56-58} Bien que légèrement différentes dans le détail, ces techniques sont toutes basées sur le dépôt de molécules à partir d'une solution puis sur l'évaporation du solvant. Lorsque les conditions de dépôt sont contrôlées, des couches homogènes et d'épaisseur finie peuvent être générées de façon simple et relativement reproductible.⁵⁶⁻⁵⁸ Certaines de ces techniques, comme l'immersion dans une solution ou le dépôt par rotation, permettent d'obtenir des films extrêmement minces (de quelques nanomètres) sans réelle limite supérieure d'épaisseur.

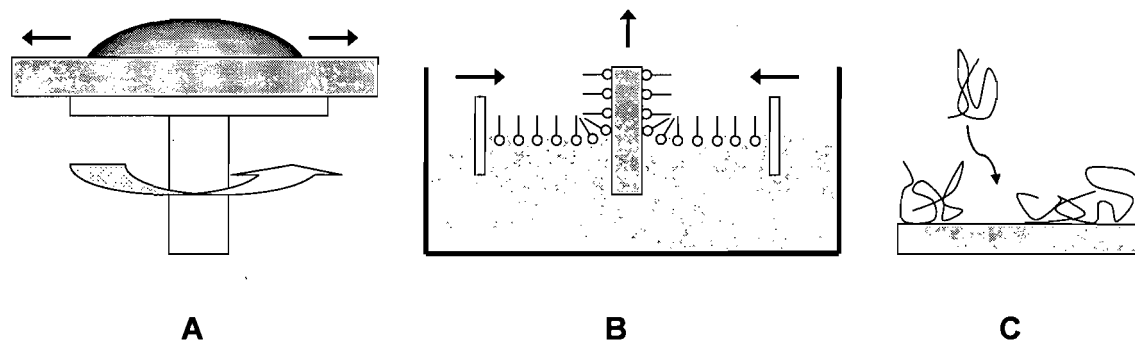


Figure 1.1 : Représentation schématique de quelques techniques de dépôt physique de molécules ou macromolécules sur des surfaces, suivies d'une évaporation du solvant. (A) dépôt par rotation, (B) Langmuir-Blodgett (cas d'un dépôt de molécules amphiphiles sur une surface hydrophile), (C) adsorption à partir d'une solution.

Parallèlement à ces techniques relativement empiriques, des techniques de dépôt plus sophistiquées ont été développées, incluant le dépôt de molécules ou

macromolécules amphiphiles par Langmuir-Blodgett,^{3,12,59,60} l'auto-adsorption de monocouches de tensioactifs, d'homopolymères ou de copolymère blocs à partir de solution^{55,61,62} ou la technique de dépôt couche par couche⁶³ dans laquelle des multicouches de polymères de charge opposée sont empilées sur un substrat initialement chargé. Ces dernières techniques permettent un bien meilleur contrôle sur la structure interne et sur l'épaisseur des couches déposées.^{3,12,53,60}

Pour toutes ces techniques de dépôt, l'attache des molécules est faite via des interactions physiques avec le substrat. Bien que recherchées dans certains systèmes, ces interactions faibles avec le substrat peuvent causer la déformation ou la destruction du film dans certains cas. Les principales causes de déformation du film sont la désorption des molécules lors d'une exposition à un solvant, le déplacement des molécules causé par un stress environnemental ou des phénomènes de démouillage.^{18,41,64-67}

La désorption ou le déplacement des molécules sont des phénomènes souvent rencontrés lorsque les surfaces ne sont pas stockées sous des conditions appropriées (ultra-haut vide par exemple). Dans un environnement usuel, des contaminants sont présents sur toutes les surfaces et sont en compétition avec les molécules constituant le film pour occuper une place sur la surface durant et après le processus de greffage.^{67,68} Parmi ces agents contaminants, on retrouve l'eau, des ions, des alcanes, des huiles ou tout simplement des particules solides.^{67,68} La désorption ou le déplacement peuvent également avoir lieu lors de l'exposition du film à un bon solvant ou lors d'un changement des conditions environnementales, telles qu'un changement de pH, de force ionique ou de pression exercée sur le film.^{18,41}

Le démouillage est un phénomène courant qui se présente quand la tension interfaciale entre le substrat et le film déposé est importante.⁶⁴⁻⁶⁶ Elle se caractérise par un retrait du film propagé par une « vague de démouillage » d'épaisseur plus importante que celle du film et s'observe par microscopie sous la forme de défauts circulaires à bords épais (Figure 1.2).⁶⁴ Le démouillage est souvent initié par un

contaminant sur la surface⁶⁷ ou bien par un stress environnemental permettant au film d'atteindre un état plus stable thermodynamiquement (chauffage au dessus de la T_g du polymère ou mise en contact du film avec des molécules jouant le rôle de plastifiant).⁶⁶

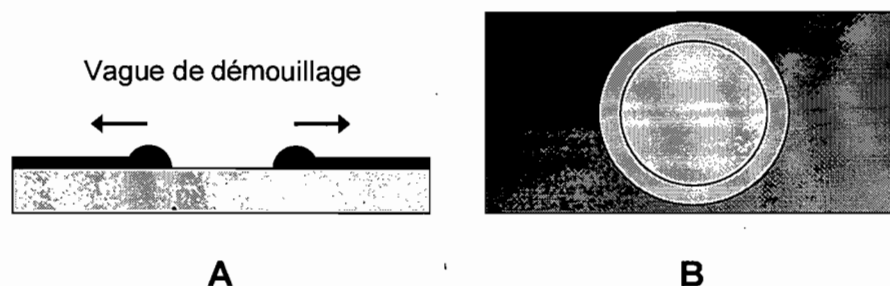


Figure 1.2 : Représentation schématique du phénomène de démouillage. (A) coupe transversale, (B) Vue du dessus.

Afin d'augmenter sensiblement la stabilité à long terme des films greffés dans une large gamme de conditions environnementales, il est possible d'attacher les (macro)molécules constituant le film à la surface via un lien covalent. En opposition au greffage physique, on parlera dans ce cas de greffage chimique.

1.2.2 Le greffage chimique

A. Le greffage chimique de molécules

Le greffage chimique de molécules fonctionnalisées sur une surface est basé sur une réaction chimique entre une fonction portée par la molécule et un site réactionnel libre à la surface d'un substrat.^{62,69,70} Le choix de la fonction est le plus souvent guidé par la stabilité du lien chimique formé, la cinétique de la réaction et le type de substrat. Parmi les fonctions portées par les molécules, on retrouve des silanols,⁷¹ des alcoxysilanes,^{50,72} des chlorosilanes⁷³⁻⁷⁵ ou des acides carboxyliques^{75,76} réagissant avec des surfaces oxydées, des phosphates ou phosphonates réagissant avec des surfaces métalliques oxydées⁷⁷ ou bien des thiols ou disulfides^{78,79} réagissant avec des surfaces

métalliques nobles (Figure 1.3). Généralement, la queue de la molécule est une chaîne alkyle linéaire qui modifie les propriétés de mouillage du substrat, permettant ainsi de passer d'une surface hydrophile à une surface hydrophobe.

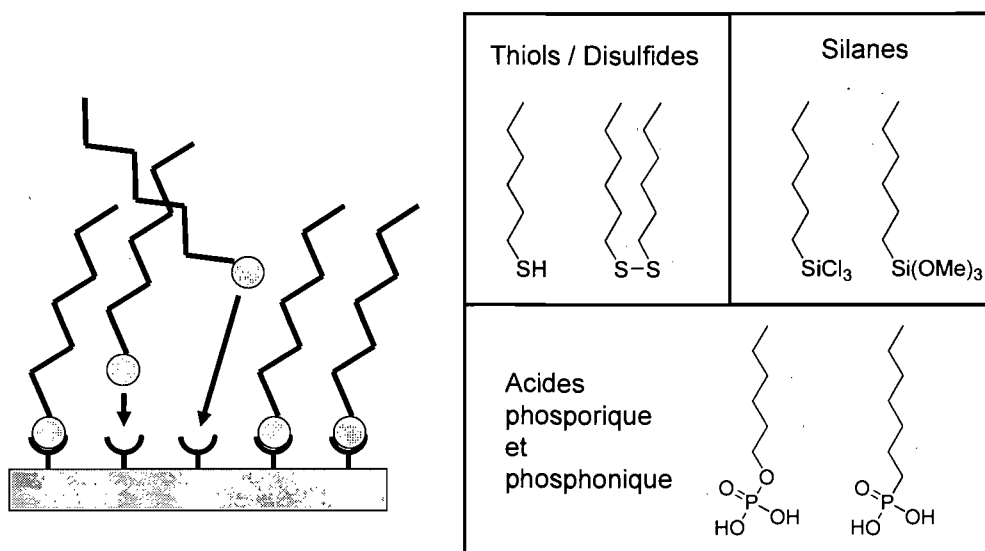


Figure 1.3 : Représentation schématique d'un greffage chimique de molécules fonctionnalisées par auto-assemblage à partir d'une solution et exemples de groupements d'ancrage.

Les molécules peuvent présenter par une extrémité monofonctionnel ou polyfonctionnel dépendamment de la force de l'attache avec la surface désirée, c'est le cas notamment des extrémités fonctionnelles alcoxysilanes^{50,72} et chlorosilanes.⁷³⁻⁷⁵ Les molécules monofonctionnalisées ne créeront qu'un lien simple avec la surface tandis que les molécules polyfonctionnalisées pourront créer à la fois un lien avec la surface mais également des liens entre-elles, créant ainsi un réseau plus stable (Figure 1.4).⁸⁰ L'utilisation de molécules polyfonctionnalisées peut néanmoins induire des réactions avec des molécules non attachées à la surface provoquant la formation de défaut dans la monocouche (Figure 1.4).⁸⁰

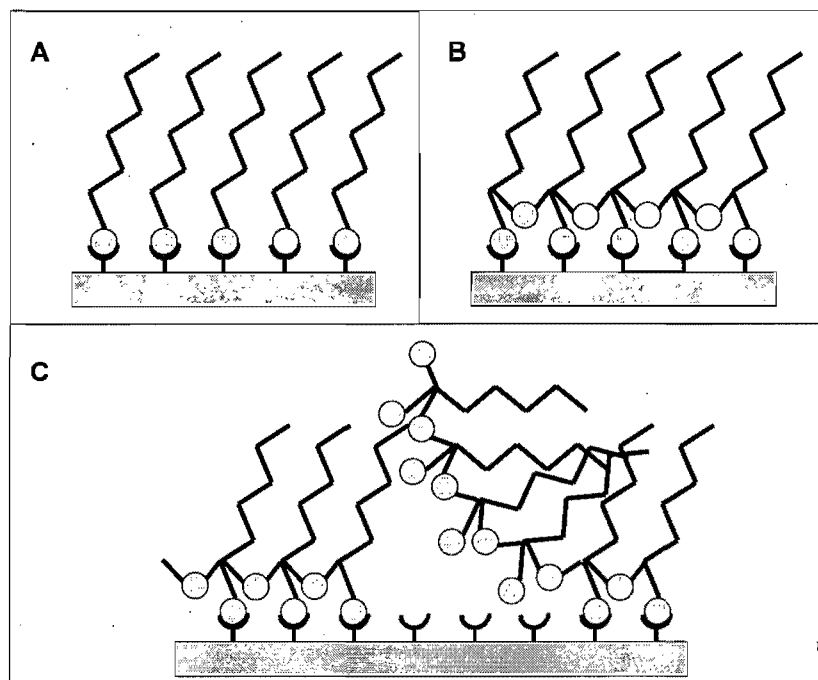


Figure 1.4 : Représentation schématique d'un greffage chimique de molécules (A) monofonctionnalisées et (B) trifonctionnalisées. (C) Exemple de polycondensation des groupements fonctionnels sans attache complète avec la surface.

Ce procédé est quelque peu limité puisque les réactions d'attachement avec la surface s'arrêtent quand tous les sites réactifs de la surface sont occupés ou ne sont plus accessibles. Le dépôt des molécules peut être effectué par les mêmes voies que celles utilisées pour le greffage physique, à savoir par dépôt Langmuir-Blodgett, dépôt par rotation ou auto-adsorption à partir d'une solution.³ Cette dernière technique est la plus utilisée pour sa simplicité et sa capacité à couvrir de larges surfaces en peu de temps et de façon reproductible. On parlera dans ce cas de monocouches auto-assemblées (« *Self-assembled monolayers* » ou « *SAMs* »).^{62,69,81}

B. Le greffage chimique de polymères présentant une fonction terminale, à partir d'une solution (« greffage sur »)

Le procédé de greffage « greffage sur » met en jeu des polymères, synthétisés *ex-situ*, présentant un groupe fonctionnel terminal capable de créer un lien covalent avec un site libre à la surface d'un substrat.^{12,82,83} Ce procédé de greffage est en quelque sorte l'extension de l'auto-assemblage de molécules à partir d'une solution (*SAMs*) appliqué à des macromolécules. La variété de fonctions terminales est aussi large que celles énoncées pour le greffage chimique des molécules considérant des substrats analogues. Les polymères peuvent également être mono- ou polyfonctionnalisés.

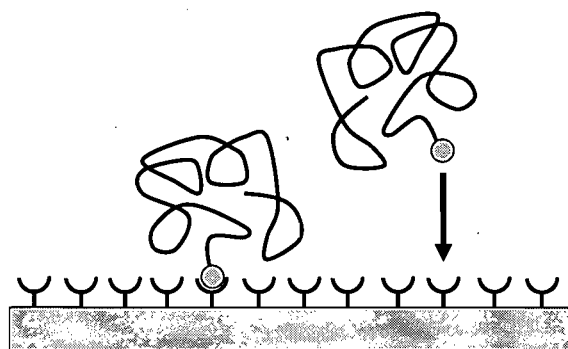


Figure 1.5 : Représentation schématique d'un greffage chimique de polymères par la technique du « greffage sur ».

Les polymères greffés via ce procédé sont très souvent neutres,^{64,71,75,76,84-86} mais il existe quelques exemples où des polymères chargés ont été greffés par cette méthode.^{56,76} La procédure pour greffer un polymère chargé est souvent identique : initialement neutre, une monocouche de polymères greffés est transformée par voie chimique afin d'obtenir des polymères chargés. On notera l'exemple du greffage d'une monocouche de poly (*tert*-butyl acrylate) transformée en poly (acide acrylique) après réaction avec de l'acide trifluoroacétique⁷⁶ ou bien la transformation d'une monocouche de polystyrène en polystyrène sulfonate de sodium après réaction avec un mélange acide sulfurique/anhydride acétique.⁵⁶ La raison pour laquelle on retrouve peu de greffage de polymères initialement chargés par cette technique de greffage est que les fonctions terminales peuvent réagir avec les charges du polymère. Par exemple, une

fonction terminale chlorosilane ne tolère pas la présence de groupements amino, hydroxyle, acide ou tout simplement l'eau.⁸³ Une autre limite importante de cette technique concerne la densité de greffage (nombre de polymères greffés par unité d'aire) et donc l'épaisseur obtenue par cette voie.^{12,82} Au début de la réaction de greffage, la surface est plus ou moins libre ce qui permet aux chaînes de diffuser facilement vers la surface afin de se greffer. Une fois la surface relativement couverte, les polymères déjà greffés créent une barrière stérique qui ralentit sensiblement la diffusion de nouveaux polymères et donc la cinétique de greffage (Figure 1.6).⁸³

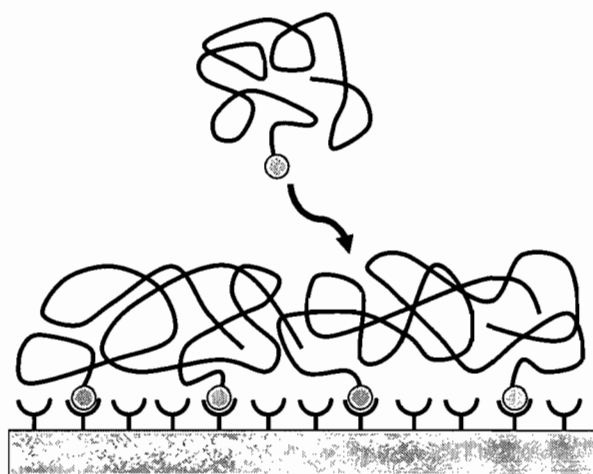


Figure 1.6 : Limite du « greffage sur » : barrière à l'insertion de nouveaux polymères.

D'autre part, pour accepter l'insertion de nouvelles chaînes, les chaînes déjà greffées doivent s'étirer de façon entropiquement défavorable. Pour ces raisons cinétiques et thermodynamiques, la densité de greffage des monocouches polymériques greffées est souvent assez basse et l'épaisseur des couches est souvent limitée à quelques nanomètres. Il va de soit qu'aucun contrôle sur la structure interne du polymère ou sur la densité de greffage ne peut être obtenu par cette technique de greffage.

C. La synthèse de polymères, à partir d'une surface (« greffage à partir de »)

Un moyen de contourner les problèmes inhérents au greffage de type « greffage sur » est de synthétiser les polymères directement à partir du substrat.^{83,87} La polymérisation est initiée par le biais d'une monocouche d'amorceurs greffés à la surface par un lien covalent (Figure 1.7).

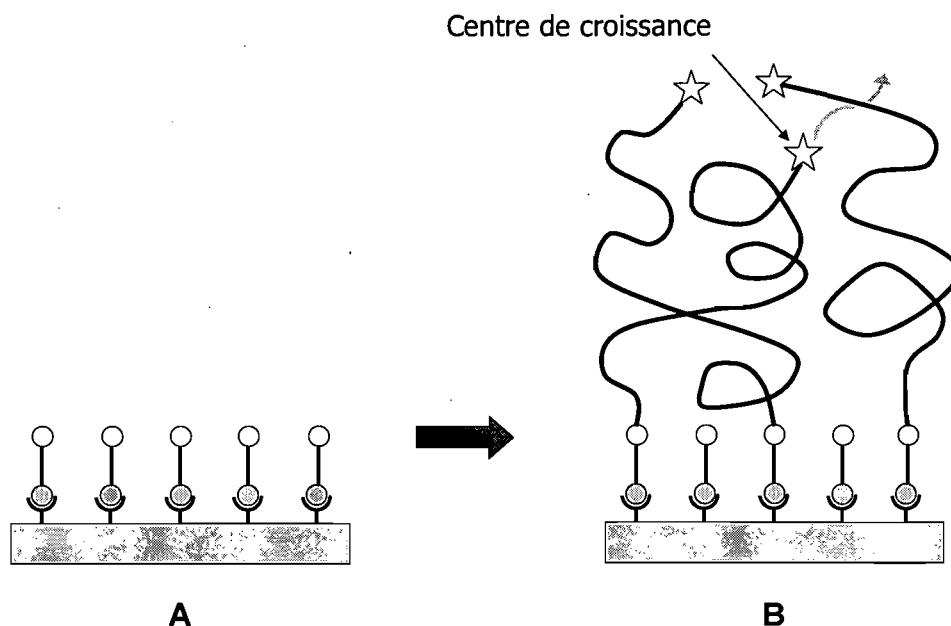


Figure 1.7 : Représentation schématique d'un greffage chimique de polymères par la technique « greffage à partir de ». (A) Greffage chimique d'amorceurs en surface. (B) Polymérisation à partir de la surface.

Dans ce cas de figure, il n'y a plus de problème de diffusion car seuls les monomères doivent diffuser vers le centre de croissance. Comme pour toute réaction de polymérisation, de nombreux types d'amorceurs et de techniques de polymérisation peuvent être employés. Parmi ces techniques, on trouve des polymérisations radicalaires,^{88,89} cationiques⁹⁰ ou des polymérisations « vivantes » et contrôlées,⁹¹ comme par exemple la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (*ATRP*) ou la polymérisation radicalaire contrôlée mettant en jeu un 2,2,6,6-tetraméthyl-1-pipéridinyloxy (*TEMPO*). Une large gamme de monomères fonctionnalisés ont été utilisés jusqu'à ce jour.⁵³

Même si cette technique de polymérisation *in-situ* semble donc plus façonnable et contrôlée que la technique « greffage sur », elle présente néanmoins quelques limites.^{12,83} Outre le fait qu'elle soit beaucoup plus compliquée à mettre en œuvre, elle ne résout pas non plus le problème du contrôle de la densité de greffage. En effet, dans ce greffage, seule la densité de greffage des amorceurs est contrôlée et tous les amorceurs n'induisent pas nécessairement une polymérisation (Figure 1.7).⁸³ Les polymérisations vivantes et contrôlées (*ATRP* et *TEMPO*) sont connues pour générer des polymères de masse molaires contrôlées et de faible indice de polydispersité.^{12,83} Cependant, il est très souvent impossible de cliver le polymère greffé de la surface afin de l'analyser par les moyens conventionnels et d'obtenir ces deux données physiques.^{20,24}

1.2.3 Le greffage de polymères : autre alternative

Le greffage chimique de polymère permet une attache forte avec le substrat, mais il présente également des limites. La technique « greffage sur » est une technique simple permettant de greffer des polymères, le plus souvent neutres. Elle donne accès aux données physiques du polymère (masse molaire, indice de polydispersité) puisqu'il est synthétisé *ex-situ* mais elle ne permet pas de contrôler la densité de greffage (souvent basse) et donc la conformation du polymère à la surface. La technique « greffage à partir de » permet d'atteindre de hautes densités de greffage, elle permet de greffer indifféremment des polymères neutres ou chargés. Elle ne permet cependant pas d'obtenir un contrôle absolu sur les caractéristiques physiques ni sur la densité de greffage du film attaché.

Finalement, outre l'attache faible, le greffage physique semble plus avantageux car il permet de greffer des polymères neutres ou chargés, de façon simple, avec un certain contrôle sur les caractéristiques du polymère (synthétisé *ex-situ*) et ainsi que sur la densité de greffage (auto-adsorption ou dépôt Langmuir-Blodgett).

Une alternative, proposée par Currie *et coll.*,²³ permet de rassembler la plupart des avantages de ces deux types de greffage conventionnels. Sur des surfaces de silice planes, est déposé un film épais de polystyrène (PS) au moyen du dépôt par rotation. Parallèlement, un film composé de copolymère diblocs (PS-*b*-X) est amené à la densité de greffage désirée à l'aide d'un bain Langmuir. Ce film organisé à l'interface eau/air est ensuite récupéré sur la surface recouverte de polystyrène par la technique Langmuir-Schaefer. Par simple chauffage au dessus de la température de transition vitreuse (T_g) du polystyrène, le bloc PS diffuse dans le film épais de polystyrène. Après refroidissement, à température ambiante (sous la T_g du PS), le bloc PS se trouve fermement enchevêtré et figé dans le film de PS, permettant ainsi de maintenir constante la densité de greffage du copolymère imposée lors du dépôt Langmuir-Schaefer (Figure 1.8).

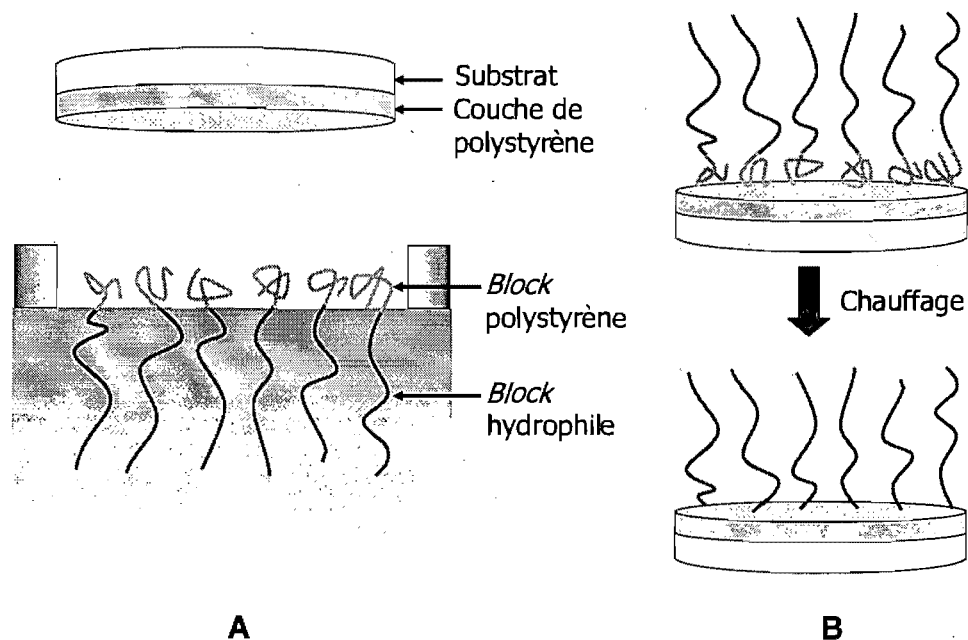


Figure 1.8 : Représentation schématique de la technique de greffage développée par Currie *et coll.*²³ Dépôt d'une couche épaisse de polystyrène sur un substrat par « rotation rapide », (A) Récupération d'un film organisé de PS-*b*-X à l'interface eau/air par la technique Langmuir-Schaefer, (B) Chauffage au dessus de la T_g du PS : les blocs PS sont enchevêtrés dans la couche épaisse de PS.

Afin de stabiliser la couche PS, quelques chaînes et oligomères de PS sont synthétisés sur la surface de silice (1-2 nm) avant de déposer par rotation un film épais de PS (80 nm).²³ La couche de PS est volontairement épaisse, fort probablement pour éviter des phénomènes de démouillage. Cette technique de greffage s'apparente davantage à un greffage physique que chimique mais permet néanmoins d'obtenir une attache assez forte avec le substrat tout en ayant un contrôle sur les caractéristiques physiques du copolymère et sur sa densité de greffage. Dans le cas proposé initialement par Currie *et coll.*,²³ il s'agissait d'un copolymère dibloc amphiphile chargé mais, a priori, rien n'empêche de transposer ce système à des copolymères dibloc neutres en utilisant une sous-phase adéquate pour le dépôt Langmuir-Schaefer.

Cette technique de greffage impose néanmoins de synthétiser quelques oligomères ou polymères de PS sur la surface. Cette synthèse n'est peut-être pas adaptable à tous les types de substrats. Elle requiert également de déposer une épaisse couche de PS par rotation rapide. Cette technique de dépôt n'est cependant pas indiquée pour toutes les géométries de surface. Finalement, l'épaisse couche de PS simplement déposée sur le substrat n'est peut-être pas adaptée à toutes les études car elle pourrait se détacher du substrat sous de fortes contraintes de compression ou de cisaillement.

1.3 Le greffage chimique sur des surfaces de silice et de mica

1.3.1 Les gaufres de silicium

Les gaufres de silicium sont des plaques de silicium rigides, présentant à leur surface une couche d'oxyde de silicium, SiO_2 , communément appelé silice ou « verre ». La silice présente naturellement des sites fonctionnels silanols (Si-OH) stables à température ambiante (T_{amb}) et pression atmosphérique (P_{atm}). On estime la concentration surfacique de sites silanol à 5 sites par 100 \AA^2 .⁹² Une surface de silice propre est totalement mouillante à l'eau (angle de contact statique, $\theta_s(\text{eau}) = 0^\circ$). La silice doit être amenée à une température de $170 \text{ }^\circ\text{C}$ sous vide ($0,5 \text{ mTorr}$) pour amorcer un processus de déshydratation. Cette déshydratation mène à la perte des sites silanol réactifs et à la formation de ponts siloxane (Si-O-Si) en surface (Figure 1.9).^{70,92}

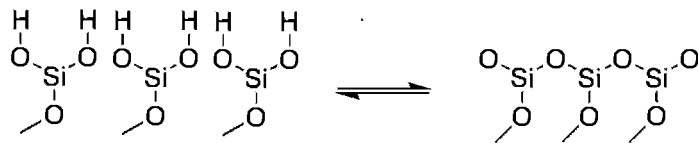


Figure 1.9 : Déshydratation de surface de silice.

Ce processus est néanmoins réversible. Pour une faible déshydratation (faible perte de sites silanol), la simple exposition de la surface aux conditions ambiantes, permet de retrouver assez rapidement la concentration surfacique initiale de sites silanol.⁹² Le processus de réhydratation met en jeu les sites silanol restants, capable de créer des ponts hydrogène avec des molécules d'eau.⁹² Ces molécules d'eau adsorbées sur la surface seront capables d'attaquer les ponts siloxane pour reformer des sites silanol. Plus la déshydratation est importante, plus la cinétique de réhydratation est lente. On estime qu'une surface de silice complètement déshydratée peut nécessiter plusieurs années pour retrouver la concentration surfacique initiale de sites silanol.⁹² Une surface composée de groupements siloxane étant très hydrophobe, l'eau s'adsorbe difficilement sur les surfaces de silice déshydratées, ce qui ralentit fortement le processus de réhydratation.

Les sites silanol sont mis en jeu dans les réactions de greffage chimique.⁷⁰ Parmi les groupements fonctionnels capables de réagir avec les sites silanol, on retrouve des silanols, alcoxysilanes, chlorosilanes, acide carboxyliques ou carboxylates.⁷¹⁻⁷⁶ Les groupements chlorosilane et acide carboxylique sont les seuls à réagir spontanément avec les sites silanol.^{56,73-76} Les silanols, alcoxysilanes ou carboxylates nécessitent une étape de chauffage au four pour réaliser la réaction de condensation avec les sites silanol.^{46,71,72} Les groupements chlorosilanes sont attrayants car ils réagissent rapidement avec les sites silanol pour créer un lien covalent siloxane fort, comparés aux acides carboxyliques qui sont et très sensibles aux variations de pH. La réaction de greffage entre un groupement monochlorosilane et un site silanol est illustrée à la figure 1.10.^{70,80}

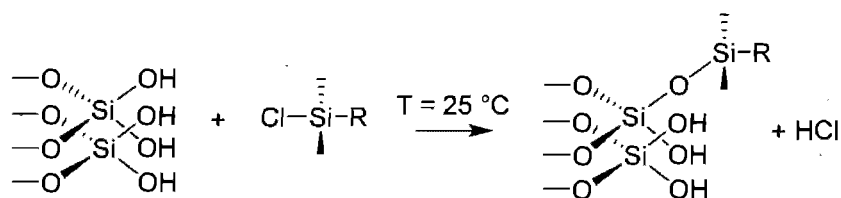


Figure 1.10 : Réaction de greffage entre une molécule portant un groupement fonctionnel chlorosilane et un site silanol en surface d'un substrat.

La cinétique de cette réaction peut être influencée par l'ajout d'une base organique (telle que la triéthylamine ou la pyridine) dans le milieu réactionnel, capable d'accroître la polarité du lien O-H à la surface et de déplacer l'équilibre de la réaction en neutralisant l'acide chlorhydrique généré par la réaction de condensation.^{70,93} L'utilisation d'un groupement chlorosilane nécessite néanmoins quelques précautions à savoir le travail sous des conditions strictement anhydres pour éviter la transformation de la fonction chlorosilane en fonction silanol, beaucoup moins réactive.^{94,95}

Grâce à ses sites silanol stables en surface, la silice est un substrat idéal pour développer et optimiser les réactions de greffage, soit par adsorption et auto-assemblage à partir d'une solution ou par évaporation et dépôt de molécules fonctionnalisées.

1.3.2 Le mica

Le mica est un aluminosilicate naturel de formule générale : $K [Si_3Al] O_{10} Al_2(OH)_2$, dont la structure en feuillet (ou couche) est représenté à la figure 1.11.⁹⁶

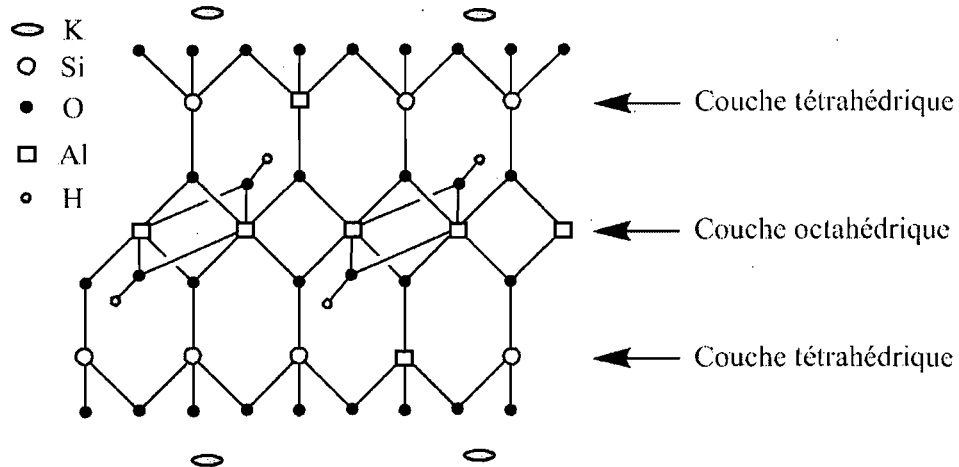


Figure 1.11 : Coupe transversale d'un feuillet de mica.

Dans le cristal de mica, une couche octaédrique d'aluminium hydroxylé (Al-OH) est entourée par deux couches tétraédriques de silicium. Dans le mica de classe muscovite, un atome de silicium sur quatre est substitué par un atome d'aluminium dans la couche tétraédrique. La substitution d'un Si^{4+} par un Al^{3+} crée une différence de charge rétablie par des ions K^+ positionnés entre les couches de silicium tétraédriques. Le mica est un matériau facilement clivable, dont le plan de clivage est situé au niveau de la couche d'ions potassium. Lorsque le mica est immergé dans l'eau, des ions hydratés de potassium peuvent se dissocier de la surface de mica laissant ainsi une surface chargée négativement (aluminium tétraédrique, AlO_2^-).³⁹ La plupart des couches greffées sur le mica sont attachées via des liens électrostatiques utilisant ces charges négatives. En effet, de nombreux travaux rapportent des systèmes cationiques montés sur des surfaces de mica (dépôt de polymères cationiques ou dépôt de copolymère blocs amphiphiles sur des surfaces de mica supportant une monocouche de tensioactifs cationiques, par exemple).^{18,32,34,40-43,97}

Il faut soumettre les surfaces de mica à une température supérieure à 700 °C pour entamer un processus de déshydratation. Cette déshydratation met en jeu les liens Al-OH de la couche octaédrique suivant la réaction : $\text{Al}_2\text{H}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$.^{98,99} Ce processus est favorisé pour des substrats de mica déficient en potassium (mica de classe illite).¹⁰⁰

Les surfaces de mica clivées possèdent des propriétés uniques. Sa transparence, sa malléabilité et sa très faible rugosité de surface (quasiment lisse à l'échelle atomique) font de ce matériau un substrat de choix pour les mesures de forces de surface employant un *SFA* (*Surface Forces Apparatus*).^{37,38,101}

Le mica est souvent présenté comme un matériau chimiquement inerte, sans sites réactifs en surface et donc ne permet pas de greffer chimiquement des molécules fonctionnalisées de façon identique à la silice.^{37,44,49,50,102} Différentes voies ont été proposées pour créer des sites silanol (Si-OH) sur les surfaces de mica : une voie chimique (immersion dans une solution oxydante d'éthoxyde de sodium)¹⁰³ et une voie physique (traitement au plasma d'eau).^{38,44} Il a néanmoins été rapporté qu'il est possible de greffer chimiquement des molécules (alkoxysilanes, $\text{R-Si}_{\text{molécule}}\text{-OR}'$, avec R et R' comme chaîne alkyle) sans induire de sites silanol sur la surface de mica. Le mécanisme proposé est un simple échange de lien entre des ponts siloxane en surface du mica et l'alkoxysilane pour former un lien covalent siloxane entre la surface et la molécule, suivant la réaction : $\text{Si}_{\text{surface}}\text{-O-Si}_{\text{surface}} + \text{R-Si}_{\text{molécule}}\text{-OR}' \rightarrow \text{Si}_{\text{surface}}\text{-O-Si}_{\text{molécule}}\text{-R} + \text{Si}_{\text{surface}}\text{-O-R}'$, réaction s'établissant à des températures élevées (120 °C).^{102,104} Le mécanisme proposé est toutefois controversé et certaines études évoquent plutôt une forte adsorption de l'alkoxysilane sur la surface et non la formation d'un lien covalent réel avec la surface.^{49,50}

1.3.3 L'activation au plasma des surfaces de mica

Le plasma est souvent considéré comme le quatrième état de la matière après l'état solide, liquide et gazeux. Un plasma est un gaz partiellement ionisé constitué d'électrons, d'ions, de radicaux et d'espèces neutres. L'activation au plasma consiste à générer des sites actifs sur des surfaces chimiquement inertes. Une chambre à plasma est constituée d'une entrée et d'une sortie de gaz et de deux électrodes superposées reliées à un générateur de puissance ; l'échantillon à modifier est placé sur l'électrode inférieure (Figure 1.12). Le plasma est généré en appliquant un champ électrique de radiofréquence au gaz à basse pression situé entre les deux électrodes.^{37,44}

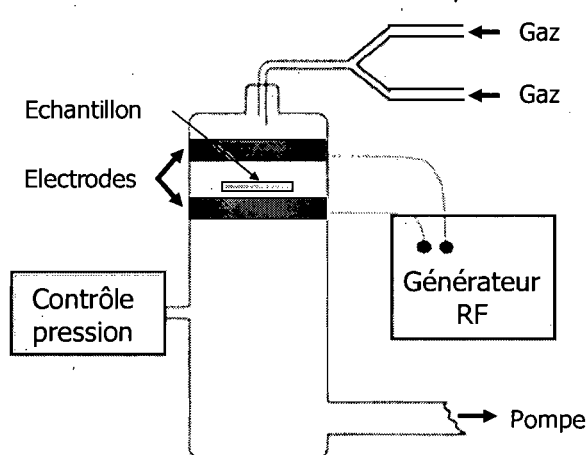


Figure 1.12 : Représentation schématique de la chambre à plasma.

Le type de modification de surface est guidé par le choix des gaz. Les gaz inertes (hélium ou argon, par exemple) serviront à désorganiser la surface en cassant les liens covalents qui la composent. Les gaz tels que l'eau, l'oxygène ou l'ammoniaque serviront à modifier la composition chimique de la surface en introduisant des groupements fonctionnels covalents.⁴⁴ L'étendue des modifications induites par le traitement au plasma est guidée par deux paramètres : la puissance du générateur et la pression totale dans la chambre. En effet, une haute puissance ou une basse pression auront tendance à augmenter l'activité du plasma et donc à accroître la modification de surface.^{44,47} Paramétrer les conditions du plasma est délicat car une trop faible activité du plasma n'induit aucune modification⁴⁴ et à l'inverse, un plasma trop puissant

pourrait pulvériser la surface en détruisant les sites actifs générés et en induisant une rugosité de surface élevée.^{44,48}

Les traitements au plasma sont connus pour induire des changements sur la composition chimique, la structure cristalline et la réactivité des surfaces de mica. Un traitement au plasma à base d'argon induit la cassure de liens interatomiques (Al-O ou Si-O) et l'éjection de certains atomes de surface (principalement K et Al) suivi d'une réorganisation physique de la surface après le traitement.^{47,105} Un traitement au plasma utilisant de la vapeur d'eau permet de créer des sites silanol à la surface du mica (Figure 1.13).⁴⁴ Il est courant de trouver des travaux utilisant une combinaison de vapeur d'eau et d'argon pour activer les surfaces de mica.^{37,50} Ce mélange permet en effet de produire des sites silanol de façon relativement douce (pression totale de la chambre élevée ou basse puissance du générateur) comparé à un traitement utilisant pour seul gaz la vapeur d'eau.

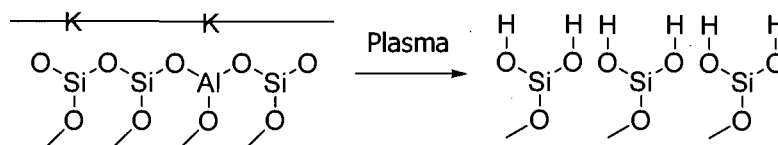


Figure 1.13 : Activation de surfaces de mica par un traitement au plasma à base d'argon et de vapeur d'eau.

Une fois les sites silanol générés, il est possible de transposer les réactions chimiques développées pour les surfaces de silice aux surfaces de mica activées. Cette opération est néanmoins délicate car les sites silanol induits par le plasma sont suspectés d'être instables, notamment en présence d'eau.⁴⁴ Les réactions sont donc limitées aux auto-assemblages réalisés en solvant organique anhydre, aux dépôts par évaporation et aux greffages s'établissant au four. Outre cette instabilité des sites silanol, de nombreuses publications mentionnent une forte instabilité des couches greffées sur mica activé par plasma lors de longues expositions en milieu aqueux.^{44,46,50,51} Ces instabilités mal comprises ont provoqué une perte d'intérêt pour le greffage chimique de molécules sur mica activé.

1.4 Le comportement des brosses de polymère

Cette section se concentre sur le comportement des polymères attachés en surface et plus précisément dans une conformation particulière : la conformation brosse. Les polymères greffés par une seule extrémité sur des surfaces planes peuvent présenter différentes conformations (crêpes, champignon ou brosse), suivant la densité de greffage ou le degré d'ionisation des chaînes. La conformation brosse offre des propriétés remarquables en termes de mouillabilité, d'autophobicité ou de lubrification, par exemple.^{18,27,34,35,64,65,106} C'est pourquoi, l'étude des interactions entre des surfaces supportant des brosses de polymère a été le centre d'intérêt de nombreux travaux théoriques et expérimentaux.^{9,14,15,19-25} Après une brève introduction sur les caractéristiques fondamentales d'une chaîne de polymère isolée, la conformation brosse est définie. Dans cette partie, les travaux majeurs portant le comportement statique et dynamique de brosses de polymère neutre, fortement et faiblement chargé en solvant sont détaillés.

1.4.1 Caractéristiques d'une brosse neutre : approche théorique

Considérons une chaîne de polymère caractérisée par son nombre N de maillons, segments ou unités de répétition et par sa longueur de maillon a . En solution, les polymères peuvent adopter de nombreuses conformations dépendamment des interactions entre les segments dans un liquide donné. En négligeant les interactions entre les chaînes de polymères (interactions intermoléculaires), les polymères en bon solvant peuvent adopter des configurations plutôt linéaires (cas des polymères chargés, par exemple) ou plutôt sphériques, aux contours plus ou moins bien définis, connues sous le terme de « pelotes gonflées ».¹⁰⁷ La taille de la pelote, caractérisée par son rayon R , dépend de la qualité du solvant et des interactions entre les segments. En supposant que la concentration en monomères au sein du volume $(4/3) \pi R^3$ est très faible (cas d'une pelote gaussienne ou cas d'interactions répulsives entre les

monomères), il est possible de tenir compte des interactions entre monomères au moyen d'un seul paramètre, le volume exclu v :¹⁰⁸

$$v = \int \left(1 - e^{-V(r)/kT} \right) dr \quad (1.1)$$

avec k désignant la constante de Boltzmann, T la température absolue et $V(r)$ le potentiel d'interaction entre deux monomères en présence de solvant. Le potentiel $V(r)$ est composé d'une forte répulsion de cœur dur à très courtes distances et d'interactions attractives de van der Waals. Ainsi, suivant l'affinité chimique avec le solvant, l'interaction effective entre les monomères sera répulsive ($v > 0$, gonflement de la chaîne) ou attractive ($v < 0$, effondrement de la chaîne).

Une approche thermodynamique de l'extension spatiale d'un polymère consiste à estimer et à minimiser l'énergie libre (F) de la chaîne, somme de deux contributions : l'énergie d'interaction entre les monomères (F_{int}) et l'entropie (F_{ent}).¹⁰⁹ En suivant le raisonnement de Flory, il est possible d'estimer ces deux contributions pour une chaîne diluée de bon solvant.^{109,110} L'énergie d'interaction est évaluée en comptant le nombre d'interactions de paire entre les monomères dans un volume R^3 et en assignant une énergie proportionnelle à v à chacune de ces interactions. Cela donne un terme en $kTvN^2/R^3$ qui tend à faire gonfler la chaîne. L'entropie est estimée en comptant le nombre de conformations différentes que peut prendre la chaîne pour une valeur R donnée. Sa contribution à l'énergie libre est en kTR^2/Na^2 . Ce terme tend à confiner la chaîne, ce qui lui vaut souvent le nom « d'énergie élastique ». Le polymère est vu comme un « ressort entropique » préférant des conformations confinées à des conformations étirées laissant peu de degré de liberté. On obtient ainsi, pour une chaîne neutre en bon solvant :

$$\frac{F}{kT} \approx v \frac{N^2}{R^3} + \frac{R^2}{Na^2} \quad (1.2)$$

La valeur de R qui minimise cette énergie est appelée rayon de Flory, R_F :

$$R_F \approx a \left(\frac{v}{a^3} \right)^{1/5} N^{3/5} \quad (1.3)$$

Considérons un ensemble de polymères neutres (comportant chacun N maillons de longueur a) greffés par une de leurs extrémités sur une surface plane immergée en bon solvant. On négligera toute interaction entre les monomères et la surface, sauf pour l'extrémité greffée. A faible densité de greffage (grande distance de séparation entre les points d'ancrage, s), les chaînes n'interagissent pas entre-elles et occupent chacune une demi-sphère de hauteur moyenne de l'ordre de R_F . On a coutume d'appeler ce régime, « régime champignon ». Si s est plus petit que R_F , il se crée une répulsion stérique entre les chaînes qui s'étirent perpendiculairement à la surface d'une hauteur L . Ce régime est appelé « régime brosse ». Les deux régimes sont illustrés à la figure 1.14.

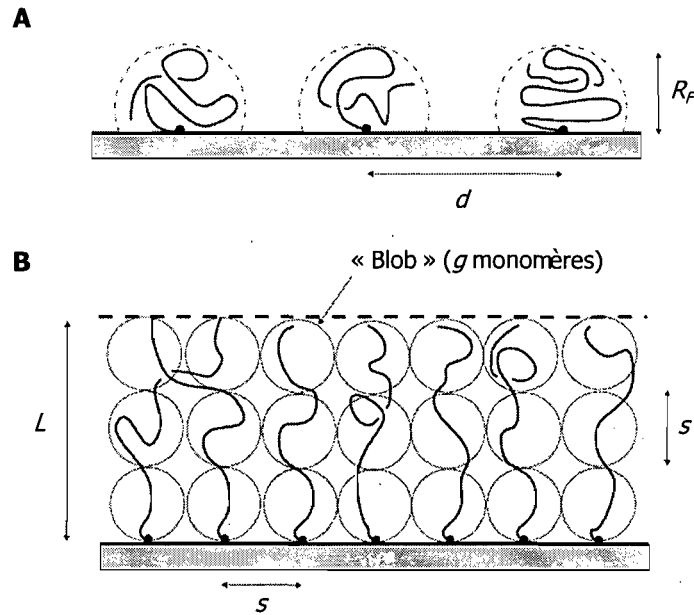


Figure 1.14 : Représentation schématique des conformations (A) champignon et (B) brosse.

Par des arguments de lois d'échelle, Alexander¹³ et de Gennes^{9,111} suggèrent de voir chaque chaîne comme une succession de « blobs » de taille s contenant chacun g monomères. Au sein même d'un blob, la chaîne a un comportement semblable à celle d'une chaîne isolée de rayon $R_{blob} \approx s \approx ag^{3/5}$. Ils supposent également que la fraction volumique des monomères à l'intérieur de la brosse ϕ est constante : la chaîne est étirée

de façon homogène avec les extrémités libres fixées sur un plan fictif, parallèle à la surface et situé à une distance L .

$$\phi = \frac{a^3 N \sigma}{L} \quad (1.4)$$

avec σ , la densité de greffage des chaînes ($1/s^2$).

Afin de déterminer l'extension L de la brosse, le raisonnement thermodynamique de Flory peut être mené. Les chaînes sont étirées perpendiculairement à la surface sous l'effet de la pression osmotique des monomères. Cet étirement est contrebalancé par la force élastique tendant à ramener les chaînes vers la surface. L'énergie libre par chaîne s'écrit donc :

$$\frac{F}{kT} \approx N \phi + \frac{L^2}{Na^2} \approx \frac{a^3 N^2 \sigma}{L} + \frac{L^2}{Na^2} \quad (1.5)$$

Cette énergie est minimisée pour :

$$L \approx a^{5/3} N s^{-2/3} \approx a^{5/3} N \sigma^{1/3} \quad (1.6)$$

qui correspond à la hauteur de la brosse à l'équilibre. La brosse est donc d'autant plus étirée que la densité de greffage est élevée.

Quand deux surfaces planes supportant des brosses de polymère neutre sont mises en contact l'une avec l'autre à une distance D inférieure à deux fois la hauteur de la brosse L à l'équilibre ($D < 2L$), les chaînes sont soumises à une compression. En supposant une valeur constante de distance de séparation s entre les points d'ancrage et que les brosses ne s'interpénètrent pas, de Gennes exprime la pression de surface π entre deux brosses en géométrie plane en fonction de la distance de séparation D , comme suit :¹¹²

$$\pi(D) \approx \frac{kT}{s^3} \left[\left(\frac{2L}{D} \right)^{9/4} - \left(\frac{D}{2L} \right)^{3/4} \right] \quad (1.7)$$

L'intégration de cette relation en utilisant l'approximation de Derjaguin¹¹³ permet d'obtenir la force d'interaction normale F_N entre deux brosses en géométrie cylindre croisé :¹¹⁴

$$\frac{F_N(D)}{R} = 2\pi \int_{D=2L}^D \pi(D) dD \approx \frac{kTL}{s^3} \left[\left(\frac{2L}{D} \right)^{5/4} + \left(\frac{D}{2L} \right)^{7/4} \right] \quad (1.8)$$

L'hypothèse consistant à fixer toutes les extrémités libres des chaînes à la frontière de la brosse dans le modèle d'Alexander-de Gennes est restrictive. Si elle est relâchée, les extrémités libres des chaînes se répartissent dans tout le volume de la brosse et la fraction volumique de monomère ϕ à l'intérieur de la brosse n'est plus constante. Une telle description de la brosse a été proposée en 1988 par Milner, Witten et Cates,¹¹⁵ et Skvortsov *et coll.*,¹¹⁶ indépendamment. Par calcul de «champ auto-cohérent», ils montrent que la fraction volumique de monomères d'une brosse plane en bon solvant admet un profil parabolique et que la probabilité maximale de trouver des extrémités de chaîne libres dans le volume de la brosse est localisée à une distance $0,7L$ de la surface. Ainsi, en bon solvant, la fraction volumique de monomère $\phi(z)$ varie en fonction de la distance depuis la surface z , selon :

$$\phi(z) = \frac{3\pi^2}{8N^2 a^2} (L^2 - z^2) \quad (1.9)$$

Et la hauteur de la brosse à l'équilibre :

$$L = \left(\frac{4}{\pi^2} \right)^{1/3} aN (v a^2 \sigma)^{1/3} \quad (1.10)$$

On notera néanmoins que la dépendance de l'extension L avec les paramètres σ et N est identique à celle de l'approche de Alexander-de Gennes.

1.4.2 Caractéristiques d'une brosse chargée : approche théorique

Le comportement des brosses chargées diffère fortement de celui des brosses neutres. Leur structure et leur changement conformationnel sont en effet principalement gouvernés par les interactions électrostatiques et la pression osmotique des contre-ions plutôt que par la pression osmotique des monomères. Dans les brosses chargées, on distingue généralement deux catégories : les brosses composées de polyélectrolytes « forts » et « faibles ». Pour les brosses constituées de polyélectrolytes forts, le nombre et la position des charges sur les chaînes sont fixes. Ainsi, une variation de pH ou de la concentration en sel de la solution n'affecte pas le nombre de charges. Dans le cas des polyélectrolytes faibles, il existe un équilibre entre une forme dissociée et associée de la charge. Dans ce cas, le degré moyen de charge du polyélectrolyte est sensible à une variation de pH ou de force ionique. La position des charges est mobile le long de la chaîne.

De nombreuses approches théoriques ont été utilisées pour décrire les caractéristiques des brosses chargées, incluant la hauteur des brosses à l'équilibre ou leur structure intrinsèque.^{14,15,22,117-122} Les travaux pionniers de Pincus¹⁴ et Zhulina *et coll.*¹⁵ ont en particulier posé les premières bases de notre compréhension sur leur comportement. Ces théories en loi d'échelle révèlent l'existence de nombreux régimes au sein des brosses chargées, dépendamment de la densité de greffage σ , du degré d'ionisation du polyélectrolyte α et de la concentration en sel dans la solution ρ_S . Ces travaux sont basés sur un certain nombre d'hypothèses dont l'hypothèse d'une électroneutralité globale à l'intérieur de la brosse ou bien un traitement de la brosse chargée analogue à celui appliqué dans le modèle d'Alexander-de Gennes pour les brosses neutres, à savoir : un profil de densité des monomères homogène sur toute la hauteur de la brosse et les chaînes sont vues comme une succession de blobs qui se comportent comme des polymères neutres ignorant ainsi la raideur locale des chaînes induites par des interactions électrostatiques.^{14,15,22}

A. Cas des polyélectrolytes forts

La brosse peut être assimilée à une surface chargée de densité surfacique de charge : $\Sigma = \sigma a^2 N \alpha$, avec σ la densité de greffage, a la longueur d'un segment, N le nombre de maillon et α le degré d'ionisation de la chaîne. En absence de sel ajouté, la densité des contre-ions décroît avec la distance les séparant de cette surface chargée. On peut caractériser l'extension de la distribution de ces contre-ions par la longueur de Gouy-Chapman λ_{GC} :¹⁰

$$\lambda_{GC} = \frac{1}{2\pi l_B \Sigma} \quad (1.11)$$

avec l_B , la longueur de Bjerrum définissant la distance pour laquelle l'énergie d'interaction électrostatique entre deux charges élémentaires non-écrantées est égale à celle de l'énergie d'agitation thermique :¹²³

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon kT} \quad (1.12)$$

Dans le cas des brosses constituées de polyélectrolytes forts immergés dans une solution sans sel ajouté, Pincus décrit deux régimes différents suivant la longueur de Gouy-Chapman λ_{GC} et la hauteur de la brosse L (Figure 1.15).¹⁴ Dans le premier régime, où $\lambda_{GC} \ll L$, tous les contre-ions sont piégés à l'intérieur de la brosse, compensant ainsi les charges des polyélectrolytes constituant la brosse qui est considérée comme localement neutre. C'est le cas pour des brosses fortement chargées. La brosse est donc gonflée par la pression osmotique des contre-ions, ce qui lui vaut le nom de « brosse osmotique ». La hauteur de la brosse est fonction de la balance entre la pression osmotique des contre-ions qui tend à étirer la brosse et le ressort entropique des chaînes qui tend à la confiner :^{14,22}

$$L \approx aN \alpha^{1/2} \quad (1.13)$$

On notera que, dans ce régime, les chaînes sont fortement étirées et que l'épaisseur de brosse est indépendante de la densité de greffage, ce qui est une propriété remarquable

de ce régime. On notera également que l'épaisseur de la brosse en régime osmotique est indépendante de la force des interactions électrostatiques puisque son étirement n'est dû qu'à la pression osmotique des contre-ions.

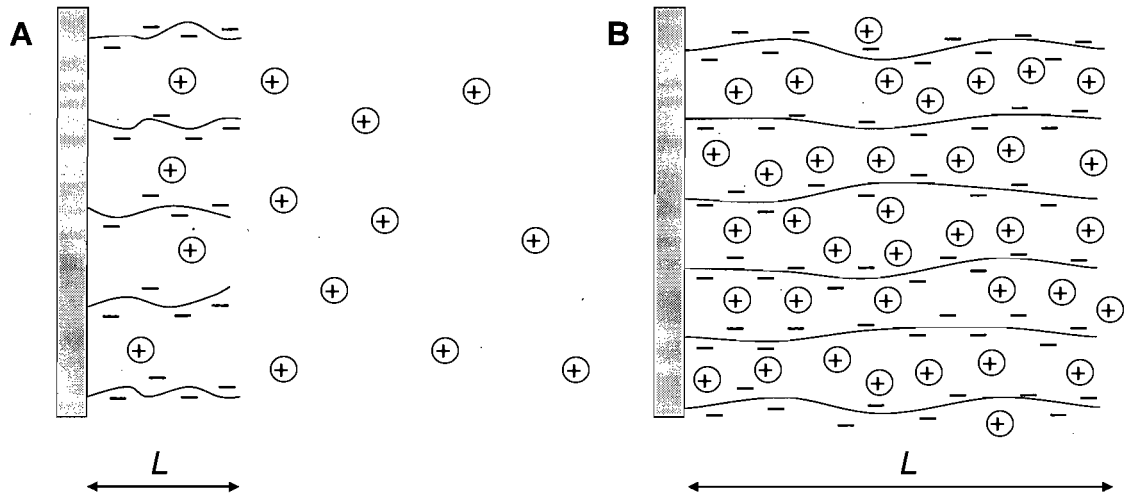


Figure 1.15 : Représentation schématique des deux principaux régimes de brosse de polyélectrolyte fort immergée dans une solution sans sel ajouté : (A) Régime de Pincus, la plupart des contre-ions se retrouvent en dehors de la brosse, (B) Régime osmotique, les contre-ions sont confinés dans la brosse.

Dans le second régime, où $\lambda_{GC} \gg L$, la population des contre-ions s'étend bien au-delà de la brosse. Ce régime, nommé « régime de Pincus », correspond au cas de brosses peu denses et faiblement chargées.¹⁴ La charge de la brosse n'est donc pas compensée localement et le système peut être assimilé à un condensateur plat formé de brosses chargées et d'un nuage de contre-ions. Dans ce régime, la pression osmotique des contre-ions ne contribue que faiblement à l'étirement des brosses et les interactions électrostatiques prédominent. L'épaisseur de la brosse dans le régime Pincus est :¹⁴

$$L \approx a^2 N^3 \sigma l_B \alpha^2 \quad (1.14)$$

Dans ce régime, l'épaisseur de la brosse dépend fortement du degré d'ionisation des chaînes et de la densité de greffage.

L'ajout de sel dans la solution influencera l'épaisseur de la brosse par écrantage des charges du polyélectrolyte. Pincus a décrit le comportement de brosses fortement chargées suivant la quantité de sel ajouté.¹⁴ On notera ρ_S la concentration molaire en sel, que l'on supposera monovalent. Si ρ_S est inférieure à la concentration des contre-ions dans la brosse, celle-ci n'est pas affectée par le sel. Au dessus de ce seuil, l'écrantage des charges relié au sel ajouté réduit les interactions électrostatiques dans la brosse et la brosse se contracte. Son épaisseur devient fonction de la concentration en sel dans la solution ρ_S et suit la loi d'échelle :¹⁴

$$L \approx N \left(a^2 N \sigma \alpha^2 \rho_S^{-1} \right)^{1/3} \quad (1.15)$$

où l'on reconnaît la dépendance $L \propto \sigma^{1/3}$ des brosses d'Alexander-de Gennes (Equation 1.6). Ce régime est souvent appelé régime de « brosse salée ».

B. Cas des polyélectrolytes faibles

Pour les polyélectrolytes faibles, il existe un équilibre entre une forme neutre (charges non dissociées) et une forme chargée (charges dissociées). C'est le cas des polyacides, où l'équilibre est régi par le coefficient de dissociation (K_a). Dans le cas de chaînes libres en solution, le degré d'ionisation α_S des chaînes est fonction du K_a et de la concentration en protons (ρ_{H^+}) :¹²⁴

$$\frac{(1 - \alpha_s)}{\alpha_s} = \frac{K_a}{\rho_{H^+}} \quad (1.16)$$

Dans le cas de brosses constituées de polyélectrolytes faibles, où l'on considère généralement une électroneutralité globale de la brosse (sans charge effective à l'interface brosse-eau),^{15,125} le coefficient de dissociation des chaînes à l'intérieur de la brosse dépend également de la quantité de sel dans la solution (ρ_S). On note α_S le degré d'ionisation de chaînes libres en solution, α le degré d'ionisation des chaînes dans la brosse, ρ_{H^+} la concentration molaire de protons dans la solution, ρ_S la concentration

molaire de sel monovalent dans la solution et ρ la concentration molaire en polymère dans la brosse.

Pour de fortes concentrations en sel dans la solution ($\alpha \rho \ll \rho_S$), les protons dissociés dans la brosse peuvent être échangés par des ions de la solution sans violer la condition d'électroneutralité de la brosse.¹⁵ Le degré d'ionisation de la brosse α est équivalent à celui d'une chaîne en solution α_S et la brosse se comporte comme une brosse salée (Equation 1.15).¹⁵

Pour de faibles concentrations en sel ($\alpha \rho \gg \rho_S$), l'échange entre les protons dissociés de la brosse et les ions de la solution est supprimé. Pour maintenir l'électroneutralité de la brosse, les charges négatives des polyacides ne peuvent être compensées que par des protons. En conséquence, le degré d'ionisation de la brosse α est inférieur à celui d'une chaîne en solution α_S . Dans ce régime osmotique, le degré d'ionisation moyen de la brosse α varie avec la quantité de sel ajouté ρ_S suivant :¹⁵

$$\alpha \approx \left(\frac{\alpha_S}{(1 - \alpha_S)} \sigma^{-1} (\rho_{H^+} + \rho_S) \right)^{1/2} \quad (1.17)$$

Dans ce modèle proposé par Zhulina,¹⁵ une valeur moyenne du degré d'ionisation de la brosse est considérée. Dans des modèles plus affinés, un degré d'ionisation variant avec la distance depuis la surface $\alpha(z)$ est pris en compte.^{126,127} De la relation 1.23, il découle que pour un pH donné (valeur de α_S fixe), le degré d'ionisation décroît avec une densité de greffage σ croissante et le degré d'ionisation augmente jusqu'à atteindre sa limite supérieure α_S avec une concentration en sel ρ_S croissante. L'épaisseur de la brosse varie en fonction de la densité de greffage σ et de la concentration en sel dans la solution ρ_S suivant :¹⁵

$$L \approx a^{4/3} N \sigma^{-1/3} \left(\frac{\alpha_S}{(1 - \alpha_S)} (\rho_{H^+} + \rho_S) \right)^{1/3} \quad (1.18)$$

L'épaisseur de la brosse diminue donc avec une densité de greffage croissante et augmente avec la quantité de sel ajouté, en rapport avec la variation du degré

d'ionisation (Equation 1.17). En augmentant la quantité de sel jusqu'à une valeur seuil ($\rho_S > \alpha \rho$), la brosse entre en régime de brosse salée (Equation 1.15) où l'épaisseur de la brosse augmente avec une densité de greffage croissante et diminue avec la quantité de sel ajouté.

Différents modèles ont été proposés pour décrire le comportement des brosses chargées soumises à une contrainte de compression. Parmi ceux-ci, on retrouve les travaux pionniers de Pincus,¹⁴ Zhulina *et coll.*^{15,122} ou des travaux plus récents comme ceux de Tirrell¹²⁸ ou de Biesheuvel.¹¹⁸ Ces modèles sont en majorité destinés aux polyélectrolytes forts et sont tous basés sur un certain nombre d'hypothèses. Dans toutes ces théories, on retrouve les hypothèses d'une homogénéité de concentration des monomères le long de la brosse et d'une électroneutralité globale de la brosse,^{14,15,118,122,128} l'abandon du traitement de la contribution volume exclu¹⁴ qui prédomine néanmoins sous de fortes compressions,⁴¹ la non-considération de la raideur de la chaîne augmentée dans le cas de polymères chargés^{14,15,122} ou des brosses de polyélectrolyte faible à un pH de 7.¹⁵ Ces hypothèses ont pour but de simplifier la représentation du comportement des brosses et d'alléger les calculs. La principale conséquence de ces simplifications est l'introduction d'un préfacteur arbitraire^{41,128,129} qui peut varier d'un système à l'autre ou selon les conditions environnementales (changement de régime de brosses ou de degré d'ionisation, par exemple).^{128,129} Le modèle développé par Biesheuvel minimise ces hypothèses. Selon ce modèle, l'énergie libre par chaîne chargée F est :¹¹⁸

$$F = \frac{N^2 \sigma v}{2lL} + \frac{3L^2}{2lNa^2} + F_{el} \quad (1.19)$$

avec l correspondant à un facteur multiplicatif de la taille d'un segment a , tenant compte de la rigidité de la chaîne et v correspondant au paramètre de volume exclu. On retrouve donc une expression similaire à celle d'Alexander-de Gennes (Equation 1.5) avec prise en compte de la raideur locale de la chaîne et de l'énergie libre associée aux interactions électrostatiques F_{el} . Cette dernière, incluant l'énergie libre associée aux ions et au processus de dissociation, s'exprime différemment suivant le cas de brosses constituées de polyélectrolytes forts ou faibles.¹¹⁸

Biesheuvel exprime également la force d'interaction F_N s'exerçant entre deux brosses en compression ($D < 2L$) en fonction de la distance de séparation D . Pour une géométrie de cylindres croisés et pour le cas de polyélectrolytes faibles en régime osmotique, F_N prend la forme (Equation 1.20) :¹¹⁸

$$\frac{F_N(D)}{R} = 4\pi kT\sigma \left[\left(\frac{3D^2}{2lNa^2} \right) + \left(\frac{N^2\sigma v}{2lD} \right) + \left(\frac{N}{m} \ln(1-\alpha) - \frac{2\rho_s D}{\sigma} \left(\sqrt{1 + \left(\frac{N\sigma\alpha}{2\rho_s mD} \right)^2} - 1 \right) \right) \right]_{D=2L}^D$$

et, pour des polyélectrolytes faibles en régime de brosses salées :¹¹⁸

$$\frac{F_N(D)}{R} = 4\pi kT\sigma \left[\left(\frac{3D^2}{2lNa^2} \right) + \left(\frac{N^2\sigma v}{2lD} \right) + \left(\frac{\rho_s (\alpha\sigma N / 2m\rho_s)^2}{\sigma} \left(\frac{1}{D} \right) \right) \right]_{D=2L}^D \quad (1.21)$$

avec $1/m$ correspondant à la fraction de monomères ionisables par chaîne.

Quand deux brosses chargées mais globalement neutres (sans charge effective à l'interface brosse-eau) sont mises en contact l'une de l'autre, une force électrostatique apparaît dès le contact physique des brosses.¹²⁸ Cette interaction électrostatique est exprimée aux équations 1.20 et 1.21 pour des brosses de polyélectrolyte faible. Lorsqu'il y a un potentiel électrique à l'interface brosse-eau, une force répulsive électrostatique de longue portée est observée quand les nuages de contrions des deux brosses chargées se chevauchent.^{18,41} En géométrie de cylindres croisés et pour des faibles concentrations en sel, cette force d'interaction prend la forme :^{10,130}

$$\frac{F_N(D)}{R} = K e^{-\kappa D} \quad (1.22)$$

avec K , un facteur multiplicatif prenant en compte le potentiel électrique de surface et $1/\kappa$, la longueur de Debye :¹⁰

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{\epsilon_0 \epsilon kT}{e^2 \sum_i z_i^2 n_i^{(0)}} \quad (1.23)$$

où $n_i^{(0)}$ correspond à la concentration des ions i en solution, ϵ_0 et ϵ à la permittivité du vide et du solvant, k à la constante de Boltzmann, T à la température absolue, e à la charge élémentaire et z_i à la valence de l'ion i .

1.4.3 Friction entre brosses de polymère. Approche théorique et simulation

Quand deux surfaces planes et parallèles séparées d'une distance D glissent l'une sur l'autre à une vitesse de cisaillement v_S dans un milieu quelconque, il s'établit une force qui s'oppose au déplacement appelée force de cisaillement, F_S . Cette force peut être normalisée par l'aire de contact A , on parlera alors de contrainte de cisaillement, $\sigma_S (= F_S / A)$. Expérimentalement, on observe une dépendance de la force de cisaillement F_S avec la force normale appliquée entre les surfaces F_N mais également avec l'aire de contact A en cas d'adhésion entre les surfaces :¹³¹⁻¹³³

$$F_S = S_c A + \mu F_N \quad (1.24)$$

avec S_c , la contrainte de cisaillement critique, correspondant à la contrainte de cisaillement à appliquer pour initier un mouvement entre deux surfaces adhésives. La friction s'établissant entre deux surfaces est généralement exprimée sous la forme d'un coefficient de friction effectif μ défini par :^{131,132}

$$\mu = \frac{d F_S}{d F_N} \quad (1.25)$$

Sans adhésion, la force de cisaillement devient directement proportionnelle à la force normale appliquée entre les surfaces (loi d'Amontons):^{131,132}

$$\mu = \frac{F_S}{F_N} \quad (1.26)$$

Le glissement de deux surfaces solides propres l'une sur l'autre est généralement associé à une forte friction ($\mu \approx 1$)¹³¹⁻¹³³ et une usure sévère des surfaces. Pour protéger les surfaces contre l'endommagement, il est possible d'introduire un film lubrifiant entre ces deux surfaces. Un film fin, de l'ordre de la rugosité de surface des surfaces en mouvement, permettra de réduire sensiblement la friction et l'usure entre les surfaces. Un film épais préviendra quant à lui le contact direct entre les deux surfaces et permettra d'obtenir une très faible friction ($\mu \approx 0,001$) et une usure négligeable des surfaces.^{131,133} On distingue trois principaux régimes de lubrification

essentiellement suivant l'épaisseur du film lubrifiant : le régime « hydrodynamique », le régime « intermédiaire » et le régime « limite ».^{131,133,134}

Le régime de lubrification hydrodynamique apparaît sous des forces de compression F_N faibles ou nulles, sous de hautes vitesses de cisaillement v_S et pour des films épais (épaisseur supérieure à 10 molécules ou largement supérieure au rayon de giration R_g d'une macromolécule).^{131,135} Ces films épais conservent des propriétés identiques à celles du massique et permettent d'obtenir de très bas coefficients de friction ($\mu \approx 0,001-0,003$).^{131,133} Si les deux surfaces planes sont séparées par un liquide newtonien de viscosité η , la contrainte de cisaillement σ_S prend la forme bien connue :^{131,136}

$$\sigma_S = \dot{\gamma} \eta \quad (1.27)$$

où $\dot{\gamma}$ correspond au taux de cisaillement ($\dot{\gamma} = v_S / D$).

En augmentant sensiblement F_N et diminuant sensiblement la vitesse de cisaillement, le coefficient de friction augmente rapidement pour atteindre des valeurs de l'ordre de 0,1 ou plus.^{131,133} On parlera dans ce cas de régime de lubrification limite. Dans ce régime, le film comprimé ne peut généralement accueillir que quelques couches moléculaires (épaisseur inférieure à 4 molécules).^{131,135} Sous ces conditions, les surfaces sont tellement proches l'une de l'autre que les aspérités des surfaces peuvent induire un contact direct entre les deux surfaces.^{131,133} Le film lubrifiant séparant les surfaces perd ses propriétés fluides (transition liquide-solide, apparition d'un état cristallin).^{131,135}

Le régime intermédiaire caractérise un régime en transition entre un régime hydrodynamique et limite. Il apparaît sous des F_N modérées permettant d'accueillir des films épais de 4 à 10 molécules ou du l'ordre du R_g d'une macromolécule.^{131,135} Les propriétés du film lubrifiant confiné sont modifiées comparées au massique (apparition d'un état plus ordonné).

A la figure 1.16 est présenté un résultat expérimental obtenu entre deux surfaces de mica séparant deux monocouches de toluène (courbe A) et deux brosses de

polystyrène en bon solvant (courbe B).³⁵ La force normale appliquée entre les surfaces est identique et la vitesse de cisaillement est comparable dans les deux cas. Sur la courbe (A), on retrouve les caractéristiques d'un mouvement saccadé « adhésion – glissement » d'une surface sèche. Le coefficient de friction μ est de l'ordre de 0,6, typique d'un régime de lubrification limite.^{28,137,138}

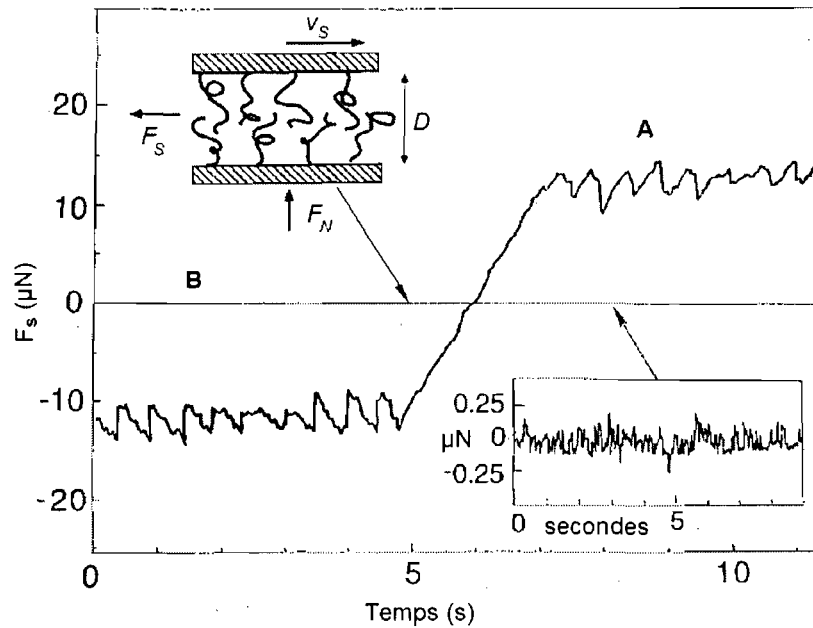


Figure 1.16 : Variation de la force de friction (F_S) en fonction du temps entre deux surfaces glissant l'une sur l'autre à une vitesse v_S en immersion dans le toluène : (A) surfaces de mica ($D = 1,4$ nm, équivalent à 2 monocouches moléculaires de toluène ; $v_S = 45$ nm/s). La variation observée entre 5 et 7 secondes est due à un changement de direction. (B) Surfaces de mica supportant des brosses de polystyrène ($D/2L = 0,3$; $v_S = 15$ nm/s). L'encart représente un agrandi de la courbe (B). La force normale (F_N) est identique dans les cas (A) et (B).³⁵

L'attachement de polymères sur ces surfaces change non seulement les interactions statiques (F_N) mais également les interactions dynamiques (F_S). Ces dernières sont principalement contrôlées par les propriétés dynamiques des chaînes et leur viscosité. Dans le cas de brosses neutres en bon solvant (courbe B), la force de friction est considérablement réduite dont on peut estimer un coefficient de friction $\mu < 0,005$, représentatif d'une bonne lubrification entre les surfaces.

La conformation brosse des chaînes permet d'obtenir des coefficients de friction très bas et donc des propriétés lubrifiantes remarquables. L'interprétation de cette propriété est la faible interpénétration mutuelle des chaînes opposées soumises à une compression (Figure 1.17).^{18,35,138}

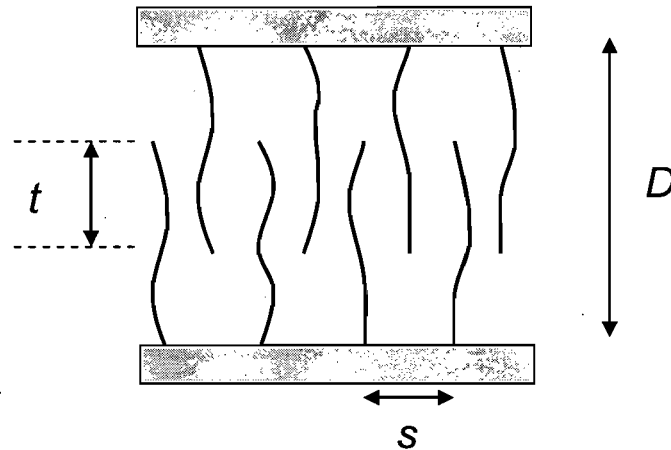


Figure 1.17 : Représentation schématique de l'interpénétration mutuelle des chaînes entre brosses de polymère neutre comprimées en bon solvant. Cas de chaînes attachées à une surface à une distance s entre les points d'ancrage, surfaces séparées d'une distance D et présentant une zone d'interpénétration d'épaisseur t .

Théoriquement, la variation de la distance d'interpénétration t entre brosses neutres comprimées en bon solvant a été estimée en fonction de la distance de séparation D pour des compressions modérées (fraction volumique de monomère dans l'intervalle D , $\phi < 0,25$) :^{32,139,140}

$$t \propto s D^{-1/3} \quad (1.28)$$

La zone d'interpénétration varie donc faiblement avec la compression de la brosse et diminue pour une densité de greffage croissante ($\sigma = 1/s^2$).

Quand des brosses comprimées sont soumises à une contrainte de cisaillement, une énergie de dissipation apparaît due au frottement des chaînes dans la zone d'interpénétration d'épaisseur t . La contrainte de cisaillement des brosses comprimées est fonction du nombre de chaînes par unité de surface, du nombre de blobs dans la

zone d'interpénétration et de la friction produite par chaque blob. La contrainte de cisaillement σ_s s'établissant entre les brosses neutres a ainsi été estimée :¹⁴¹

$$\sigma_s = \frac{(6\pi \eta v_s \beta^{-7/4})}{s} \quad (1.29)$$

avec η correspondant à la viscosité du milieu, β au taux de compression des brosses ($\beta = D/2L$), v_s à la vitesse de cisaillement et s à la distance entre les points d'ancrage des chaînes sur la surface.

Un coefficient de friction peut donc être déduit connaissant l'expression de σ_s et en supposant que, pour des compressions modérées, la force normale F_N est essentiellement dominée par la pression osmotique des monomères, $F_N = (kT/s^3) \beta^{9/4}$:¹⁴¹

$$\mu \approx \frac{\sigma_s}{F_N(D)} = \frac{(6\pi \eta v_s s^2 \beta^{1/2})}{kT} \quad (1.30)$$

Suivant l'expression 1.30, plus les brosses sont denses (petite distance de séparation s), plus le coefficient de friction est bas car l'épaisseur de la zone d'interpénétration t diminue (Equation 1.28). L'expression 1.30 indique également que plus le taux de compression β est élevé (grandes distances de séparation D), plus le coefficient de friction est bas car pour de grandes distances de séparation, l'interpénétration mutuelle des chaîne est négligeable (Equation 1.28).

Pour des fractions volumiques de monomère entre les deux surfaces $\phi > 0,25$,^{18,32} la force de cisaillement augmente de façon plus importante avec D que la force normale, induisant une augmentation importante du coefficient de friction.³⁵ La cause de cette augmentation de la force de cisaillement est que la viscosité η des couches de polymères n'est plus constante en fonction de D , elle augmente en diminuant D (Equation 1.30).

Les brosses de polymère chargé immergées dans l'eau offrent une habilité remarquable à réduire la friction entre deux surfaces, même sous de fortes

compressions.¹⁸ Cette bonne lubrification est attribuée à la pression osmotique des contre-ions à l'intérieur de la brosse qui tend à limiter les interpénétrations mutuelles de chaînes sous compression. En absence d'interpénétration, la force de cisaillement ne pourrait être reliée qu'au frottement entre les segments chargés à l'extrémité de la brosse et les ions hydratés, donc principalement entre des couches d'eau de faible viscosité. Une étude a récemment simulé le comportement des brosses chargées comprimées et contraintes à un cisaillement.³⁶ Parmi les paramètres variables étudiés dans cette simulation, on retrouve le nombre de segments chargés, la position de ces segments chargés le long de la chaîne et la quantité de sel monovalent ajouté avec principalement pour réponse l'épaisseur t de la couche d'interpénétration. Pour des chaînes chargées à plus de 60 % et des taux de compression β ($\beta = D/2L$) allant de 1 à 0,25 et sans sel ajouté, la simulation ne prédit aucune interpénétration des chaînes, quelque soit la distribution des charges le long de la chaîne. Par contre avec ajout de sel (ρ_S de 1.10^{-4} à 1 M), pour des chaînes chargées à plus de 70 % et pour des taux de compression équivalents, l'écrantage des segments chargés induit une interpénétration mutuelle des chaînes dont l'épaisseur varie suivant :³⁶

$$t \propto N^{2/3} \rho_S^{0.98} s^{-2/3} D^{-1/3} \quad (1.31)$$

L'épaisseur de la couche d'interpénétration présente une variation avec la distance de séparation D équivalente à celle des brosses neutres (Equation 1.28).

Pour un degré d'ionisation inférieur à 40 %, et ce quelque soit la distribution des charges le long de la chaîne, les forces électrostatiques ne sont pas suffisantes pour prévenir l'interpénétration mutuelle des chaînes, même sans sel ajouté. Ces brosses faiblement chargées se comportent ainsi comme des brosses neutres.³⁶

Le coefficient de friction étant relié à l'amplitude de l'interpénétration mutuelle des chaînes (nombre de blobs dans la zone d'interpénétration), la simulation prévoit donc un coefficient de friction négligeable pour des brosses fortement chargées (60-70 %) sans sel ajouté mais qui augmente sensiblement dès un faible ajout de sel ($\rho_S > 1.10^{-4}$ M) ou pour un faible degré d'ionisation (< 40 %).³⁶

1.5 Objectifs

L'objectif de cette thèse est d'étudier l'influence des interactions électrostatiques sur les propriétés statiques et dynamiques entre brosses de polyélectrolyte. Pour cela, il est essentiel de s'assurer que la densité de greffage initialement imposée soit maintenue constante quelles que soient les conditions environnementales appliquées (variation de pH, de concentration en sel, compression ou cisaillement). L'attache forte des brosses de polyélectrolyte est donc à privilégier. La technique de caractérisation choisie pour étudier les propriétés des brosses de polyacide est l'appareil de mesure de forces de surface (*SFA*). Cet appareil utilise communément des surfaces courbes recouvertes de surface de mica.

1.5.1 Développement d'une technique de greffage de brosses de polyélectrolyte

La technique de greffage de brosses de polyélectrolyte à mettre au point doit permettre une attache forte avec le substrat avec un contrôle sur la densité de greffage des chaînes et doit être une technique applicable à des surfaces courbes de mica. La technique de greffage développée par Currie *et coll.*²³ (section 1.2.3) présente l'avantage d'être versatile et facile à mettre en œuvre mais surtout de fixer une densité de greffage contrôlée de polymères chargés. La limite de cette technique réside probablement au niveau de la création (dépôt par rotation rapide) et de l'attache au substrat de l'épaisse couche de polystyrène (PS). Bien que reprise dans de nombreux travaux,^{125,142-146} cette technique de greffage n'a pas subi d'optimisation majeure. Les quelques modifications apportées ont principalement concerné la taille du copolymère dibloc, l'épaisseur de la couche PS ou les conditions de dépôt Langmuir-Schaefer (pH ou salinité de la sous phase aqueuse, solvant de dissolution du dibloc).^{125,142-146} Cette méthodologie n'a pour le moment été appliquée qu'aux surfaces planes et ne semble pas applicable à toutes les géométries de surface, comme les surfaces courbes requises pour la technique *SFA*. Le dépôt par rotation rapide risque en effet d'offrir des épaisseurs inhomogènes sur des surfaces courbes. L'état de la surface après greffage

(homogénéité du greffage, rugosité, défauts) est très rarement mentionné. On notera néanmoins que les rares images de microscopie à force atomique (*AFM*) disponibles présentent de nombreux défauts tant au niveau de la couche PS que de la couche de copolymères diblocs enchevêtrés.¹⁴⁴

Pour étudier le comportement de brosses de polymère sous de fortes compressions et sous cisaillement, une couche de PS fortement attachée au substrat ainsi que l'obtention de dépôts sans défauts et homogènes en surface sont requis.

Le premier objectif a donc été de renforcer l'attache au substrat en remplaçant le dépôt d'une épaisse couche de PS par une monocouche de PS chimiquement attachée au substrat via une auto-adsorption en solution (« greffage sur »). Contrairement au dépôt par rotation rapide, le greffage chimique d'une monocouche à partir d'une solution présente l'avantage d'être adaptable à toutes les géométries de surface (planes ou courbes) et de pouvoir contrôler l'environnement durant le greffage. En effet, le dépôt par rotation rapide est communément réalisé sous un environnement non contrôlé, à savoir l'air libre. Il y a donc un risque de dépôts de contaminants chimiques ou physiques pouvant provoquer des phénomènes de démouillage. Le contrôle de l'environnement, et plus particulièrement la possibilité de pouvoir travailler sous des conditions anhydres, permet également l'utilisation de polymères terminés par des fonctions hautement réactives mais pouvant être perdues au contact de l'eau.

Le deuxième objectif a été d'obtenir des dépôts Schaefer parfaitement homogènes. L'obtention de tels dépôts nécessite l'optimisation des conditions de transfert Langmuir-Schaefer et la création d'une monocouche de PS parfaitement lisse et homogène en surface. Le moindre défaut (démouillage ou agrégats) sur la monocouche de PS pourrait en effet induire une inhomogénéité au niveau de la densité de greffage des diblocs lors du transfert Schaefer. L'optimisation des conditions de transfert peut quant à elle être réalisée en ajustant les paramètres variables de la sous-

phase aqueuse (pH et concentration en sel). L'homogénéité de couches PS et PAA peut être suivie par des mesures d'*AFM*.

1.5.2 Greffage chimique sur des surfaces de mica

La technique de greffage à mettre au point nécessite le greffage covalent d'une monocouche de PS. Les conditions de greffage de la monocouche de PS seront tout d'abord optimisées afin d'obtenir des couches à la fois lisses et homogènes en surface. L'optimisation sera effectuée sur des surfaces de silice présentant naturellement des sites actifs (sites silanol) puis le protocole de greffage optimisé sera appliqué aux surfaces de mica. Pour présenter des sites silanol en surface, les surfaces de mica initialement inertes seront activées grâce à un traitement au plasma (section 1.3.3). Le greffage chimique de chaînes de PS sur des surfaces de silice est largement rapporté dans la littérature.^{56,64,65,75,76,85,88,147-149} Le greffage chimique de molécules ou de polymères sur des surfaces de mica est quant à lui beaucoup moins développé. Par ailleurs, à notre connaissance, aucune étude ne rapporte un greffage covalent et contrôlé de polymères sur des surfaces de mica. Notre objectif a été d'étudier les principales différences entre ces deux substrats en termes de réactivité et de stabilité des couches greffées dans le but de greffer chimiquement une couche de polymère sur une surface de mica.

Avant de greffer des polymères fonctionnalisés sur des surfaces de mica, une étude visant à optimiser les conditions d'activation, à caractériser la stabilité des sites silanol et la stabilité des couches greffées sera conduite avec de petites molécules fonctionnalisées. Comparé aux macromolécules, les petites molécules présentent l'avantage de se greffer de façon directement proportionnelle à la quantité de sites silanol générés par le traitement au plasma et de se dégreffer très rapidement en cas d'instabilité.

Dans un premier temps, les conditions d'activation (puissance du générateur, pression totale dans la chambre et temps d'exposition au plasma) seront optimisées pour maximiser la concentration surfacique de sites silanol. Cette optimisation sera évaluée en greffant de petites molécules terminées par une fonction monochlorosilane. Cette fonction présente l'avantage d'être très réactive avec les sites silanol et permet de créer un seul lien covalent siloxane entre la molécule et la surface (Figure 1.10). Caractériser le taux recouvrement en petites molécules sur la surface permettra donc de déterminer les conditions d'activation maximisant la formation de sites silanol en surface. Les petites molécules (chaînes alkyles linéaires) modifient la mouillabilité de la surface de mica. Initialement très hydrophile, la surface de mica activée devient hydrophobe après greffage de chaînes alkyles. Par de simples mesures d'angle de contact avec l'eau, il sera possible d'évaluer le taux de recouvrement en petites molécules.

De nombreux travaux mentionnent une certaine instabilité des sites silanol et des couches chimiquement greffées sur des surfaces de mica activées au plasma (section 1.3.3).^{44,46,50,51} Pour le moment, ces instabilités n'ont été que constatées et n'ont pas été étudiées de façon systématique. Une étude a donc été menée dans l'objectif de comprendre et prévenir ces instabilités. Cette étude sera réalisée en caractérisant l'instabilité des sites silanol et des couches greffées sous différentes conditions et en corrélant l'ensemble des résultats avec les modifications de structure et de composition induites par le traitement au plasma.

Les sites silanol induits par un traitement au plasma sont connus pour être instable dans l'eau, limitant les réactions de greffage chimique à des auto-adsorptions en solvants anhydres, à des greffages au four ou par évaporation. Cependant, aucune étude ne rapporte la stabilité des sites silanol lorsque les surfaces de mica activées sont immergées en solvant anhydre, soumises à un traitement thermique ou placées sous vide. Caractériser l'instabilité des sites actifs sous ces trois conditions permettra de déterminer les conditions les plus favorables au maintien d'une grande concentration surfacique de sites silanol et donc les voies de greffage à privilégier. La stabilité des

sites silanol sera suivie par spectroscopie de masse d'ions secondaires (*TOF-SIMS*), une technique permettant l'analyse de la composition chimique de la surface, et par des mesures d'angle de contact. La différence entre des surfaces de mica activées et des surfaces désactivées est la concentration surfacique en sites silanol. Il s'agira donc de déterminer le liquide le plus sensible à la présence de sites silanol en surface pour mener cette étude de stabilité par des mesures d'angle de contact.

Après greffage de molécules fonctionnalisées, les surfaces de mica activées peuvent présenter des taux de recouvrement en molécules greffées identiques à ceux obtenus sur des surfaces de silice. Néanmoins, même à des taux de recouvrement identiques, les couches greffées sur des surfaces de mica sont plus instables dans l'eau que celles greffées sur des surfaces de silice.^{46,50} Cette différence de stabilité est probablement reliée à une différence de composition chimique entre ces deux substrats. Il sera donc nécessaire de caractériser les surfaces de mica avant et après traitement au plasma et d'étudier l'influence des paramètres d'activation sur la composition chimique et la structure cristalline du mica. Les modifications de composition chimique du mica induites par le traitement au plasma seront suivies par *TOF-SIMS* et les modifications de structure physique par spectroscopie de photoélectrons X (*XPS*), une technique permettant d'évaluer l'environnement chimique des atomes et donc les réorganisations physiques des atomes en surface induites par le traitement au plasma.

Afin de caractériser l'instabilité des couches greffées sur des surfaces de mica activées, une étude de stabilité des couches sera menée lors d'immersion dans différents solvants organiques et dans l'eau. L'étude de la stabilité des couches greffées sera menée par des mesures d'angle de contact. Une surface de mica activée étant très hydrophile, le dégreffage de molécules hydrophobes pourra être suivie par des mesures d'angle de contact avec l'eau. Afin de comprendre et de prévenir ces instabilités, les résultats obtenus seront corrélés aux modifications chimiques et physiques du substrat induites par l'activation au plasma.

1.5.3 Etude du comportement statique et dynamique de brosses de polyélectrolyte

L'objectif de cette thèse est d'étudier l'influence des interactions électrostatiques sur le comportement statique (sous compression) et dynamique (sous cisaillement) entre deux brosses de polymère chargé, en faisant varier deux paramètres : le degré d'ionisation des chaînes du polyélectrolyte et l'écrantage des charges du polyélectrolyte par ajout de sel. Pour cette étude, nous avons fait le choix d'un polyélectrolyte faible, le polyacide acrylique (PAA), permettant de faire varier le degré d'ionisation et l'écrantage des charges du polyélectrolyte par des ajustements de pH ou de concentration en sel dans la solution.

La technique de caractérisation choisie pour étudier le comportement des brosses est l'appareil de mesure de forces de surface (*SFA*): Cet appareil permet de mesurer les interactions statiques entre deux surfaces à l'échelle moléculaire et permet également de mesurer la réponse d'un système face à une contrainte de cisaillement. Grâce à cet appareil, de nombreux travaux ont été menés pour découvrir les mécanismes reliant la conformation brosse à la réduction du frottement entre deux surfaces recouvertes de brosses de polymère.^{18,26-32,34,150} Néanmoins, l'étude spécifique de l'effet du degré d'ionisation des brosses chargées ou de l'ajout de sel sur le comportement dynamique des brosses est manquante. Pour relier directement l'influence des interactions électrostatiques avec le comportement des brosses de polymère, il est en effet essentiel de s'assurer que les brosses sont solidement attachées au substrat et que la densité de greffage des polymères reste constante quelque soient les conditions environnementales appliquées (pH, concentration en sel, cisaillement, compression). La construction de brosses de polymère mise au point permet de fixer une densité de greffage contrôlée et d'obtenir une attache forte avec le substrat. Cette construction originale permettra l'étude de l'influence des interactions électrostatiques sur le comportement statique et dynamique entre deux brosses de polymère chargé dans le but d'élucider le rôle de la charge dans la très faible friction obtenue entre deux brosses de polymère chargé.

Le comportement des brosses de polyacide (variation du degré d'ionisation, épaisseur de la brosse) est généralement décrit grâce au modèle théorique développé par Zhulina *et coll.*¹⁵ (section 1.4.2 B).^{20,23,24,125,151} Ce modèle considère une électroneutralité globale des brosses de polymère faiblement chargé et suppose donc que les charges des polyacides constituant la brosse sont entièrement compensées par les ions de la solution (protons ou contre-ions). Si tel est le cas, les brosses de polyacide ne devraient pas présenter de potentiel effectif de surface et l'étude des interactions statiques entre les brosses de polyacide ne devrait pas révéler de forces électrostatiques de longue portée (Equation 1.22). Cette étude pourra conforter ou remettre en question l'hypothèse à la base de ce modèle théorique. Les profils d'interaction obtenus seront comparés à des modèles théoriques développés pour des brosses de polymère neutres (Equation 1.8) et pour des brosses de polyélectrolyte faible (Equations 1.20 et 1.21). L'analyse des données avec le modèle développé pour les brosses neutres permettra de déterminer les épaisseurs des brosses non perturbées ainsi que la densité de greffage des brosses. Cette dernière donnée permettra de valider le protocole de greffage, à savoir de comparer la densité de greffage imposée lors du dépôt Langmuir-Schaefer et la densité de greffage réelle mais également de démontrer que la densité de greffage est maintenue constante quelque soient les conditions environnementales et donc l'attache forte des brosses sur la surface. Faute de données expérimentales, le modèle théorique développé pour les brosses de polyélectrolyte faible n'a pour le moment jamais été utilisé. L'analyse des données par ce modèle donnera accès aux caractéristiques physiques du polyélectrolyte comme le degré d'ionisation des chaînes, une donnée essentielle pour l'étude de l'effet du degré d'ionisation sur le comportement dynamique des brosses. Finalement, le comportement dynamique des brosses de polyélectrolyte faible en fonction du degré d'ionisation et de la quantité de sel ajouté sera comparé à celui de brosses neutres ou fortement chargées et non-écrantées. Cette comparaison permettra d'établir l'influence de la charge des polyélectrolytes sur le comportement dynamique des brosses. Le comportement sera expliqué à l'aide de différents modèles théoriques et simulations (section 1.4.3).

1.6 Structure de la thèse

L'étude de l'influence des interactions électrostatiques sur le comportement statique et dynamique entre deux brosses de polymère chargé a nécessité la mise en place d'une technique de greffage de brosse offrant une attache forte au substrat et permettant de fixer une densité de greffage contrôlée. La technique de greffage mise en place s'effectue en deux temps : le greffage chimique d'une monocouche de polystyrène (PS) sur une surface suivi d'un dépôt Langmuir-Schaefer de diblocs polystyrène-*b*-polyacide acrylique (PS-*b*-PAA) sur cette monocouche de PS. Par simple chauffage au-dessus de la transition vitreuse du PS, les blocs PS vont diffuser dans la monocouche de PS. De retour à température ambiante, le PS à l'état vitreux permettra de fermement enraciner les diblocs et de maintenir la densité de greffage imposée lors du dépôt Langmuir-Schaefer (section 1.2.3). L'étude du comportement des brosses sera réalisée à l'aide d'un appareil de mesure de forces de surfaces (*SFA*), nécessitant des surfaces de mica comme substrat. Une activation au plasma permet aux surfaces de mica de présenter des sites actifs (sites silanol) et de greffer chimiquement des molécules ou des macromolécules fonctionnalisées. Avant de pouvoir effectuer le greffage inédit d'un polymère sur une surface de mica activée au plasma, il a fallu comprendre les règles régissant le greffage chimique appliqué aux surfaces de mica et déterminer l'influence des conditions d'activation sur la réactivité et la stabilité des couches greffées.

Cette thèse est structurée en six chapitres. Dans le *deuxième chapitre* sont récapitulées les différentes techniques de caractérisation utilisées. Les *troisième* et *quatrième* chapitres se concentrent sur le greffage chimique appliqué aux surfaces de mica et répond aux objectifs mentionnés aux sections 1.5.1 et 1.5.2. Le *troisième chapitre* présente une étude sur la stabilité des sites silanol générés par le traitement au plasma. Cette étude a permis de dégager les conditions les plus favorables à la stabilité des sites silanol et donc les voies de greffage à privilégier (auto-adsorption, greffage par évaporation ou par traitement thermique). Ce chapitre rapporte également une étude sur la stabilité des couches greffées en corrélation avec les modifications de

composition chimique et de structure physique des surfaces de mica induites par le traitement au plasma. Cette étude a pour objectif de découvrir les paramètres clés contrôlant la stabilité des couches et propose une solution aux problèmes de dégreffage des couches. Le *quatrième chapitre* présente une optimisation des conditions d'activation dans le but de générer un maximum de sites silanol en surface du mica et d'obtenir un taux de couverture en molécules mono-fonctionnalisées équivalent entre les surfaces de mica et les surfaces de silice. Ce chapitre rapporte également l'optimisation des conditions de greffage d'une monocouche de polystyrène à la fois lisse et homogène en surface. Ce protocole de greffage appliqué aux surfaces de silice et de mica a révélé les principales différences en termes de réactivité et de stabilité des couches entre les deux substrats. Le *cinquième chapitre* met en avant une nouvelle technique de greffage de brosses de polyélectrolyte et rapporte l'étude du comportement statique et dynamique entre deux brosses de polyélectrolyte en fonction du degré d'ionisation des chaînes et de la quantité de sel ajouté. Ce chapitre répond aux objectifs mentionnés aux sections 1.5.1 et 1.5.3. Dans ce chapitre, l'attache forte des brosses avec le substrat ainsi que la stabilité de la densité de greffage imposée lors du dépôt Langmuir-Schaefer seront démontrées. Le comportement dynamique des chaînes en fonction du degré d'ionisation et de l'écrantage des charges du polymère par ajout de sel sera confronté à d'autres résultats expérimentaux et sera expliqué grâce à des travaux théoriques et des simulations. Le *sixième chapitre* présente une discussion autour de ces travaux, conclue et projette les travaux futurs qui pourraient être menés sur ces sujets.

1.7 Références

1. Leyden, D. E. *Silanes, Surfaces and Interfaces*. Gordon and Breach: New York, 1986.
2. Pesek, J. J.; Leigh, I. E. *Chemically Modified Surfaces*. Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1994.
3. Ulman, A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films*. Academic Press: New York, 1991.
4. Napper, D. *Polymeric stabilization of Colloidal Dispersions*. Academic Press: London, 1983.
5. Pluderman, E.; Collins, N. *Adhesion Science and Technology*. Plenum Press: New York, 1975; Vol. 9a.
6. De Gennes, P. G. *J. Phys. I* **1989**, *50*, 2551.
7. Chen, Y. L.; Helm, C. A.; Israelachvili, J. N. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10736.
8. Jones, R. A. L.; Richards, R. W. *Polymers at Surfaces and Interfaces*. Cambridge University Press: Cambridge, 1999.
9. De Gennes, P. G. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1069.
10. Israelachvili, J. *Intermolecular & Surface Forces*. 2nd ed.; Academic Press: London, 1992.
11. Zhulina, E. B.; Borisov, O. V. *Macromolecules* **1996**, *29*, 2618.
12. Currie, E. P. K.; Norde, W.; Stuart, M. A. C. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2003**, *100*, 205.
13. Alexander, S. *J. Phys. I* **1977**, *38*, 983.
14. Pincus, P. *Macromolecules* **1991**, *24*, 2912.
15. Zhulina, E. B.; Birshtein, T. M.; Borisov, O. V. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1491.
16. Claesson, P. M.; Dedinaite, A.; Rojas, O. J. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2003**, *104*, 53.
17. Claesson, P. M.; Poptoshev, E.; Blomberg, E.; Dedinaite, A. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2005**, *114*, 173.

18. Raviv, U.; Giasson, S.; Kampf, N.; Gohy, J. F.; Jérôme, R.; Klein, J. *Nature* **2003**, *425*, 163.
19. Auroy, P.; Auvray, L.; Léger, L. *Macromolecules* **1991**, *24*, 5158.
20. Biesalski, M.; Johannsmann, D.; Rühle, J. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 4988.
21. Biesalski, M.; Rühle, J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 499.
22. Borisov, O. V.; Birshtein, T. M.; Zhulina, E. B. *J. Phys. II* **1991**, *1*, 521.
23. Currie, E. P. K.; Sieval, A. B.; Avena, M.; Zuilhof, H.; Sudholter, E. J. R.; Stuart, M. A. C. *Langmuir* **1999**, *15*, 7116.
24. Konradi, R.; Rühle, J. *Macromolecules* **2005**, *38*, 4345.
25. Zhulina, E. B.; Borisov, O. V.; Birshtein, T. M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3488.
26. Kampf, N.; Gohy, J. F.; Jérôme, R.; Klein, J. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2005**, *43*, 193.
27. Kampf, N.; Raviv, U.; Klein, J. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1134.
28. Klein, J.; Kamiyama, Y.; Yoshizawa, H.; Israelachvili, J. N.; Fredrickson, G. H.; Pincus, P.; Fetters, L. J. *Macromolecules* **1993**, *26*, 5552.
29. Müller, M. T.; Yan, X. P.; Lee, S. W.; Perry, S. S.; Spencer, N. D. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5706.
30. Müller, M. T.; Yan, X. P.; Lee, S. W.; Perry, S. S.; Spencer, N. D. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3861.
31. Qian, L. M.; Charlot, M.; Perez, E.; Luengo, G.; Potter, A.; Cazeneuve, C. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 18608.
32. Raviv, U.; Frey, J.; Sak, R.; Laurat, P.; Tadmor, R.; Klein, J. *Langmuir* **2002**, *18*, 7482.
33. Ruths, M.; Heuberger, M.; Scheumann, V.; Hu, J. J.; Knoll, W. *Langmuir* **2001**, *17*, 6213.
34. Zappone, B.; Ruths, M.; Greene, G. W.; Jay, G. D.; Israelachvili, J. N. *Biophys. J.* **2007**, *92*, 1693.
35. Klein, J.; Kumacheva, E.; Mahalu, D.; Perahia, D.; Fetters, L. J. *Nature* **1994**, *370*, 634.
36. Sirchabesan, M.; Giasson, S. *Langmuir* **2007**, *23*, 9713.

37. Okusa, H.; Kurihara, K.; Kunitake, T. *Langmuir* **1994**, *10*, 3577.
38. Wood, J.; Sharma, R. *Langmuir* **1994**, *10*, 2307.
39. Leng, Y. S.; Cummings, P. T. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*.
40. Abe, T.; Kurihara, K.; Higashi, N.; Niwa, M. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1820.
41. Abraham, T.; Giasson, S.; Gohy, J. F.; Jérôme, R. *Langmuir* **2000**, *16*, 4286.
42. Briscoe, W. H.; Titmuss, S.; Tiberg, F.; Thomas, R. K.; McGillivray, D. J.; Klein, J. *Nature* **2006**, *444*, 191.
43. Klein, J.; Perahia, D.; Warburg, S. *Nature* **1991**, *352*, 143.
44. Parker, J. L.; Claesson, P. M.; Cho, D. L.; Ahlberg, A.; Tidblad, J.; Blomberg, E. *J. Colloid Interface Sci.* **1990**, *134*, 449.
45. Herder, P.; Vagberg, L.; Stenius, P. *Colloids Surf.* **1988**, *34*, 117.
46. Kim, S.; Christenson, H. K.; Curry, J. E. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3774.
47. Liu, Z. H.; Brown, N. M. D. *J. Phys. D* **1998**, *31*, 1771.
48. Senden, T. J.; Ducker, W. A. *Langmuir* **1992**, *8*, 733.
49. Xiao, X. D.; Liu, G. Y.; Charych, D. H.; Salmeron, M. *Langmuir* **1995**, *11*, 1600.
50. Kim, S.; Christenson, H. K.; Curry, J. E. *Langmuir* **2002**, *18*, 2125.
51. Tian, F.; Xiao, X. D.; Loy, M. M. T.; Wang, C.; Bai, C. L. *Langmuir* **1999**, *15*, 244.
52. Bhat, R. R.; Tomlinson, M. R.; Wu, T.; Genzer, J. *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *198*, 51.
53. Rühle, J.; Knoll, N. *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.* **2002**, *C42*, 91.
54. Fleer, G. J.; Cohen Stuart, M. A.; Scheutjens, J. M. H. M.; Cosgrove, T.; Vincent, B. *Polymers at Interfaces*. Chapman & Hall: London, 1993.
55. Halperin, A.; Tirrell, M.; Lodge, T. P. *Adv. Polym. Sci.* **1992**, *100*, 31.
56. Tran, Y.; Auroy, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3644.
57. Middleman, S.; Hochberg, A. K. *Process Engineering Analysis in Semiconductor Device Fabrication*. McGraw-Hill: New York, 1993.
58. Schubert, D. W.; Dunkel, T. *Mater. Res. Innovations* **2003**, *7*, 314.
59. Mathauer, K.; Embs, F.; Wegner, G. *Comprehensive Polymer Science*. Allen, G. ed.; Pergamon Press: Oxford, 1992; Vol. 1.

60. Roberts, G. *Langmuir-Blodgett Films*. Plenum Press: New York, 1990.
61. Abraham, T.; Giasson, S.; Gohy, J. F.; Jérôme, R.; Müller, B.; Stamm, M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6051.
62. Onclin, S.; Ravoo, B. J.; Reinhoudt, D. N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6282.
63. *Multilayer Thin Films. Sequential Assembly of Nanocomposite Materials*. Decher, G. ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2002.
64. Reiter, G.; Auroy, P.; Auvray, L. *Macromolecules* **1996**, *29*, 2150.
65. Voronov, A.; Shafranska, O. *Langmuir* **2002**, *18*, 4471.
66. Reiter, G.; Hamieh, M.; Damman, P.; Sclavons, S.; Gabriele, S.; Vilmin, T.; Raphael, E. *Nature Mat.* **2005**, *4*, 754.
67. Müller-Buschbaum, P. *Eur. Phys. J., E* **2003**, *12*, 443.
68. Israelachvili, J. N.; Alcantar, N. A.; Maeda, N.; Mates, T. E.; Ruths, M. *Langmuir* **2004**, *20*, 3616.
69. Ulman, A. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533.
70. Klaus, J. W.; Sneh, O.; Ott, A. W.; George, S. M. *Surf. Rev. Lett.* **1999**, *6*, 435.
71. Tate, R. S.; Fryer, D. S.; Pasqualini, S.; Montague, M. F.; de Pablo, J. J.; Nealey, P. F. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 9982.
72. Krasnoslobodtsev, A. V.; Smirnov, S. N. *Langmuir* **2002**, *18*, 3181.
73. Fadeev, A. Y.; McCarthy, T. J. *Langmuir* **1999**, *15*, 3759.
74. Lambert, A. G.; Neivandt, D. J.; McAloney, R. A.; Davies, P. B. *Langmuir* **2000**, *16*, 8377.
75. Stafford, C. M.; Fadeev, A. Y.; Russell, T. P.; McCarthy, T. J. *Langmuir* **2001**, *17*, 6547.
76. LeMieux, M. C.; Julthongpiput, D.; Bergman, K. N.; Cuong, P. D.; Ahn, H. S.; Lin, Y. H.; Tsukruk, V. V. *Langmuir* **2004**, *20*, 10046.
77. Alberti, G. *Chim. Ind.* **1998**, *80*, 607.
78. Guo, L. H.; Facci, J. S.; Mclendon, G.; Mosher, R. *Langmuir* **1994**, *10*, 4588.
79. Laibinis, P. E.; Hickman, J. J.; Wrighton, M. S.; Whitesides, G. M. *Science* **1989**, *245*, 845.
80. Fadeev, A. Y.; McCarthy, T. J. *Langmuir* **2000**, *16*, 7268.

81. Roshchina, T. M.; Shonia, N. K.; Kazmina, A. A.; Gurevich, K. B.; Fadeev, A. Y. *J. Chromatogr. A* **2001**, *931*, 119.
82. Ballauff, M.; Borisov, O. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2006**, *11*, 316.
83. Rhe, J.; Ballauff, M.; Biesalski, M.; Dziezok, P.; Grohn, F.; Johannsmann, D.; Houbenov, N.; Hugenberg, N.; Konradi, R.; Minko, S.; Motornov, M.; Netz, R. R.; Schmidt, M.; Seidel, C.; Stamm, M.; Stephan, T.; Usov, D.; Zhang, H. N. *Polyelectrolyte brushes*. Springer: New York, 2004; Vol. 165, p 79.
84. Jia, X. Q.; McCarthy, T. J. *Langmuir* **2002**, *18*, 683.
85. Maas, J. H.; Stuart, M. A. C.; Sieval, A. B.; Zuilhof, H.; Sudholter, E. J. R. *Thin Solid Films* **2003**, *426*, 135.
86. Ou Ramdane, O.; Auroy, P. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 5141.
87. Edmondson, S.; Osborne, V. L.; Huck, W. T. S. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 14.
88. Prucker, O.; Rhe, J. *Langmuir* **1998**, *14*, 6893.
89. Prucker, O.; Rhe, J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 602.
90. Jordan, R.; West, N.; Ulman, A.; Chou, Y. M.; Nuyken, O. *Macromolecules* **2001**, *34*, 1606.
91. Ejaz, M.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. *Polymer* **2001**, *42*, 6811.
92. Legrange, J. D.; Markham, J. L.; Kurkjian, C. R. *Langmuir* **1993**, *9*, 1749.
93. Tripp, C. P.; Hair, M. L. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5693.
94. Silberzan, P.; Léger, L.; Ausserre, D.; Benattar, J. J. *Langmuir* **1991**, *7*, 1647.
95. Duchet, J.; Chabert, B.; Chapel, J. P.; Gerard, J. F.; Chovelon, J. M.; JaffrezicRenault, N. *Langmuir* **1997**, *13*, 2271.
96. Brindley, G. W.; Brown, G. *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*. Mineralogical Society Monograph: London, 1980.
97. Chen, M.; Briscoe, W. H.; Armes, S. P.; Cohen, H.; Klein, J. *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 1303.
98. Gridi-Bennadji, F.; Blanchart, P. *J. Therm. Anal. Cal.* **2007**, *90*, 747.
99. Mazzucato, E.; Artioli, G.; Gualtieri, A. *Phys. Chem. Miner.* **1999**, *26*, 375.
100. Gualtieri, A. F.; Ferrari, S. *Phys. Chem. Miner.* **2006**, *33*, 490.
101. Israelachvili, J. N.; Adams, G. E. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1978**, *74*, 975.
102. Kessel, C. R.; Granick, S. *Langmuir* **1991**, *7*, 532.

103. Nakagawa, T.; Ogawa, K.; Kurumizawa, T. *Langmuir* **1994**, *10*, 525.
104. Peanasky, J.; Schneider, H. M.; Granick, S.; Kessel, C. R. *Langmuir* **1995**, *11*, 953.
105. Parker, J. L.; Cho, D. L.; Claesson, P. M. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6121.
106. Voronov, A.; Shafranska, O. *Polymer* **2003**, *44*, 277.
107. Teraoka, I. *Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties*. John Wiley & Sons, Inc.: 2002.
108. Yakahama, H. *Modern Theory of Polymer Solutions*. Harper & Row: New York, 1971.
109. des Cloizeaux, J.; Jannink, G. *Les polymères en solution : leur modélisation et leur structure*. Les éditions de physique: Les Ulis, 1987.
110. Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press: Itaca, 1953.
111. De Gennes, P. G. *Macromolecules* **1982**, *15*, 492.
112. De Gennes, P. G. *Comptes Rendus De L'Academie Des Sciences, Série 2* **1985**, *300*, 839.
113. Derjaguin, B. V. *Kolloid-Z* **1934**, *69*, 155.
114. Kamiyama, Y.; Israelachvili, J. *Macromolecules* **1992**, *25*, 5081.
115. Milner, S. T.; Witten, T. A.; Cates, M. E. *Macromolecules* **1988**, *21*, 2610.
116. Skvortsov, A. M.; Pavlushkov, I. V.; Gorbunov, A. A.; Zhulina, Y. B.; Borisov, O. V.; Pryamitsyn, V. A. *Polym. Sci. U.S.S.R.* **1988**, *30*, 1706.
117. Argillier, J. F.; Tirrell, M. *Theor. Chim. Acta* **1992**, *82*, 343.
118. Biesheuvel, P. M. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *275*, 97.
119. Borisov, O. V.; Zhulina, E. B.; Birshtein, T. M. *Macromolecules* **1994**, *27*, 4795.
120. Misra, S.; Varanasi, S.; Varanasi, P. P. *Macromolecules* **1989**, *22*, 4173.
121. Ross, R. S.; Pincus, P. *Macromolecules* **1992**, *25*, 2177.
122. Zhulina, E. B.; Borisov, O. V. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5952.
123. Dautzenberg, H.; Jaeger, W.; Kotz, J.; Philipp, B.; Seidel, C.; Stascherbina, D. *Polyelectrolytes: Formation, Characterization and Application*. Carl Hanser Verlag: Munich, Germany, 1994.

124. Atkins, P. W.; De Paula, J. *Chimie physique*. 2 ed.; De Boeck Université: Bruxelles, 2004.
125. Currie, E. P. K.; Sieval, A. B.; Fler, G. J.; Stuart, M. A. C. *Langmuir* **2000**, *16*, 8324.
126. Israels, R.; Leermakers, F. A. M.; Fler, G. J.; Zhulina, E. B. *Macromolecules* **1994**, *27*, 3249.
127. Lyatskaya, Y. V.; Leermakers, F. A. M.; Fler, G. J.; Zhulina, E. B.; Birshtein, T. M. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3562.
128. Balastre, M.; Li, F.; Schorr, P.; Yang, J. C.; Mays, J. W.; Tirrell, M. V. *Macromolecules* **2002**, *35*, 9480.
129. Li, F.; Balastre, M.; Schorr, P.; Argillier, J. F.; Yang, J. C.; Mays, J. W.; Tirrell, M. *Langmuir* **2006**, *22*, 4084.
130. Tadmor, R.; Hernandez-Zapata, E.; Chen, N. H.; Pincus, P.; Israelachvili, J. N. *Macromolecules* **2002**, *35*, 2380.
131. Israelachvili, J.; Berman, A. D. In *Handbook of Micro/Nanotribology*. 2nd ed.; Bhushan, B., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1999.
132. Gao, J. P.; Luedtke, W. D.; Gourdon, D.; Ruths, M.; Israelachvili, J. N.; Landman, U. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 3410.
133. Bhushan, B. *Introduction to Tribology*. John Wiley & Sons: New York, 2002.
134. Luengo, G.; Israelachvili, J.; Granick, S. *Wear* **1996**, *200*, 328.
135. Yoshizawa, H.; Chen, Y. L.; Israelachvili, J. *Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97*, 4128.
136. Happel, J.; Brenner, H. *Low Reynolds Number Hydrodynamics*. Prentice Hall: Englewood Cliffs, 1965.
137. Gee, M. L.; Mcguiggan, P. M.; Israelachvili, J. N.; Homola, A. M. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 1895.
138. Klein, J.; Kumacheva, E.; Perahia, D.; Mahalu, D.; Warburg, S. *Faraday Discuss.* **1994**, 173.
139. Joanny, J. F. *Langmuir* **1992**, *8*, 989.
140. Witten, T. A.; Leibler, L.; Pincus, P. A. *Macromolecules* **1990**, *23*, 824.
141. Klein, J. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1996**, *26*, 581.

142. Czeslik, C.; Jackler, G.; Steitz, R.; von Grunberg, H. H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13395.
143. Pyshkina, O.; Sergeyev, V.; Zezin, A.; Kabanov, V.; Gage, D.; Stuart, M. C. *Langmuir* **2003**, *19*, 2000.
144. Wang, J.; Somasundaran, P. *Colloids Surf., A* **2006**, *273*, 63.
145. Zimmermann, R.; Norde, W.; Stuart, M. A. C.; Werner, C. *Langmuir* **2005**, *21*, 5108.
146. Hollmann, O.; Czeslik, C. *Langmuir* **2006**, *22*, 3300.
147. Huang, H. Q.; Penn, L. S. *Macromolecules* **2005**, *38*, 4837.
148. Ruths, M.; Johannsmann, D.; Rühle, J.; Knoll, W. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3860.
149. Goto, A.; Sato, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2001**, *34*, 402.
150. Ruths, M.; Sukhishvili, S. A.; Granick, S. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6202.
151. Kurihara, K.; Kunitake, T.; Higashi, N.; Niwa, M. *Langmuir* **1992**, *8*, 2087.

CHAPITRE 2

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

2.1 L'appareil de mesure de forces de surface (SFA)

2.1.1 Introduction : principe et considérations générales

L'appareil de mesure de forces de surfaces (*Surface Forces Apparatus*) est un instrument de recherche dédié aux mesures de forces statiques et dynamiques s'exerçant entre deux surfaces. Cet appareil a été développé dans les années 1970 par D. Tabor, R.H.S. Winterton et J.N. Israelachvili.¹⁻³ Cet appareil permet de mesurer les forces normales F_N et latérales F_S entre deux surfaces supportant un système (molécules, polymères) dans un milieu donné (liquide ou gazeux) en fonction de la distance absolue D qui les sépare. Cet appareil permet également de déterminer simultanément l'indice de réfraction entre les deux surfaces.

2.1.2 Préparation des surfaces

Le mica est le substrat communément choisi pour réaliser des expériences *SFA*. Le mica de classe muscovite est en effet un matériau transparent et malléable qui, après clivage, permet d'obtenir des feuillets transparents et lisses à l'échelle moléculaire de quelques micromètres d'épaisseur. Le clivage s'effectue sous un cabinet à flux laminaire prévenant la contamination des surfaces de mica. Le clivage est initié en insérant une aiguille propre dans un bord d'une feuille de mica épaisse. Le feuillet est délicatement séparé de la feuille de mica initiale, ce qui constitue l'opération dite de

clivage. Les clivages successifs permettent d'obtenir des feuillets ayant des épaisseurs de l'ordre de 1 à 3 μm . Examinés à la lumière blanche, les feuillets ayant atteint une telle épaisseur présentent des couleurs d'interférence. Les plages de couleur homogène, désignant une épaisseur constante, sont découpées à l'aide d'un fil de platine chauffé à blanc. Le bout de mica découpé est ensuite déposé sur une grande plaque propre de mica sur laquelle il adhère par des interactions de type van der Waals. La face déposée sur la plaque de mica se retrouve donc à l'abri de l'air ambiant et des contaminants. La face exposée à l'air libre est argentée à l'aide d'un évaporateur à métaux opérant à une pression de l'ordre de 1.10^{-6} Torr. Le dépôt d'argent est effectué à une vitesse de 0,3 nm/s pour atteindre une épaisseur totale de 50 à 55 nm. Après le dépôt d'argent, les plaques de mica sont entreposées dans un dessiccateur sous vide pour éviter l'oxydation de la couche d'argent.

Au début de chaque expérience, la face de mica argentée est collée sur un disque de silice de 1 cm de diamètre et présentant un rayon de courbure de 1 cm. Dans notre cas, cette étape a été effectuée à l'aide d'un adhésif optique liquide et transparent qui se fige suite à une exposition sous lampe ultra-violette. Une goutte (environ 20 μL) de cet adhésif est déposée sur le disque, la colle est laissée relaxée quelques minutes avant d'inspecter son uniformité et la non-présence de bulles d'air. Le bout de mica est ensuite déposé face argentée sur le disque de silice. L'ensemble est disposé sur une plaque chauffante avec exposition à une lampe UV sous un cabinet à flux laminaire pendant quelques heures, assurant l'obtention d'un collage ferme. Après refroidissement, les disques sont montés en configuration de cylindres croisés dans la boîte *SFA* (Figure 2.1).

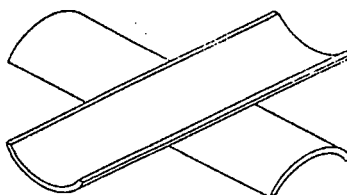


Figure 2.1 : Configuration de cylindres croisés.

2.1.3 Déplacement des surfaces

Une représentation schématique de l'appareil de mesure de forces de surface est présentée à la figure 2.2.

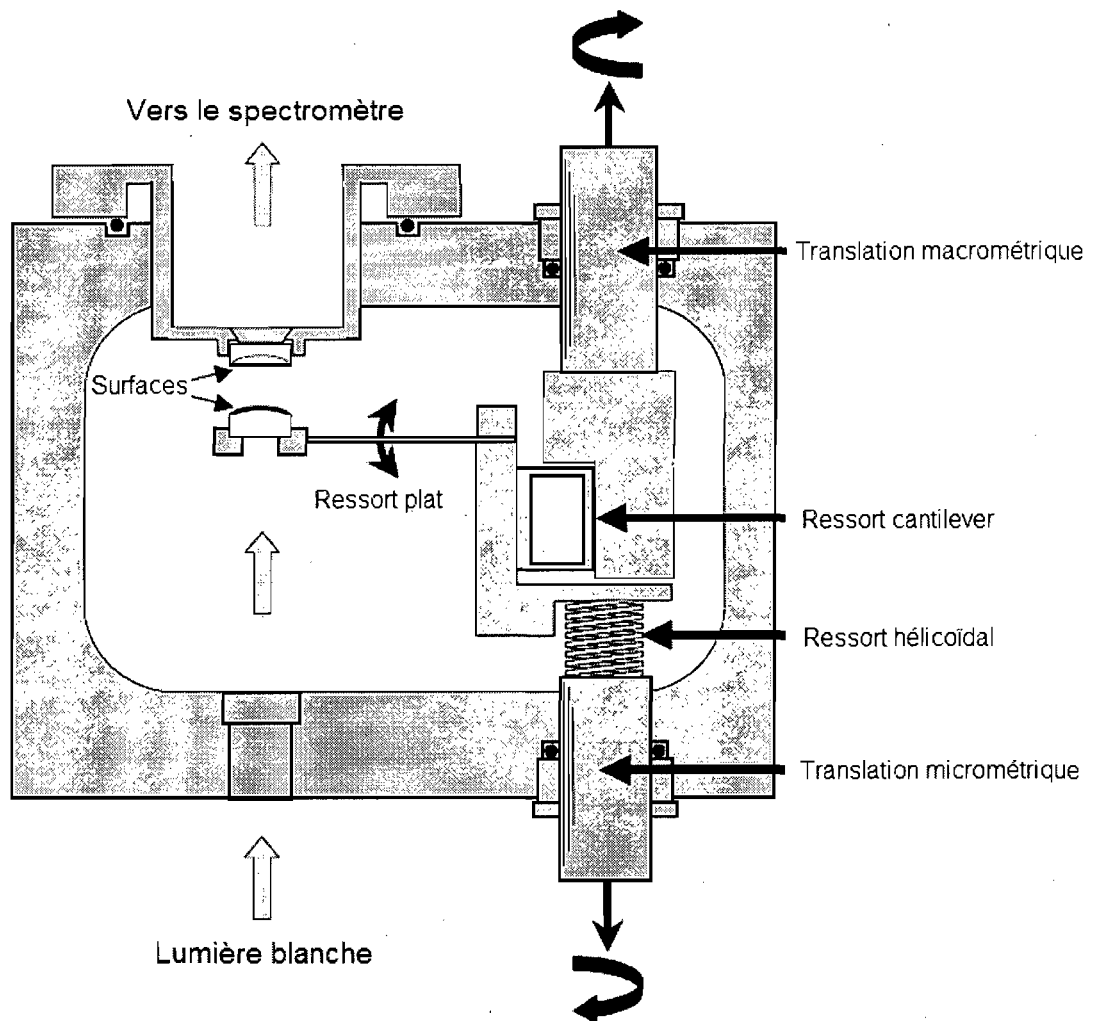


Figure 2.2 : Représentation schématique de l'appareil de mesure de forces de surface.⁴

L'un des deux disques est fixé sur le support du haut ; sa position est inchangée durant toute l'expérience. L'autre, solidaire d'un ressort plat de constante de raideur k , est fixé à l'extrémité d'un système différentiel à ressort. Ce dernier se compose de ressorts montés en série : un ressort de faible constante de raideur (ressort hélicoïdal) et un ressort de constante de raideur plus importante (ressort cantilever). Lors de la mise en rotation de la vis micrométrique inférieure par un moteur, muni d'un encodeur

optique, la vis appuie sur le ressort hélicoïdal. Grâce à ce système de ressort différentiel, un déplacement de la vis de 1 μm permet de générer un déplacement moindre à la base du ressort à flexion, de l'ordre de 1 nm, et permet donc de déplacer le disque à l'échelle du nanomètre avec une très bonne précision. L'autre vis micrométrique, située en haut de l'appareil, agit directement sur la position du ressort à flexion et permet de réaliser des déplacements macroscopiques.

2.1.4 Principe de la mesure de distance de séparation

La distance et l'indice de réfraction du milieu séparant les surfaces sont déterminés grâce à une technique d'interférométrie à multiple faisceaux (« *Multiple Beam Interferometry* »).⁵ Le système est schématiquement représenté à la figure 2.3. Lorsqu'on envoie une lumière blanche perpendiculairement aux deux surfaces de mica argentées, elle subit de multiples réflexions entre les surfaces. Seules certaines longueurs d'onde réfléchies vont interférer de manière constructive et seront transmises. La lumière transmise est envoyée vers un spectromètre qui va séparer la lumière en ses différentes longueurs d'onde, λ_n ($n = 1, 2, 3$), qui apparaissent sous la forme de franges d'interférence d'ordre chromatique égal (*FECO*).

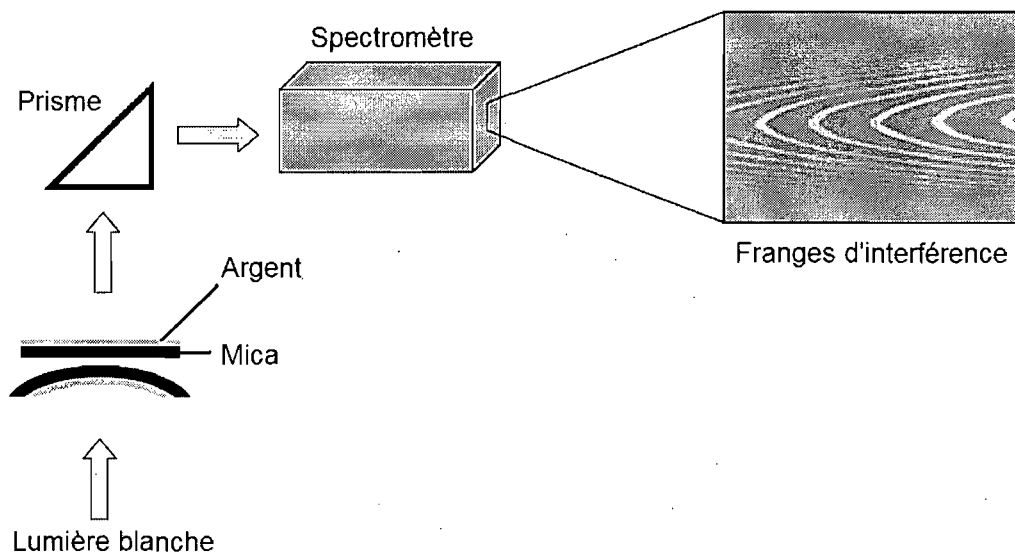


Figure 2.3 : Interféromètre formé par deux surfaces de mica argentées.

La forme des franges d'interférence est directement reliée à la géométrie des surfaces. Comme l'illustre la figure 2.4, les franges *FECO* apparaissent aplaties lorsque les surfaces de mica sont au contact, dû à une déformation élastique des surfaces au contact physique. Elles apparaissent arrondies lorsque celles-ci sont séparées d'une distance D . Pour les expériences *SFA* présentées dans cette thèse, la figure d'interférence de référence ($D = 0$) est celle obtenue lors du contact entre les surfaces de mica dans l'air au contact adhésif ($F_N = 0$). Lorsque les surfaces sont séparées d'une distance D , chaque frange λ_n est décalée vers de plus grandes longueurs d'onde d'une valeur $\Delta\lambda_n$ par rapport à sa position au contact. On distingue ainsi λ_n^0 et λ_{n-1}^0 correspondant aux longueurs d'onde des franges *FECO* paires et impaires quand les surfaces sont en contact et λ_n^D et λ_{n-1}^D correspondant aux longueurs d'onde des franges *FECO* paires et impaires quand les surfaces sont séparées d'une distance D .

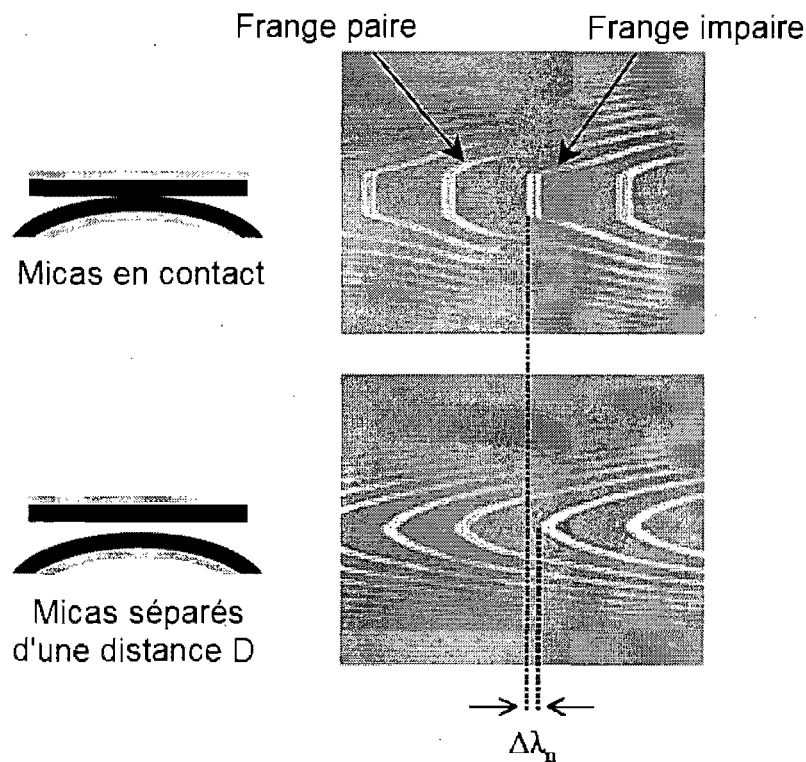


Figure 2.4 : Principe de la mesure de distance. La forme des franges *FECO* diffère lorsque les surfaces de mica sont au contact (franges aplaties) ou séparées d'une distance D (franges arrondies). Le déplacement des franges d'interférence ($\Delta\lambda_n$) permet de déterminer D .

Pour deux surfaces de mica de même épaisseur, le déplacement de ces franges permet de déterminer la distance D séparant les surfaces :⁵

$$\tan\left(\frac{2\pi\mu D}{\lambda_n^D}\right) = \frac{2\bar{\mu} \sin\left[\frac{1-\lambda_n^0/\lambda_n^D}{1-\lambda_n^0/\lambda_{n-1}^0}\pi\right]}{\left(1+\bar{\mu}^2\right) \cos\left[\frac{1-\lambda_n^0/\lambda_n^D}{1-\lambda_n^0/\lambda_{n-1}^0}\pi\right] \pm (\bar{\mu}^2-1)} \quad (2.1)$$

où le signe « + » fait référence aux franges impaires (d'ordre n) et le signe « - » aux franges paires (d'ordre $n-1$). Avec $\bar{\mu} = \mu_{mica} / \mu$, où μ_{mica} est l'indice de réfraction du mica à la longueur d'onde λ_n^D et μ est l'indice de réfraction du milieu entre les surfaces de mica à λ_n^D .

2.1.5 Principe de la mesure de force

Si aucune force d'interaction ne s'exerce entre les surfaces (cas pour de grandes distances de séparation), le déplacement de l'extrémité du ressort plat, sur laquelle repose la surface inférieure, correspond à celui imposé par la vis micrométrique inférieure (Figure 2.5). Basée sur cette observation, une opération de calibration est réalisée en début d'expérience pour relier le déplacement imposé par la vis micrométrique (nombre de tours comptabilisé par un encodeur optique) au déplacement réel des surfaces, en l'absence d'interaction. Lorsque des forces apparaissent entre les deux surfaces (attraction ou répulsion), le ressort à flexion se déforme (Figure 2.5).

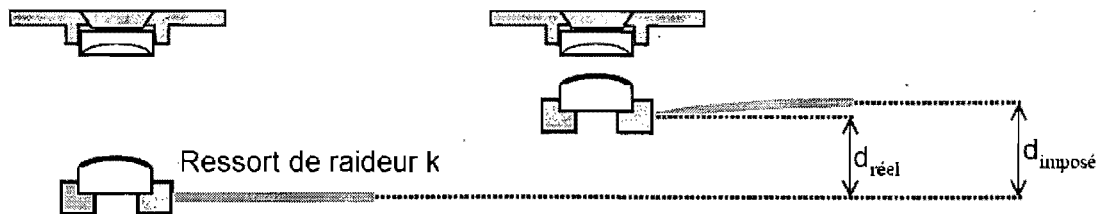


Figure 2.5 : Principe de la mesure de force. En l'absence de force d'interaction entre les surfaces, $d_{réel} = d_{imposée}$. En présence d'une force d'interaction entre les surfaces (répulsive dans cette illustration), $d_{réel}$ diffère de $d_{imposée}$.

La connaissance simultanée du déplacement imposée par la vis micrométrique $d_{imposée}$ (donné par l'encodeur optique) et du déplacement réel entre les surfaces $d_{réel}$ (donné par l'interféromètre) permet de connaître la déflexion du ressort et donc la force s'exerçant entre les surfaces, via la formule générale :

$$\Delta F(D) = k \left(\Delta d_{imposée} - \Delta d_{réel} \right) \quad (2.2)$$

avec k , correspondant à la constante de raideur du ressort plat supportant la surface inférieure (Figures 2.2 et 2.5). La précision sur la mesure de force F dépend de la constante de raideur du ressort plat. La résolution en force, d'interaction pour les mesures présentées dans cette thèse est de l'ordre de 1.10^{-6} N (utilisation d'un ressort plat de constante de raideur 440 mN/m).

Les profils de forces (représentation graphique de la force d'interaction entre deux surfaces F en fonction de la distance de séparation D) sont généralement représentés sous la forme $F(D)/R$ en fonction de D où R correspond au rayon de courbure moyen des surfaces de mica. Cette normalisation permet de faire abstraction de la géométrie locale. Le rayon de courbure moyen R est déterminé grâce à la forme des franges d'ordre chromatique égal (*Fringes of Equal Chromatic Order*).

L'approximation de Derjaguin relie la quantité F/R à l'énergie libre d'interaction par unité de surface entre deux surfaces planes $E(D)$:⁶

$$\frac{F(D)}{R} = 2\pi E(D) \quad (2.3)$$

en respectant la condition $D \ll R$. Cette condition est généralement respectée lors des expériences *SFA*, puisque D est de l'ordre de 1.10^{-6} à 1.10^{-9} m et R de l'ordre de 1.10^{-2} m.

2.1.6 Mesure de friction

Le SFA peut être utilisé pour réaliser des mesures de forces de frottement. Différents dispositifs permettent ce type de mesure.⁷⁻⁹ Dans notre étude, l'appareillage utilisé est celui développé par J. Israelachivili et P. Mc Guiggan (Figure 2.6).⁸

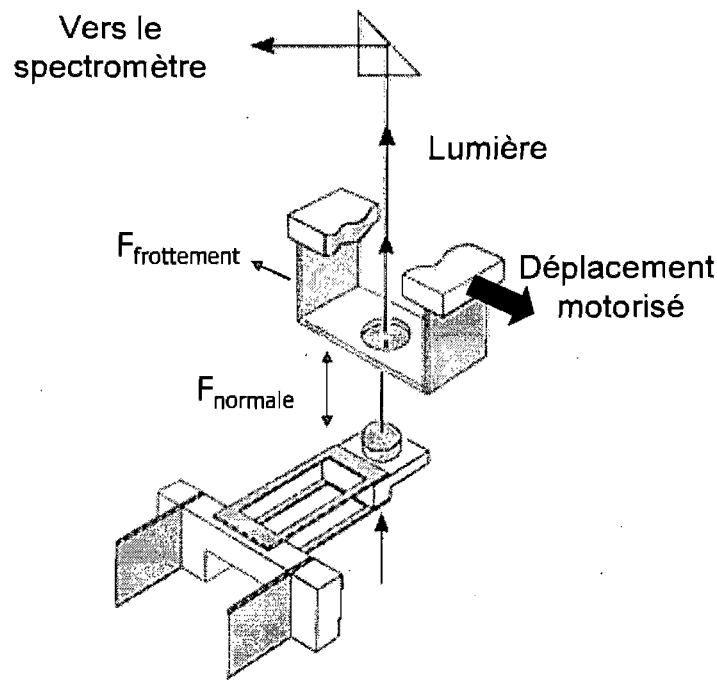


Figure 2.6 : Principe de la mesure de force de frottement.

Le frottement est généré en déplaçant horizontalement le dispositif supérieur à l'aide d'un moteur. La surface supérieure est montée sur un système de ressorts plats verticaux dont la déflexion latérale, occasionnée par la résistance au frottement, est mesurée à l'aide de jauges de contraintes montés sur ces ressorts.⁸ La distance entre les surfaces est ajustée à l'aide du mécanisme décrit au paragraphe 2.1.3. La force normale peut être mesurée simultanément avec la force de frottement. Les jauges employées pour les mesures de forces de frottement ont permis une résolution en force de l'ordre de 1.10^{-6} N.

2.2 Le dépôt Langmuir-Schaefer (LS)

Une balance de Langmuir se compose d'un bain en polytétrafluoroéthylène (PTFE) thermostaté contenant une sous-phase (généralement de l'eau), d'une ou de deux barrières mobiles et d'une balance de type Wilhelmy servant à mesurer la pression de surface (Figure 2.7). Cet appareil permet de créer des monocouches de densité surfacique contrôlée. Les molécules amphiphiliques sont orientées à l'interface air/eau avec la partie polaire dans la sous-phase aqueuse et la partie non-polaire en direction de l'air (Figure 2.8). Une barrière est utilisée pour comprimer le film à l'interface eau/air et pour contrôler sa densité surfacique.¹⁰

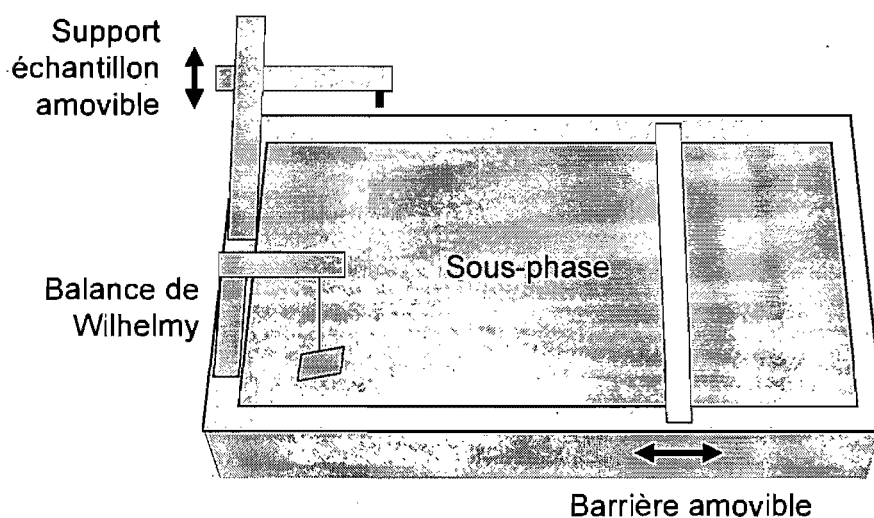


Figure 2.7 : Représentation schématique d'une balance de Langmuir.

La surface des liquides (par exemple, l'eau) présente toujours un excès d'énergie libre, dû à une différence d'environnement entre les molécules en surface et celles dans le liquide. La tension de surface d'une interface plane est définie par la dérivée partielle $\gamma = (\partial G / \partial S)_{T,P}$, à température T et pression P constantes, avec G correspondant à l'énergie libre de Gibbs et S à l'aire de surface. La propriété la plus couramment mesurée d'une monocouche insoluble à une interface est sa pression de surface, notée π . Pour une surface plane, à l'équilibre, $\pi = \gamma_0 - \gamma$ où γ_0 correspond à la

tension de surface de l'eau en absence de monocouche et γ , sa valeur avec la monocouche. Le comportement caractéristique d'une monocouche insoluble est généralement exprimé sous la forme d'une courbe représentant la pression de surface en fonction de l'aire occupée par les molécules amphiphiles à la surface du liquide appelé isotherme de Langmuir. L'aire occupée par chacune des molécules amphiphiles peut être calculée en divisant le nombre total des molécules à l'interface liquide/air par l'aire totale qu'elles occupent.

Deux techniques permettent de transférer le film organisé à l'interface eau-air sur des substrats solides : la technique Langmuir-Blodgett (*LB*) et la technique Langmuir-Schaefer (*LS*). Le dépôt *LB* consiste à transférer une monocouche sur un substrat perpendiculairement à la surface de l'eau (Figure 2.8). Dans le cas d'un substrat hydrophile, le transfert est réalisé quand le substrat, initialement immergé dans la sous-phase, est remonté de la sous-phase couverte par la monocouche. Dans le cas d'un substrat hydrophobe, le transfert est réalisé en plongeant le substrat dans la sous-phase recouverte par la monocouche.

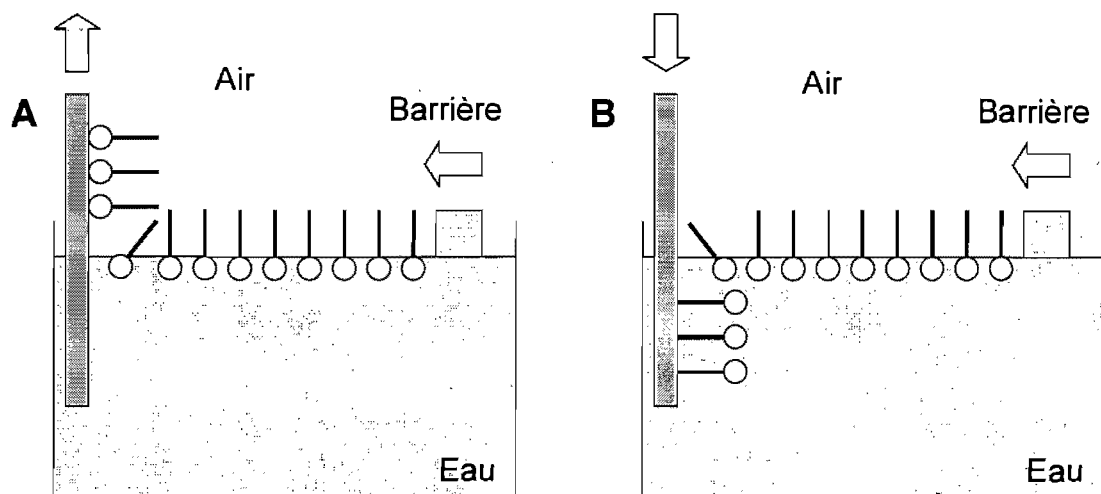


Figure 2.8 : Représentation schématique d'un transfert Langmuir-Blodgett : transfert d'une monocouche de tensio-actifs sur (A) un substrat hydrophile et (B) hydrophobe.

Le dépôt *LS* consiste, quant à lui, à transférer une monocouche sur un substrat parallèlement à la surface de l'eau (Figure 2.9). Dans le cas classique d'une monocouche amphiphile recouvrant une sous-phase aqueuse, le substrat doit impérativement être hydrophobe. Le substrat hydrophobe est amené délicatement avec une parfaite horizontalité au contact de l'interface air/eau, puis est remonté.

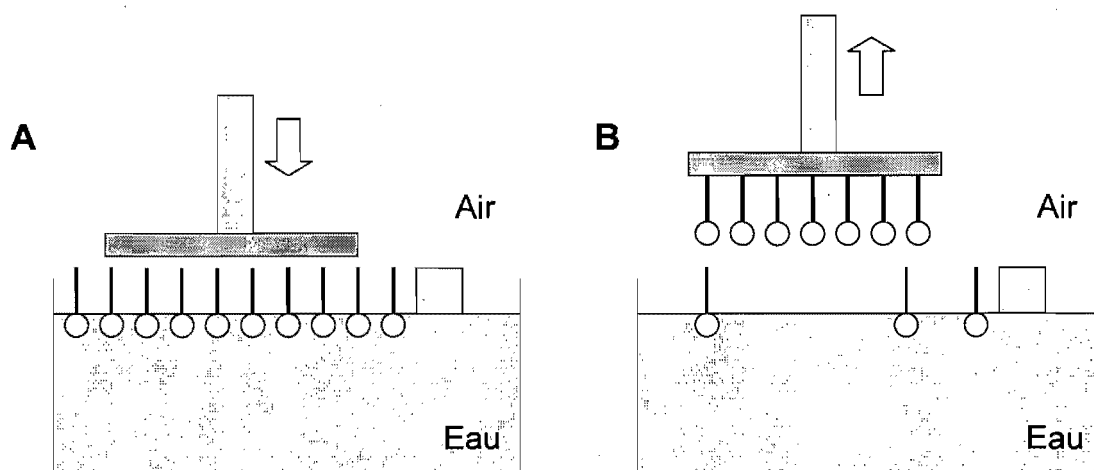


Figure 2.9 : Représentation schématique d'un transfert Langmuir-Schaefer : transfert d'une monocouche de tensio-actifs sur un substrat hydrophobe. (A) Le substrat est amené au contact de l'interface air/eau, puis (B) est remonté.

2.3 La spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par un rayons X (*X-Ray Photoelectron Spectrometry, XPS*) est une technique d'analyse spectroscopique permettant d'estimer la composition et l'état électronique d'éléments présents à la surface d'un matériau. L'*XPS* est également connue sous le sigle *ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)*.¹¹

L'irradiation X d'un matériau sous ultra-vide ($\approx 1.10^{-9}$ Torr) provoque l'émission d'électrons des orbitales du cœur d'éléments présents à sa surface et ceux jusqu'à une profondeur de 10 nm (Figure 2.10). La mesure simultanée de l'énergie

cinétique et du nombre de ces électrons permet d'obtenir le spectre *XPS* (intensité en fonction de l'énergie mesurée). A partir de l'énergie cinétique, l'énergie de liaison de ces électrons peut être calculée. L'énergie de liaison reflète l'état d'oxydation particulier dans lequel se trouve l'élément analysé. Le nombre d'électrons reflète, quant à lui, la proportion de cet élément sur la surface.

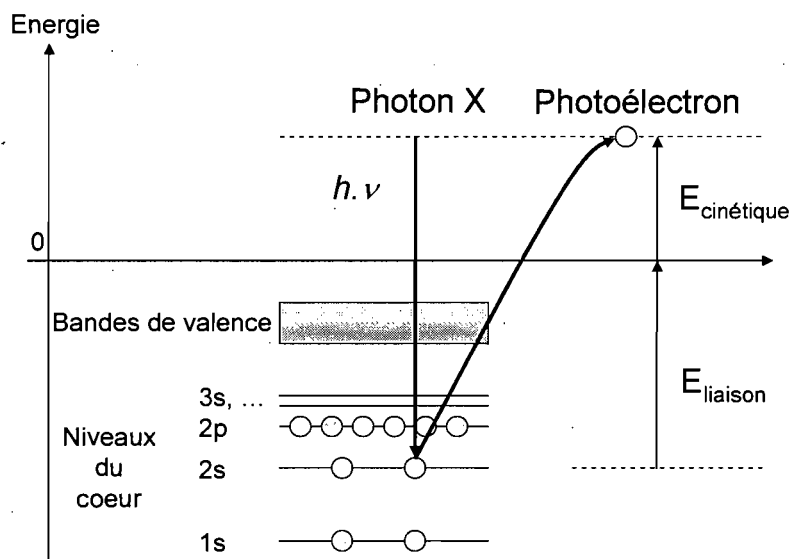


Figure 2.10 : Principe de l'émission d'un photoélectron suite à l'irradiation X d'un électron d'orbitale 2s.

La source de rayonnement X utilisée est une source Al $K\alpha$ munie d'un monochromateur ($h\nu = 1486.6$ eV). Puisque l'énergie du faisceau incident de rayons X est connue ($E_{RX} = h\nu$), il est possible de déterminer l'énergie de liaison de chaque électron émis en appliquant la simple équation de conservation de l'énergie :

$$E_{\text{liaison}} = h\nu - E_{\text{cinétique}} \quad (2.4)$$

Un spectre typique d'*XPS* (survol à balayage large) est un graphique portant le nombre d'électrons détectés en fonction de l'énergie de liaison. Chaque élément produit un jeu de pics à des énergies de liaison caractéristiques qui identifient directement chaque élément présent à la surface du matériau analysé. Ces pics caractéristiques correspondent à la configuration électronique des électrons (*1s*, *2s*, *2p*, *3s*, etc ...) pour un atome donné. Pour générer des valeurs exprimées en pourcentage atomique, chaque

signal *XPS* brut doit être corrigé en divisant l'intensité de son signal (nombre d'électrons détectés) par un facteur de sensibilité relative dépendant de l'élément analysé et normalisé sur l'ensemble des éléments détectés.¹²

Une analyse plus fine d'un élément peut être réalisée en balayant un pic particulier d'un atome donné (spectre de haute résolution). La déconvolution (ou décomposition) d'un pic en plusieurs composantes permet de déterminer les différents environnements chimiques de cet élément. Chaque composante d'un pic est caractérisée par une position (énergie de liaison), une largeur et une intensité. Cette étape de déconvolution impose d'émettre des hypothèses sur les caractéristiques des composantes (nombre, position, largeur) et doit être menée de façon critique en examinant la validité physique de ces hypothèses.

L'analyse *XPS* a été réalisée à l'aide d'une source Al K α monochromatique ($h\nu = 1486,6$ eV) avec une puissance de 15 kV x 15 mA et avec un angle d'incidence de 70°. La pression à l'intérieur de la chambre d'analyse a été maintenue à $P = 5.10^{-9}$ Torr. L'analyse a été effectuée sur des échantillons de mica (2 x 2 cm) sur une aire de 700 x 300 μm pour une profondeur de l'ordre de 0,5 μm . La référence utilisée pour l'ensemble des spectres est le pic C 1s à 285,0 eV. Pour chaque surface, un spectre de survol a été effectué pour identifier les différentes espèces présentes et un spectre de haute résolution des pics Al 2p a été réalisé pour déterminer les environnements chimiques des atomes d'aluminium.

2.4 La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)

La spectrométrie *SIMS* consiste à faire interagir un faisceau d'ions primaires, d'énergie incidente de quelques keV, avec le matériau cible à analyser. Une série de collisions se produit alors dans le matériau au cours de laquelle les ions primaires cèdent toute leur énergie aux éléments constituant la cible. Une partie d'entre eux sont éjectés de la surface sous forme d'ions ou d'espèces neutres. 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. Des spectres d'intensité $I = f(m/z)$ peuvent être ainsi réalisés permettant de quantifier la composition élémentaire ou isotopique de la surface de l'échantillon.¹¹

Les analyses *TOF-SIMS* ont été effectuées sous un vide maintenu à 5.10^{-9} Torr. Le spectre de masse a été généré en bombardant les surfaces à incidence normale avec une source d'ion primaire de gallium monoisotopique ($^{69}\text{Ga}^+$). Le bombardement a été effectué à 1,02 pA avec une dose d'ions primaires inférieure à 1.10^{-3} ions/cm² pour maintenir le régime statique. Les ions secondaires ont été détectés par un analyseur de temps de vol et un détecteur multicanaux. Les mesures ont été effectuées sur des échantillons de mica (2 x 2 cm) sur une aire de 40 x 40 μm sur une profondeur de l'ordre de 0,5 μm . Des spectres identifiant les ions secondaires positifs et négatifs sur une plage de 5 à 800 unités de masse ont été réalisés.

2.5 La microscopie à force atomique (AFM)

Ce type de microscopie repose sur la mesure de forces d'interaction s'exerçant entre une pointe et la surface d'un échantillon. La pointe est associée à un levier, de constante de raideur fixe, dont l'amplitude de déplacement vertical est enregistrée au cours du balayage de la surface à l'aide d'un faisceau laser centré sur l'extrémité de la pointe. Le principe consiste à amener la pointe soit au contact ou proche contact de la surface à étudier et à lui faire effectuer un balayage ligne par ligne pour couvrir l'ensemble de la surface. La déflexion du cantilever provoquée par la présence d'irrégularités de topographie entraîne l'intervention d'une boucle de rétrocontrôle qui va maintenir la distance, et donc la force d'interaction, constante entre la pointe et l'échantillon. Cette technique de microscopie peut être effectuée dans un milieu aqueux ou à atmosphère libre.¹³

L'*AFM* peut fonctionner en mode contact et en mode contact intermittent. Dans la mode contact, la pointe reste en contact permanent avec la surface pendant le balayage. Ce mode permet d'obtenir des images de haute résolution sur des objets peu rugueux. Dans le mode contact intermittent, la pointe oscille verticalement à une distance de quelques angströms de la surface. Ce mode est recommandé pour les surfaces revêtant un matériau souple et fragile. En mode contact intermittent, trois types d'images peuvent être collectés simultanément durant le balayage : les images topographiques (ou images isoforce), les images de déflexion (correspondant à la dérivée des mouvements de réajustement de la position relative entre la pointe et l'échantillon) faisant ressortir les détails de la surface et enfin les images de déphasage entre le mouvement oscillant imposé et le mouvement réel qui met en avant des zones de propriétés de surface différentes (adhésion, élasticité).

Les images topographiques permettent de déterminer la rugosité de surface avec une résolution en Z de l'ordre de l'angström. La rugosité (« *Root Mean Square* » ou *RMS*) est définie comme étant la déviation standard des valeurs en Z mesurées par rapport à un plan moyen de côte Z_0 :

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Z_i - Z_0)^2} \quad (2.5)$$

où N est le nombre de pixels de l'image.

Dans notre étude, les mesures ont été effectuées dans l'air en mode contact intermittent à l'aide de cantilever supportant une pointe en silice recouverte d'aluminium.

2.6 Références

1. Tabor, D.; Winterton, R. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1969**, *312*, 435.
2. Israelachvili, J.; Tabor, D. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1972**, *331*, 19.
3. Israelachvili, J. N.; Adams, G. E. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1978**, *74*, 975.
4. Israelachvili, J.; Pashley, R. *Nature* **1982**, *300*, 341.
5. Israelachvili, J. N. *J. Colloid Interface Sci.* **1973**, *44*, 259.
6. Derjaguin, B. V. *Kolloid-Z* **1934**, *69*, 155.
7. Homola, A. M.; Israelachvili, J. N.; Gee, M. L.; Mcguiggan, P. M. *J. Trib. Trans. ASME* **1989**, *111*, 675.
8. Israelachvili, J. N.; Mcguiggan, P. M.; Homola, A. M. *Science* **1988**, *240*, 189.
9. Luengo, G.; Schmitt, F. J.; Hill, R.; Israelachvili, J. *Macromolecules* **1997**, *30*, 2482.
10. Roberts, G. *Langmuir-Blodgett Films*. Plenum Press: New York, 1990.
11. Briggs, D. *Surface Analysis of Polymers by XPS and Static SIMS*. Cambridge University Press: Cambridge, 1998.
12. Briggs, D.; Seah, M. P. *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Wiley & Sons: New York, 1983.
13. Morris, V. J.; Gunning, A. P.; Kirby, A. R. *Atomic Force Microscopy for Biologists* American College Press: London, 1999.

CHAPITRE 3

STABILITY OF SILANOLS AND GRAFTED ALKYLSILANE MONOLAYERS ON PLASMA- ACTIVATED MICA SURFACE*

3.1 Abstract

We investigated the effect of physical and chemical modifications of mica surfaces induced by water-vapor based plasma-treatments on the stability of silanols and grafted alkylsilane monolayers. The plasma-activated substrates were characterized using XPS, TOF-SIMS and contact angle measurements. They revealed a large surface coverage of silanol groups (Si-OH) and a loss of aluminum atoms compared to freshly cleaved mica surfaces. The stability of plasma-induced silanol groups was investigated by contact angle measurements using ethylene glycol as probe liquid. The Si-OH surface coverage decreased rapidly under vacuum or thermal treatment to give rise to hydrophobic dehydrated surfaces. The stability of end-grafted mono-functionalized *n*-alkylsilanes was investigated in different solvents and at different pH using water contact angle measurements. The degrafting of alkylsilanes from the activated mica was promoted in acidic aqueous solutions. This detachment was associated with the hydrolysis of covalent bonds between the alkylsilanes and the mica surface. The monolayer stability was enhanced by increasing the length of alkyl chains that probably act as a hydrophobic protective layer against hydrolysis reactions. Stable alkylsilane

* Publié : Liberelle, B.; Banquy, X.; Giasson, S. *Langmuir* **2008**, *24*, 3280.

monolayers in water with pH greater than 5.5 were obtained on mica surfaces activated at low plasma pressure. We attributed this stability to the loss of surface Al atoms induced by the plasma treatment.

3.2 Introduction

End-grafted alkylsilane monolayers on surfaces are frequently used to alter and control the chemical and physical properties of surfaces. The ordered nature of these monolayers govern surface properties such as wettability, adhesion or patterning.^{1,2} One of the simplest routes of forming ordered alkylsilane monolayers is by immersion of a surface exposing reactive groups in a dilute solution of the organic molecule containing a functional group (i.e., $-\text{COOH}$, alkoxy silane, chlorosilane) under ambient conditions.^{3,4} These monolayers are usually formed on silica, metal-oxide or gold substrates.³⁻⁵ The resulting organic films are known as self-assembled monolayers (SAMs). Few studies of SAMs on mica surfaces have been reported but the monolayers were not stable.⁶⁻⁹ Given that mica is the most reliable substrate for surface forces measurements using Surface Forces Apparatus (SFA),¹⁰ irreversible attachment of stable alkylsilanes to such surfaces is required to create smooth and robust hydrophobic substrates as well as to make reliable force measurements between alkylsilane monolayers. However, compared to silica or metal-oxide surfaces, mica generally presents chemically inert surfaces^{6,8,11-13} making difficult the covalent attachment of functionalized molecules.

Argon/water vapour plasmas are often used to increase the surface reactivity of mica.^{6,12} It is known that argon/water plasmas can induce some structural and compositional changes in the mica crystalline structure.^{12,14,15} Argon plasmas can induce the breakage of surface bonds (Al-O, Si-O) and the ejection of some atoms from the surface (mainly K and Al atoms).^{14,15} Water vapour plasmas are known to lead to the formation of reactive silanol (Si-OH) groups on the mica surface.^{8,16} Several plasma activation conditions have been reported in the literature.^{6,12,15-17} However, correlations

between the activation conditions and the surface properties of mica (reactivity, structure and composition) have not been clearly elucidated. Plasma-induced silanol groups were suspected to be unstable in contact with water.^{8,18} To the best of our knowledge, no studies have reported the stability of surface silanol groups in contact with organic solvents or under vacuum.

The presence of plasma-activated silanol groups on mica makes possible reactions with standard siloxane coupling protocols.^{15,19,20} Initial surface coverage of alkylsilanes on plasma-activated surfaces was found to be similar to that observed for silica.^{6,9,13,17,21} However, recent work has demonstrated that these grafted layers can detach from surface when immersed in water for a long period of time or when subjected to shear.^{6,7,9,18} The detachment of the molecules was associated with the hydrolysis of the siloxane bonds between the molecules and the surface. A recent study has shown that end-grafted layers on plasma-activated mica were detached from surfaces more rapidly in water compared with anhydrous solvent.¹⁸ As degrafting was also observed in strictly anhydrous conditions, it was proposed that the surface composition or the molecular structure of the mica surface could play a role in the covalent siloxane bond breaking.¹⁸ To overcome the instability issue of SAMs on mica substrates, other substrates were proposed for SFA measurements. These include flattened portions of thin silica bubbles²² or gold-coated mica surfaces.²³ However, the complexity of such systems limits their use for SFA experiments.

This study aims to identify the key parameters which control the stability of grafted molecules onto activated mica in order to optimize their use for surface force measurements. The effect of plasma conditions on the chemical composition of mica as well as the effect of environmental conditions on the stability of plasma-induced silanol groups and grafted molecules were determined using X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy (TOF-SIMS) and contact angle measurements. A correlation between the compositional changes induced by the plasma treatment and the stability of various end-grafted alkylsilanes was established.

3.3 Materials and Methods

3.3.1 General

Ruby mica sheets were purchased from S & J Trading Inc. (Glen Oaks, NY, USA). Plasma Prep II from SPI Supplies was used to activate mica surfaces using argon (5.0 grade) and MilliQ quality water. Trimethylchlorosilane 99 % (C₁), chlorodimethyloctylsilane 97 % (C₈), chlorodimethyloctadecylsilane 95 % (C₁₈) and anhydrous ethylene glycol 99.98 % (EG) were purchased from Aldrich. Diiodomethane, toluene, hexane, cyclohexane and ethanol were purchased from VWR International Inc. All solvents and chemicals were distilled under strict anhydrous conditions prior to use. MilliQ quality water was obtained from a Millipore Gradient A 10 purification system (resistance 18.2 MΩ.cm; Total Organic Compounds, TOC = 4 ppb).

3.3.2 Contact Angle Measurements

Contact angle measurements were performed using a FTA200 Dynamic Contact Angle Analyzer (First Ten Angstrom). Equilibrium static contact angle (θ_s) measurements on mica and plasma-activated mica surfaces were carried out in an environmental chamber using anhydrous ethylene glycol or MilliQ quality water as a probe liquid. As EG is highly hygroscopic, it was sampled under a dry argon atmosphere. End-grafted monolayers on mica surfaces were characterized using the static and dynamic contact angles of water. Advancing (θ_a) and receding (θ_r) contact angles were recorded by slowly tilting (1°/s) the surface carrying a drop of MilliQ water. Reported values of θ_a and θ_r correspond to measurements obtained just prior to droplet motion. For each surface, measurements were done at three different locations and repeated on two different surfaces. Data analysis was performed using the FTA32 Video software.

Surface coverage of end-functionalized molecules grafted onto the mica surfaces was evaluated using Cassie-Baxter and related modified equations correlating the surface coverage of small molecules with the measured static contact angle θ_s . For our study, the surface was assumed to be a mixture of organoalkylsilane of surface coverage f_1 and surface Si-OH (silanol) groups of surface coverage f_2 . The relation between θ_s and f_1 is:²⁴

$$[1 + \cos(\theta)]^2 = f_1 [1 + \cos(\theta_1)]^2 + f_2 [1 + \cos(\theta_2)]^2 \quad (3.1)$$

$$f_1 + f_2 = 1$$

where θ_1 is the static water contact angle of a surface when $f_1 = 1$ and θ_2 the static water contact angle of a surface when $f_2 = 1$. In our study, θ_1 was assumed to correspond to the maximum value that we measured for C₁, C₈ and C₁₈ layers grafted onto mica surfaces, i.e. $\theta_1 = 91, 102$ and 103° , respectively. These three values are in agreement with values reported in the literature.²⁵⁻²⁹ θ_2 is the contact angle we measured on both the freshly cleaved and plasma-activated mica surfaces, i.e. 0.

The surface free energy (γ_s), the polar (γ_s^p) and dispersive component (γ_s^d) of mica surfaces were determined using the Lifshitz-van der Waals/Acid-Base approach developed by van Oss et al.:^{30,31}

$$\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d \quad (3.2)$$

$$\gamma_s^p = 2\sqrt{\gamma_s^- \gamma_s^+} \quad (3.3)$$

where γ_s^- and γ_s^+ correspond to the electron-donating and electron-accepting contributions of the polar component of the energy. The work of adhesion W_A between a surface and a liquid can be related to γ_s^d , γ_s^- and γ_s^+ according to the relation developed by Oss et al.:³²

$$W_A = \gamma_L (1 + \cos \theta) = 2 \left(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_L^+} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_L^-} \right) \quad (3.4)$$

where the subscripts S and L refer to solid and liquid, respectively. The values of γ_S^d , γ_S^- and γ_S^+ for the mica surfaces were determined by measuring the contact angle of three different probe liquids. The values of γ_L^d , γ_L^+ and γ_L^- of liquids used in our study (i.e. water, ethylene glycol and diiodomethane) were found in literature^{30,32,33} and reported in Table 3.1.

Table 3.1: Surface tension (total γ_L , dispersive part γ_L^d , polar part γ_L^p , electron-donating part γ_L^- , electron-accepting part γ_L^+) of selected liquids at 25 °C^a

Liquids	γ_L (mN/m)	γ_L^d (mN/m)	γ_L^- (mN/m)	γ_L^+ (mN/m)	γ_L^p (mN/m)
Diiodomethane	50.8	50.8	0	0	0
Water	72.8	21.8	25.5	25.5	51.0
Ethylene Glycol	48.0	29.0	47.0	1.92	19.0

^aAll values from Ref. [30,32,33]

3.3.3 Atomic Force Microscopy (AFM)

AFM imaging was carried out using a Multimode Dimension 3100 AFM and a NanoScope IIIa controller (Digital Instruments) operated in tapping mode. Aluminum coated silicon tips from NanoWorld (ARROW-NCR-20) with a force constant of 42 N/m and a resonance frequency between 270 and 290 kHz were used for all scanned samples. Data analysis was performed using the NanoScope III software (version 5.12r2).

3.3.4 XPS and TOF-SIMS Characterization

XPS analysis of surfaces was performed using a Kratos Ultra (Kratos Analytical, UK) at an incidence angle of 70°. The pressure in the analysis chamber was maintained at 1×10^{-9} Torr. The electron source was an Al monochromator ($h\nu = 1486.6$ eV) with a power of $15 \text{ kV} \times 15 \text{ mA}$. The experimental spectral resolution was 0.5 eV. All spectra were referenced to the hydrocarbon peak C 1s at 285.0 eV. Relative concentrations were determined using reported sensitivity factors.³⁴ Single survey scan spectra (0-1000 eV) were recorded for each sample with a pass energy of 80 eV and steps of 1.0 eV. Spectral peaks were separated using a non linear least means square program (VG Advantage software) and a Shirley background was subtracted. The analysed surface area was $700 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$. Charge neutralization was achieved with an electron flood gun.

TOF-SIMS studies were carried out using a TOF-SIMS IV (ION-TOF GmbH, Munster, Germany). The operating pressure was 1×10^{-9} Torr. The mass spectra were generated by irradiating the surfaces at normal incidence with a 15 keV monoisotopic $^{69}\text{Ga}^+$ primary ion source with a target current of 1.02 pA in order to maintain the static regime (ionic dose lower than 10^{13} ions/cm²). Secondary ions were detected with a reflectron time-of-flight analyser, a multichannel plate and a time-to-digital converter (TDC). Measurements were performed with a typical acquisition time of 100 s with a time resolution of 200 ps. Mass resolution was at least 8200 μma for $^{29}\text{Si}^+$. The scanned surface area was $40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$. Both positive and negative secondary ions were collected over a mass range of 5-800 amu and analyzed.

3.3.5 Surface Preparation

All surface manipulations were performed in a clean laminar airflow cabinet preventing dust deposition on the surfaces. All glassware was carefully cleaned. The cleaning technique consisted in immersing the glassware overnight in a bath of KOH

saturated isopropyl alcohol followed by an intensive rinsing with MilliQ water. The glassware was then dried in a clean oven at 120 °C at atmospheric pressure.

Large sheets (2 x 2 cm) of freshly cleaved mica surfaces were used for surface characterization. The mica surfaces were placed in the plasma chamber and under vacuum. When vacuum pressure reached 0.5 mTorr, argon and water vapors were introduced at partial pressure of 80 mTorr for argon and 220 mTorr or 300 mTorr for water. Plasma activation was performed for 5 min at 40W. After the plasma treatment, the mica surfaces were left in the plasma chamber under vacuum (0.5 mTorr) for 5 min. Then, the surfaces were removed from the chamber and immediately stored under the appropriate environmental conditions for the grafting reactions or the investigation of the stability of the surface silanol groups.

3.3.6 Grafting Procedures

From solution. Three different organosilanes were investigated. These were trimethylchlorosilane C₁, chlorodimethyloctylsilane C₈, and chlorodimethyloctadecylsilane C₁₈. Each alkylsilane was dissolved in anhydrous cyclohexane at 25 °C at a concentration of 0.1 mol/L. The plasma-activated mica surfaces were placed in dry Schlenks and an alkylsilane solution was injected through a 0.2 µm PTFE filter. After a reaction time of 2 h at room temperature, surfaces were taken out of the Schlenks, dried in a laminar airflow cabinet (30 % of Relative Humidity) for 1 min and placed in an oven at 120 °C for 1.5 h. Then, the surfaces were washed by soaking them in freshly distilled toluene for 5 minutes and dried in a laminar airflow cabinet. The surfaces were finally immersed in different solvents for the investigation of the stability of the grafted monolayers.

From vapor deposition. C₁ was grafted using a vapor deposition technique for comparison with self-adsorption from solution. Freshly activated mica surfaces were placed in a desiccator 5 cm above a Petri dish containing 20 µL of C₁. The desiccator was sealed under low vacuum (≈ 500 mTorr). Surfaces were kept during 24 h in contact

with the C₁ vapors at ambient temperature. Afterwards, desiccator was purged from C₁ vapors under vacuum (0.5 mTorr) during 4 h. The surfaces were annealed at 120 °C under atmospheric pressure during 1.5 h, thoroughly washed with freshly distilled toluene for 5 minutes and dried in a laminar airflow cabinet. Then, the surfaces were immersed in different solvents for the investigation of the stability of the grafted monolayers.

3.3.7 Stability of Surface Si-OH Groups and End-grafted Layers

The stability of the plasma induced silanol groups and that of the grafted molecules were investigated under different conditions. Freshly activated mica surfaces were placed in humidity controlled glove-box (15 % of Relative Humidity) under high purity nitrogen atmosphere, stored in sealed desiccators, or stored in dry Schlenks containing anhydrous solvents. Mica surfaces bearing end-grafted layers were introduced in dry Schlenks containing water or anhydrous organic solvents. Prior to each contact angle measurement, the surfaces were dried under vacuum ($P = 0.5$ mTorr) for 10 min.

3.4 Results and discussion

3.4.1 Plasma-modified Mica Surfaces

The crystalline structure of muscovite mica of generic formula $K [Si_3Al] O_{10} Al_2(OH)_2$ is shown in Figure 3.1.³⁵ It is constituted of sheets of octahedral hydroxyl-aluminum lying between two silicon tetrahedral layers. In the silicon tetrahedral layer, one over four silicon atom is substituted by an aluminum atom. This substitution induces a charge imbalance which is compensated by unbound K⁺ ions in the interlayer space between neighboring silicon layers. The most favorable cleavage plane of muscovite mica is located in the potassium layer. Immersed in water, the hydrated

potassium ions can be dissociated from the mica surface, leaving negatively charged aluminum tetrahedra (AlO_2^-) in the first outer layer.³⁶

As previously mentioned, mica surfaces are generally considered as chemically inert,^{6,8,11-13} but changes in chemical composition, physical structure and surface reactivity can be induced using a plasma activation technique. A mixture of argon and water-vapor during plasma activation was used because it is known to produce high quantities of surface Si-OH groups on mica surfaces.^{6,12} As lower argon/water plasma pressures have shown to modify significantly the composition of mica surface,^{8,14} we used two different pressures to investigate this phenomenon. The total pressure was set to 300 and 380 mTorr by adjusting the water-vapor flow rate.

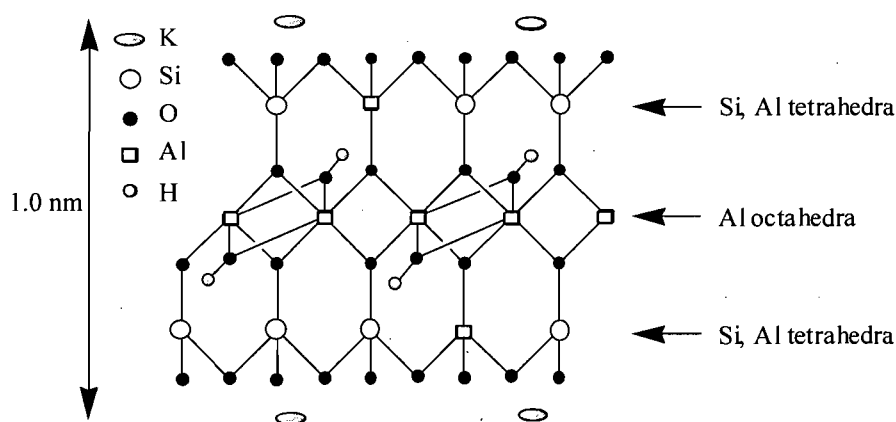


Figure 3.1: Muscovite mica crystalline structure basal plane.

Mica surfaces can be damaged under strong plasma activation conditions (i.e. low plasma pressure) inducing an increase in the surface roughness.^{16,37} AFM measurements performed on freshly cleaved and plasma-activated surfaces did not reveal any defect or significant changes in the surface roughness (images not shown). The surface roughness RMS was 0.09 nm, 0.11 nm and 0.14 nm for freshly cleaved and plasma-activated surfaces at 380 and 300 mTorr respectively ($2 \times 2 \mu\text{m}$ images).

TOF-SIMS and XPS were used to evaluate the compositional changes induced by the plasma treatment. The results of TOF-SIMS analysis, reported in Table 3.2,

correspond to the composition of a surface layer 0.5 nm thick. Therefore, the relative concentrations were evaluated for the outer tetragonal silicon layer together with the first octahedral hydroxyl-aluminum layer. The relative concentration of Al atoms of freshly cleaved mica is about twice that of Si atoms as expected (Table 3.2 and Figure 3.1).

Table 3.2: Effect of the plasma activation pressure on the mica surface chemical modification characterized using TOF-SIMS^a

	Normalized Intensity ($\pm 1\%$)			
	Si (0.5 h)	Al (0.5 h)	Si-OH (0.5 h)	Si-OH (64 h)
Freshly cleaved mica surface	100	208	11	12
Plasma activated mica surface at 380 mTorr	100	187	30	10
Plasma activated mica surface at 300 mTorr	100	174	32	7

^aIntensity normalized to Si atoms intensity. The data were acquired at 1×10^{-9} Torr. Analysed area of $40 \times 40 \mu\text{m}$ and depth thickness of $\approx 0.5 \text{ nm}$.

TOF-SIMS and XPS were used to evaluate the compositional changes induced by the plasma treatment. The results of TOF-SIMS analysis, reported in Table 3.2, correspond to the composition of a surface layer 0.5 nm thick. Therefore, the relative concentrations were evaluated for the outer tetragonal silicon layer together with the first octahedral hydroxyl-aluminum layer. The relative concentration of Al atoms of freshly cleaved mica is about twice that of Si atoms as expected (Table 3.2 and Figure 3.1). Freshly cleaved mica surfaces carry 11 % of Si-OH groups (i.e. about 1 of 10 Si atoms carries one -OH group). The presence of native Si-OH groups on freshly cleaved mica surface could explain the silanation reactions previously reported on nonactivated mica.^{7,11} Plasma treatment induces a loss of Al atoms (ca 20 % and 40 % for surfaces

activated at 380 and 300 mTorr, respectively) and a considerable generation of surface Si-OH groups (Table 3.2). Approximately 1 over 3 Si atoms carries a silanol group on both activated surfaces (380 and 300 mTorr). Surface analysis could not be carried out earlier than 0.5 h after the surfaces were placed in the TOF-SIMS chamber at 1×10^{-9} mTorr. We also report in Table 3.2 the concentration of the surface Si-OH groups after 64 h under the same conditions. No significant change in the concentration of surface Si-OH groups with time was observed for freshly cleaved mica surface. However, a decrease in the Si-OH concentration with time was observed on both activated surfaces (30 % and 10 % after 0.5 h and 64 h, respectively for both surfaces). The Si-OH concentration on plasma-activated mica surfaces (7-10 %) after a long storage time under ultra high vacuum is slightly smaller than that on freshly cleaved mica (12 %). The loss of surface Si-OH is generally associated with the condensation reaction of two neighboring groups leading to a loss of a water molecule and formation of a Si-O-Si (siloxane) bond as already reported for heated (170 °C) silica surfaces.³⁸ Because vacuum favors destabilization of the Si-OH groups on activated mica, the values reported for 0.5 h in Table 3.2 are probably not representative of freshly activated mica surfaces.

XPS results are reported in Figure 3.2 and Table 3.3 and correspond to the composition of a surface layer 1 nm thick. The results clearly show that plasma treatment generated multiple chemical environments of Al atoms which depend on the plasma treatment power (Table 3.3). The Al 2p peak for freshly cleaved mica could be represented by a single symmetrical peak located at 74.7 eV. The Al 2p peak of plasma-activated surfaces was deconvoluted in two symmetrical peaks (74.7 and 76.5 eV) and three peaks (74.7, 76.5 and 78.8 eV) for plasma activation achieved at 380 and 300 mTorr respectively. The Al 2p peaks located at 74.7 and 76.5 eV have already been observed and were attributed to Al-O bonds^{14,39} and Al₂O₃ bonds,^{40,41} respectively. To the best of our knowledge, no chemical bond involving Al is reported in literature for the binding energy located at 78.8 eV. Based on our results, it is not possible to identify this peak at 78.8 eV. A large amount of Al₂O₃ is observed on mica activated at 300 mTorr (2.8 %) compared to mica activated at 380 mTorr (0.7 %) and freshly cleaved mica (0 %). The Al₂O₃ species are most probably located in the octahedral Al

plane where aluminum hydroxides can be recombined into Al-O-Al bonds as a result of the dehydration of the Al-O(H)-Al-O(H) ring as shown in Figure 3.3. Such dehydration has already been observed for muscovite mica surfaces at high temperatures (700 to 1000 °C)^{42,43} and is known to be favored for mica with a deficiency in K atoms on its outer layer.⁴⁴ The dehydration is promoted for surfaces activated at 300 mTorr compared to 380 mTorr.

Table 3.3: Effect of the plasma activation conditions on the chemical environment of surface Al atoms characterized using XPS^a

	Relative Atomic Concentration ($\pm 0.1\%$)		
	Mean value of Al 2p peak position (eV)		
	74.7	76.5	78.8
Attribution	Al-O	Al ₂ O ₃	-
Freshly cleaved mica surface	7.4	-	-
Plasma activated mica surface at 380 mTorr	6.3	0.7	-
Plasma activated mica surface at 300 mTorr	5.5	2.8	1.0

^aIntensity normalized to Si atoms intensity. The data were acquired at 1×10^{-9} Torr. Analysed area of $40 \times 40 \mu\text{m}$ and depth thickness of $\approx 1 \text{ nm}$.

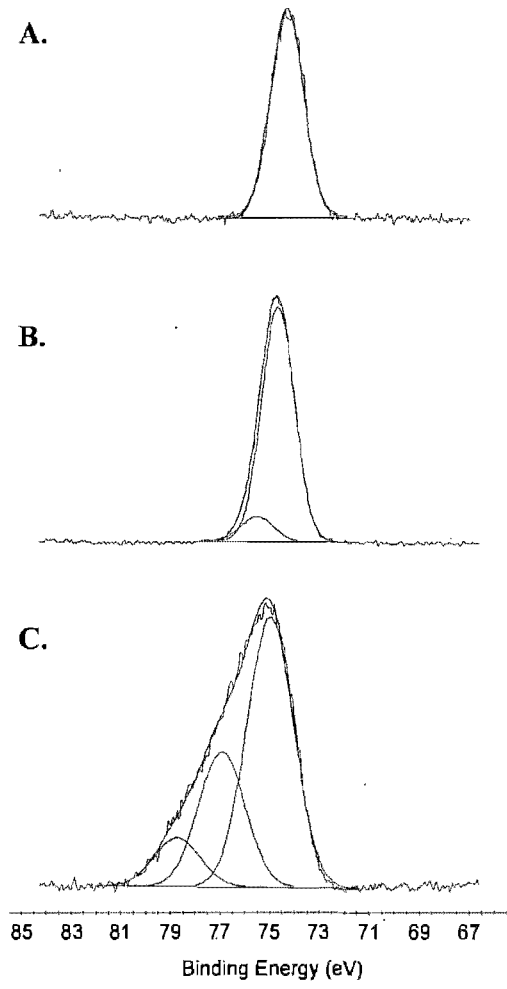


Figure 3.2: High resolution Al 2*p* XPS spectra acquired on (A) freshly cleaved mica surface, mica surface plasma-activated at (B) 380 mTorr and (C) 300 mTorr.

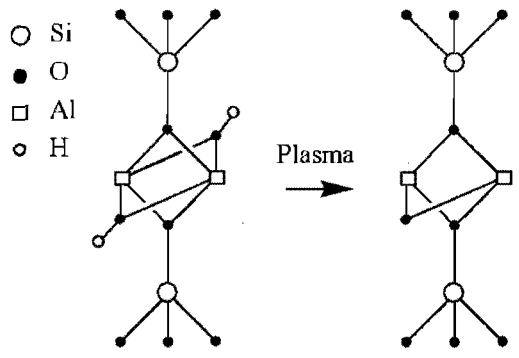


Figure 3.3: Dehydration of octahedral Al atoms.

3.4.2 Stability of Plasma-induced Surface Si-OH Groups

The instability of surface Si-OH groups can limit silanation reactions as the surface hydroxyl functions are required for the covalent bond with the alkylsilane molecules. The stability of surface Si-OH groups was investigated under experimental conditions used for surface silanation reactions occurring in solvent or in vapor phase. These conditions are pressure ranging from 1×10^5 to 1×10^{-1} mTorr, heat and anhydrous solvent.

A. Heat Stability

The variation of surface Si-OH groups on mica activated at 300 mTorr and on freshly cleaved mica as a function of storage time at 120 °C under atmospheric pressure was monitored using contact angle measurements with three different probe liquids, i.e. ethylene glycol (EG), water and diiodomethane (Table 3.4). As reference framework, the static contact angles were measured immediately after cleaving or plasma activating the mica surfaces at room temperature.

Table 3.4: Static contact angle of selected liquids on freshly cleaved, activated and heated activated mica surfaces (at 120 °C for 24h). Contact angle measurements were done at room temperature.

Liquids	Contact angle, θ_s (°)			
	Freshly cleaved mica	Mica activated at 300 / 380 mTorr	Heated mica activated at 300 mTorr	Heated mica activated at 380 mTorr
Diiodomethane	36 ± 1	35 ± 1	35 ± 1	35 ± 1
Water	0	0	72 ± 2	37 ± 2
Ethylene Glycol	28 ± 1	0	55 ± 2	36 ± 2

Diiodomethane, an apolar liquid ($\gamma_L^p = 0$ mN/m), partially wetted freshly cleaved and freshly activated mica surfaces ($\theta_{s \text{ diiodomethane}} = 35 \pm 1^\circ$) while water completely spread ($\theta_{s \text{ water}} \approx 0$) on both surfaces. With ethylene glycol as the probe liquid, a significant difference in contact angle was observed between freshly cleaved ($\theta_{s \text{ EG}} = 28 \pm 1^\circ$) and plasma-activated surfaces ($\theta_{s \text{ EG}} = 0$). Indeed, EG, a small molecule with two OH groups, exhibits a high surface affinity with surface Si-OH groups via OH bonding.

The concentration of surface Si-OH groups is correlated with the surface polarity. Using the contact angle values for three different probe liquids and the equations 2, 3 and 4, we determined the total surface energy γ_s , the polar component (electron-accepting γ_s^+ and electron-donating γ_s^- contributions) and the dispersive component γ_s^d of the surface energy for freshly cleaved and activated mica surfaces as a function of the storage time at 120 °C (Figure 3.4). All contact angle measurements were carried out at room temperature. The total surface free energy of freshly cleaved and plasma activated mica surfaces were similar, i.e. 38 ± 4 mJ/m² and remained constant over 24 h. The total surface energy is in good agreement with results reported by Jurak et al. for bare mica surfaces.⁴⁵ The main contribution to the total surface free energy is the dispersive component γ_s^d which remained constant for 24 h for both surfaces. This is expected as plasma treatment mainly modifies the first atomic layers of mica surface. Therefore, the van der Waals cohesive energy of the bulk material, which is the main contribution to γ_s^d , is not expected to change. On the other hand, the polar component surface energy for activated mica appeared to be very sensitive to heat while it remained constant over time for freshly cleaved mica. For the activated mica, a nearly exponential decrease in γ_s^- from 75 to 15 mJ/m² was observed over a period of 24 h. This significant decrease in γ_s^- is associated with the loss of electron-donators, i.e., the -OH groups.

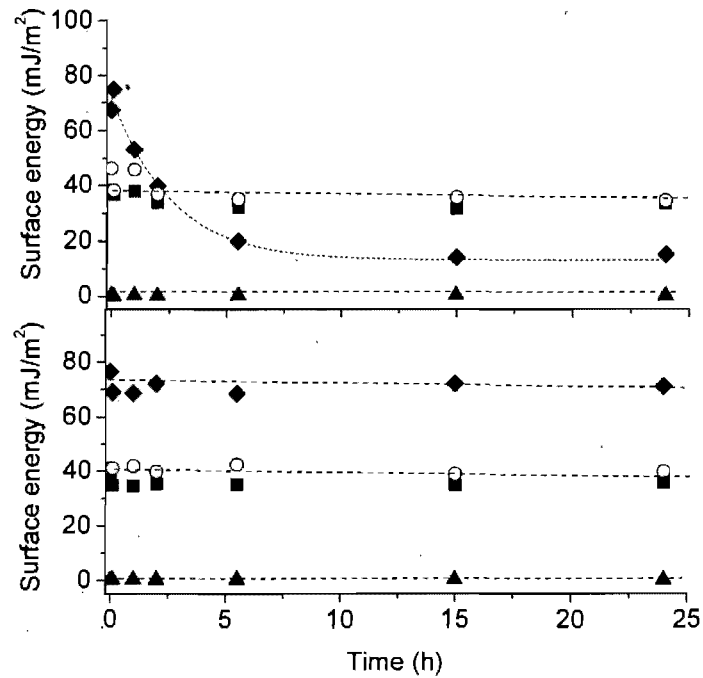


Figure 3.4: Variation of the surface total energy γ_s (O), the surface electron-accepting γ_s^+ (▲), electron donating γ_s^- (◆) and non-polar γ_s^d (■) components of total energy for freshly cleaved (top) and activated at 300 mTorr mica surfaces (bottom) as a function of storage time at 120 °C under atmospheric pressure. Contact angle measurements were done at room temperature. Dashed lines are guide for eyes.

As θ_{sEG} showed to be the most sensitive measurement for differentiating Si-OH surface coverage (Table 3.4), it was used to monitor the variation of surface -OH group coverage with time. Figure 3.5 illustrates the variation in θ_{sEG} on freshly cleaved and activated surfaces as a function of time at 120 °C under atmospheric pressure. An increase in θ_{sEG} is associated with a decrease in surface -OH group coverage. Freshly cleaved mica surfaces exhibited a quasi-constant EG contact angle ($\theta_{sEG} = 27 \pm 2^\circ$) whereas the activated surfaces showed an important initial change in contact angle followed by a plateau value after 1 h. The plateau values are $\theta_{sEG} = 35$ and $53 \pm 2^\circ$ for surfaces plasma-activated at 380 and 300 mTorr, respectively meaning that the surfaces activated at 300 mTorr are more dehydrated than the ones activated at 380 mTorr.

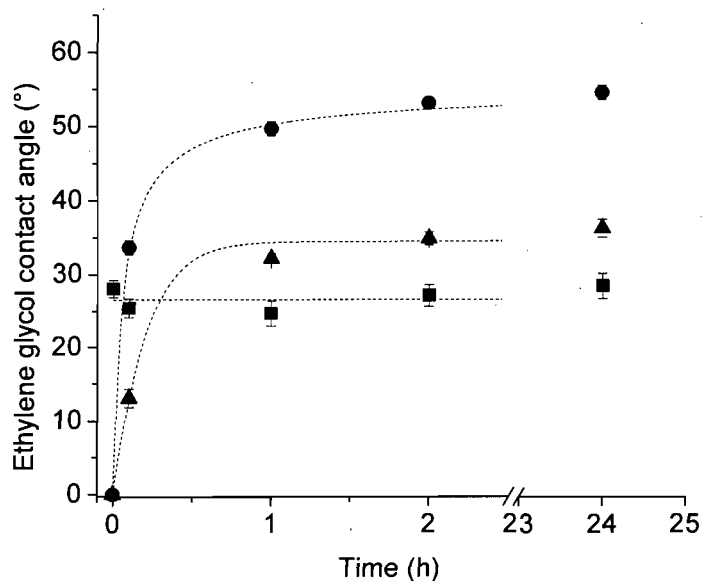


Figure 3.5: Ethylene glycol static contact angle on (■) freshly cleaved mica and mica activated at (▲) 380 mTorr and (●) 300 mTorr as a function of storage time at 120 °C under atmospheric pressure. Contact angle measurements were done at room temperature. Dashed lines are guide for eyes.

The initially hydrophilic freshly cleaved and plasma-activated surfaces ($\theta_{s\ water} = 0$) exhibited, after 24 h at 120 °C, a water contact angle $\theta_{s\ water}$ of 12, 37 and $72 \pm 2^\circ$ for freshly cleaved and surfaces activated at 380 and 300 mTorr, respectively (Table 3.4). The hydrophobic character of the heated surface activated at 300 mTorr is ascribable to the loss of surface Si-OH and Al-OH groups and that of polar Al atoms, the later being larger for surfaces activated at 300 mTorr compared to 380 mTorr (Tables 3.2 and 3.3). As previously mentioned, the tetragonal Al atoms can hold a negative charge in contact with water and the loss of these polar Al atoms could decrease the hydrophilicity of mica surface. Moreover, the recombination of surface Si-OH groups in the tetragonal sheet into siloxane bonds could increase the hydrophobic character of the surface. Surfaces exposing a pure siloxane layer are known to be hydrophobic, such as the dehydrated silica surfaces³⁸ or the kaolinite⁴⁶ (an aluminosilicate crystal, composed of one aluminum-hydroxyl octahedral sheet covered by one silicon/oxygen tetrahedral sheet).

To investigate the stability of the hydrophobic character of heated plasma-activated mica surfaces, we immersed them in MilliQ water and measured the static water contact angle as a function of time (Figure 3.6). The surfaces were dried under vacuum ($P = 0.5$ mTorr) for 10 min prior to each contact angle measurement. As reference, the freshly cleaved surfaces recovered total wetting after an immersion time of 2 h in MilliQ water. Both activated surfaces showed a decrease in water contact angle with immersion time which is due to the rehydration of the surface as also observed with silica.³⁸ The rehydration appeared faster for surfaces activated at 380 mTorr compared to that activated at 300 mTorr. Indeed, partially hydrophilic surfaces favor the contact with water molecules near the surface which promotes hydration of the surfaces.

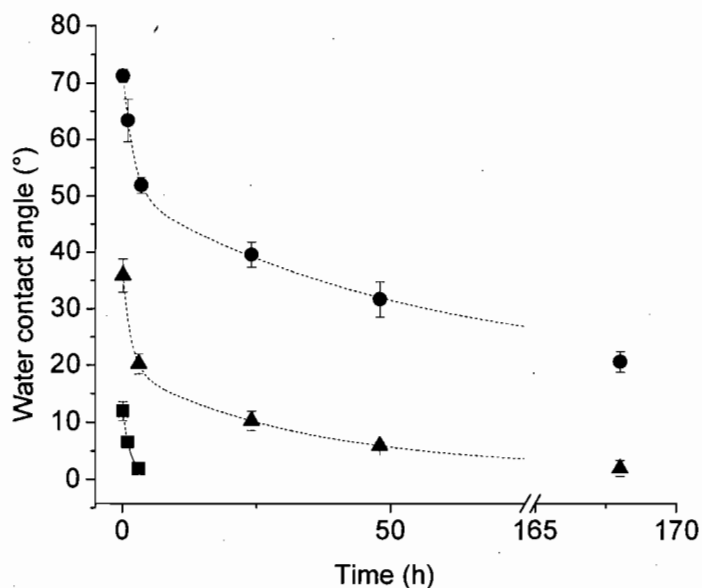


Figure 3.6: Water static contact angle on heated surfaces (at 120 °C for 24h): (■) freshly cleaved and mica surfaces activated at (▲) 380 mTorr and (●) 300 mTorr surfaces as a function of storage time in MilliQ water. Contact angle measurements were done at room temperature. Dashed lines are guide for eyes.

B. Stability under Vacuum

Figure 3.7 illustrates the change in $\theta_{s\ EG}$ on activated surfaces with time under different storage pressure P_S (760 Torr, 150 mTorr and 0.5 mTorr) at room temperature. The activated surfaces stored at atmospheric pressure (760 Torr) were in a continuous flow of ultra-high purity nitrogen gas with 15 % of relative humidity. As reference, $\theta_{s\ EG}$ on freshly cleaved mica surfaces stored under the three different pressures is constant $\theta_s = 27 \pm 3^\circ$ over 336 h (data not shown). This suggests that the surface Si-OH groups remain stable during storage under vacuum, as also observed with TOF-SIMS (Table 3.2). The increase in $\theta_{s\ EG}$, associated with a decrease in surface -OH groups, is larger and faster for plasma-activated surfaces stored under vacuum compared to the ones stored at atmospheric pressure. The small increase in $\theta_{s\ EG}$ on the activated surfaces stored at atmospheric pressure is possibly due to the small amount of moisture (15 %) that could limit the dehydration. Under atmospheric pressure, the $\theta_{s\ EG}$ values reach a plateau at $14 \pm 2^\circ$ and $23 \pm 2^\circ$ after 75 h for surfaces activated at 380 and 300 mTorr respectively. The surface Si-OH groups are less stable under vacuum on surfaces activated at 300 mTorr compared to 380 mTorr as the increase in $\theta_{s\ EG}$ is larger for 300 mTorr. As lower activation pressures are known to lead to large amount of Si-OH groups,^{8,18} the close proximity of surface Si-OH groups for surfaces activated at 300 mTorr could promote condensation reactions. The results showed in Figure 3.7 confirm that the surfaces activated at 300 mTorr are more dehydrated at equilibrium than the ones activated at 380 mTorr after storage under vacuum as also observed at 10^{-9} Torr (Tables 3.2 and 3.3).

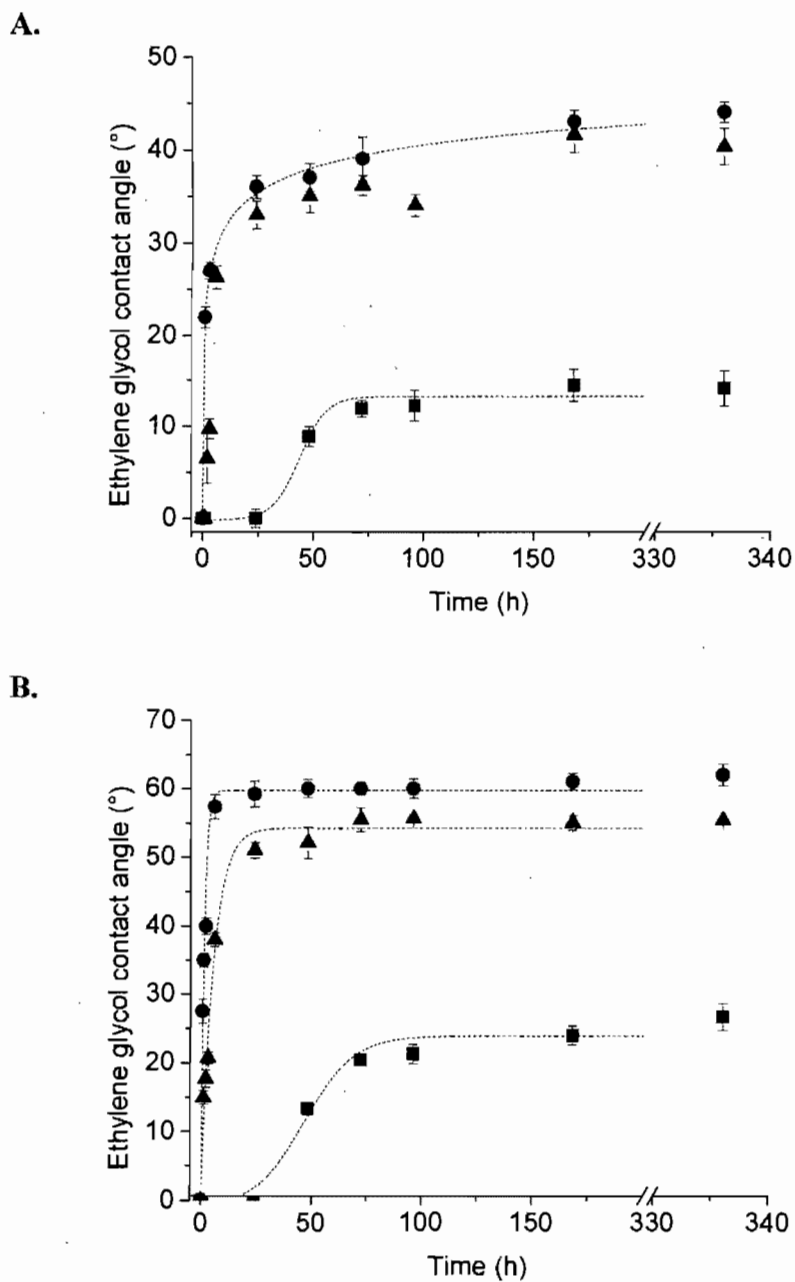


Figure 3.7: Ethylene glycol static contact angle on mica surface activated at (A) 380 mTorr and (B) 300 mTorr as a function of storage time at 25 °C under different pressures: (■) atmospheric pressure (760 Torr), (●) 150 mTorr and (▲) 0.5 mTorr. Dashed lines are guide for eyes.

C. Stability in Anhydrous Solvent

We monitored the variation in $\theta_{s, EG}$ on surfaces activated at 380 mTorr and freshly cleaved mica as a function of immersion time in anhydrous *n*-hexane, cyclohexane, and toluene (Figure 3.8). Before each contact angle measurement, the surfaces were dried under vacuum ($P = 0.5$ mTorr) for 10 min.

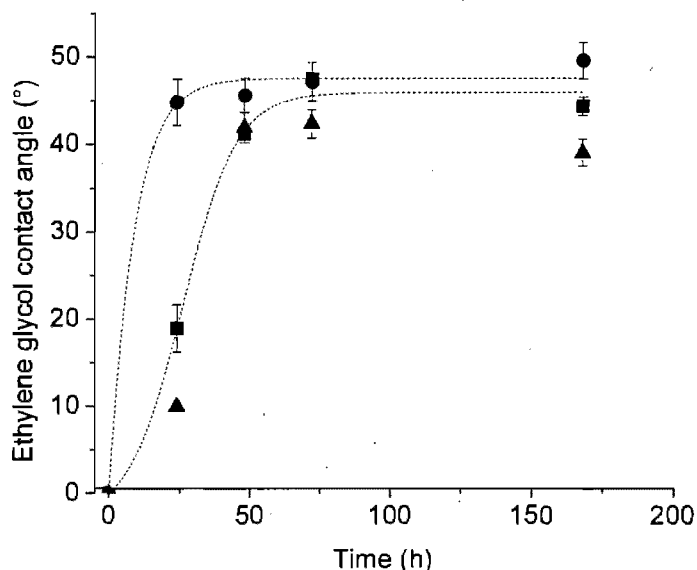


Figure 3.8: Ethylene glycol static contact angle on mica surfaces activated at 380 mTorr as a function of storage time in different anhydrous organic solvents: (■) cyclohexane, (▲) *n*-hexane and (●) toluene. Dashed lines are guide for eyes.

Freshly cleaved mica surfaces did not show any variation in EG contact angles over 168 h for surfaces immersed in the three solvents, i.e. $\theta_{s, EG} = 27 \pm 2^\circ$ (data not shown). An increase in $\theta_{s, EG}$ with the immersion time up to $\theta_s = 43 \pm 5^\circ$ is observed for activated surfaces immersed in all solvents. The surface Si-OH groups appeared to be slightly more stable (i.e. smaller increase in $\theta_{s, EG}$) in *n*-hexane and cyclohexane compared to toluene for which a maximum value in $\theta_{s, EG}$ is rapidly reached. This behavior can be explained by the polarity of the solvents, i.e. *n*-hexane and cyclohexane have a quasi-null dipolar moment whereas toluene holds a dipolar moment of 0.36 D.⁴⁷ The dipole-dipole interaction between toluene and the polarized Si-OH might cause an

increase in the δ^+ character of the Si sites which become more sensitive to nucleophilic attack from oxygen atoms of neighboring Si-OH groups.

3.4.3 End-grafted Molecules Stability

Different monofunctionalized molecules containing chlorosilane end-groups were grafted on activated mica surfaces. Chlorosilane is a highly reactive group allowing fast grafting reactions. The monofunctionalization is more suitable for the investigation the stability of the surface/molecule siloxane bond, $\text{Si}_{\text{surface}}\text{-O-Si}_{\text{alkylsilane}}$. Three *n*-alkylsilanes with different linear alkyl chains were used. These are trimethylchlorosilane (C_1), chlorodimethyloctylsilane (C_8) and chlorodimethyloctadecylsilane (C_{18}). The grafting reactions were realized using self-adsorption from solution and vapor deposition (for C_1) with surfaces activated at 300 and 380 mTorr. All grafting reactions were followed by a thermal treatment (120 °C for 1.5 h). Table 3.5 reports static and dynamic contact angles obtained using water as a probe liquid. The contact angle values $\theta_{a\text{ water}} / \theta_{r\text{ water}}$ for C_1 ($95 / 72 \pm 1^\circ$), C_8 ($105 / 96 \pm 1^\circ$) and C_{18} ($106 / 94 \pm 1^\circ$) monolayers grafted on surfaces activated at 300 mTorr are in very good agreement with those obtained on silica surfaces.^{25-27,48} We did not observe any significant difference in contact angle between the self-adsorbed C_1 ($94 / 71 \pm 2^\circ$) and vapor deposited C_1 ($94 / 71 \pm 2^\circ$). Moreover, the contact angles for grafted C_1 on both activated surfaces ($93 / 70 \pm 1^\circ$ on surfaces activated at 380 mTorr and $95 / 73 \pm 1^\circ$ at 300 mTorr) suggest a similar C_1 surface coverage. As a control test, C_1 grafting was carried out on freshly cleaved mica surfaces and the resulting angles $\theta_{a\text{ water}} / \theta_{r\text{ water}}$ ($19 / 9 \pm 1^\circ$) indicate a possible but low C_1 surface coverage on these nonactivated mica surfaces.

Table 3.5: Static (θ_s), advancing (θ_a) and receding (θ_r) water contact angle of alkylsilane monolayers grafted on freshly cleaved and mica surfaces activated at 300 and 380 mTorr using self-adsorption from solution and vapor deposition.

Plasma activation	Molecules ^a	Grafting reaction	Contact angles		
			$\theta_s (\pm 1^\circ)$	$\theta_a (\pm 1^\circ)$	$\theta_r (\pm 1^\circ)$
300 mTorr	C ₈	Self-ads.	102	105	96
	C ₁₈	Self-ads.	103	106	94
	C ₁	Self-ads.	91	95	73
		Evaporation	92	96	72
380 mTorr	C ₁	Self-ads.	89	93	70
		Evaporation	89	92	69
None	C ₁	Self-ads.	17	19	9

^aC₁: trimethylchlorosilane; C₈: octyldimethylchlorosilane; C₁₈: octadecyldimethylchlorosilane.

The variation in water static contact angle ($\theta_{s, \text{water}}$) and in contact angle hysteresis ($\theta_{a, \text{water}} - \theta_{r, \text{water}}$) for C₁ monolayers grafted on surfaces activated at 300 mTorr as a function of immersion time in anhydrous *n*-heptane, anhydrous toluene and water is illustrated in Figure 3.9. Before each contact angle measurement, the surfaces were dried under vacuum ($P = 0.5$ mTorr) for 10 min. When stored in anhydrous organic solvent, $\theta_{s, \text{water}}$ decreased from $91 \pm 1^\circ$ to $\theta_{s, \text{water}} = 88 \pm 1^\circ$ during the first hours of immersion and then it slowly reached a plateau $\theta_{s, \text{water}} = 86 \pm 2^\circ$ after 2 weeks. When immersed in water, a monotonic decrease in $\theta_{s, \text{water}}$ with the storage time was observed ($\theta_s = 91 \pm 1^\circ$ initially and $\theta_s = 67 \pm 3^\circ$ after 2 weeks). The decrease in $\theta_{s, \text{water}}$, associated with a decrease in C₁ surface coverage (Equation 1), indicates that the covalently grafted C₁ layer was quite stable in anhydrous solvents but detached from surfaces when immersed in water. Moreover, the continuous increase in the dynamic contact angle hysteresis of the surfaces immersed in water confirms the increase in surface chemical heterogeneities due to the detachment of C₁ as also observed with

alkylsilanes on silica surfaces.^{49,50} As previously mentioned, the degrafting is most probably due to the $\text{Si}_{\text{surface}}\text{-O-Si}_{\text{alkylsilane}}$ bond breaking via hydrolysis reaction as previously reported for alkylsilanes.^{6,8,18}

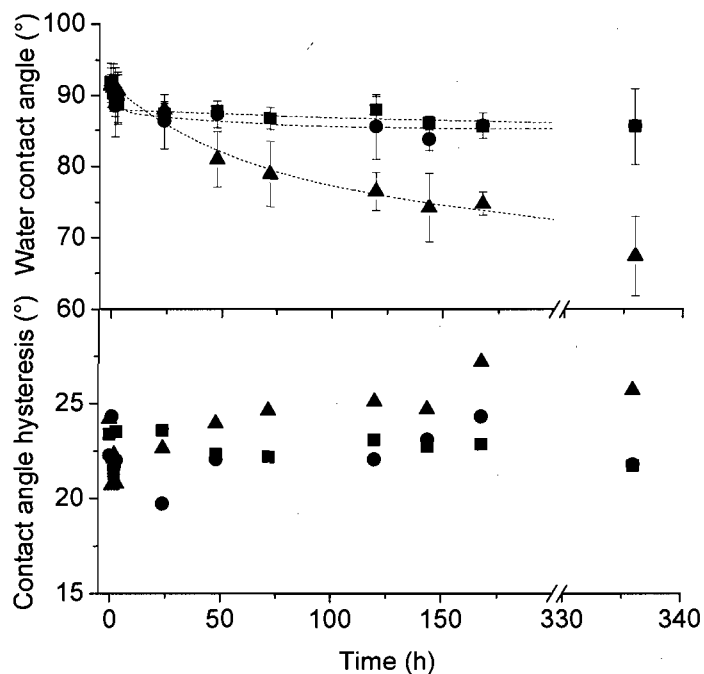


Figure 3.9: Water contact angle for C_1 monolayers grafted on mica surfaces activated at 300 mTorr as a function of storage time in (■) anhydrous toluene, (▲) MilliQ water (pH 5.5) and (●) anhydrous *n*-heptane. Dashed lines are guide for eyes.

The influence of the plasma-treatment on the stability of grafted C_1 layer was investigated in the most destabilizing condition, i.e. during immersion in water. Figure 3.10 illustrates the evolution of $\theta_{s, \text{water}}$ and C_1 surface coverage (calculated using equation 1) as a function of immersion time in water for C_1 layers grafted on freshly cleaved mica and mica activated at 300 and 380 mTorr. The initial C_1 surface coverage for surfaces activated at 300 and 380 mTorr are equivalent (100 and 97 %, respectively) but strongly differ from the nonactivated surfaces (6 %). The initial decreases in C_1 surface coverage with increasing immersion time is larger for surfaces activated at 380 mTorr (0.83 %/h) compared to 300 mTorr (0.15 %/h). Moreover, a lower C_1 surface coverage on surface activated at 380 mTorr is reached after 2 weeks (≈ 20 %)

compared to surfaces activated at 300 mTorr ($\approx 70\%$). On freshly cleaved mica surfaces, the initial C_1 degrafting rate is 4.96 %/h and the degrafting is completed after approximately 3 h.

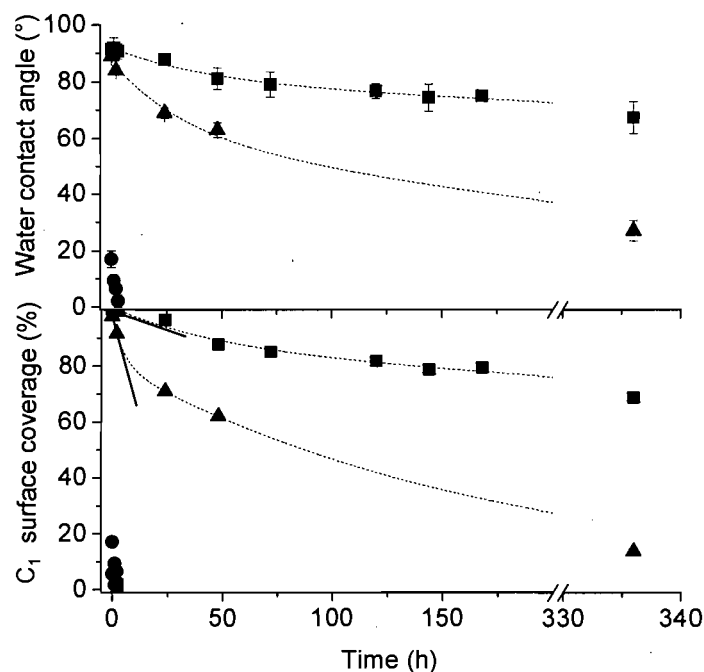


Figure 3.10: Water static contact angle and C_1 surface coverage on surfaces activated at (■) 300 mTorr, (▲) 380 mTorr and on (●) freshly cleaved mica surfaces as a function of storage time in MilliQ water (pH 5.5). C_1 surface coverage was calculated according to equation 1. Solid lines denote initial degrafting rate. Dashed lines are guide for eyes.

Low initial surface coverage on freshly cleaved mica associated with its partial hydrophilicity promotes the C_1 degrafting. Indeed, water molecules can adsorb at a mica surface with low surface coverage of C_1 causing $Si_{\text{surface}}-O-Si_{\text{alkylsilane}}$ bonds hydrolysis. However, we observed a difference in degrafting rate between both activated surfaces (at 300 and 380 mTorr), while the initial C_1 surface coverage is identical and very high (Figure 3.10). As previously observed, the plasma-treatment induced a more significant loss of Al atoms (Table 3.2) on surfaces activated at 300 mTorr compared to 380 mTorr. It was recently postulated that outer Al atoms on mica surfaces could play a role in the molecules degrafting process.¹⁸ The Al atoms in the tetragonal sheet possess an empty p orbital so that they can react as a Lewis acid⁵¹

and therefore induce siloxane bond hydrolysis. This can explain why the significant loss of Al atoms on surfaces activated at 300 mTorr prevents hydrolysis (or C₁ degrafting).

The Si_{surface}-O-Si_{alkylsilane} bond stability was investigated by immersing the activated surfaces bearing grafted alkylsilanes (C₁, C₈ and C₁₈) in water at different pH. Figure 3.11 illustrates the variation of surface coverage as a function of immersion time for different pH (9, 5.5 and 3).

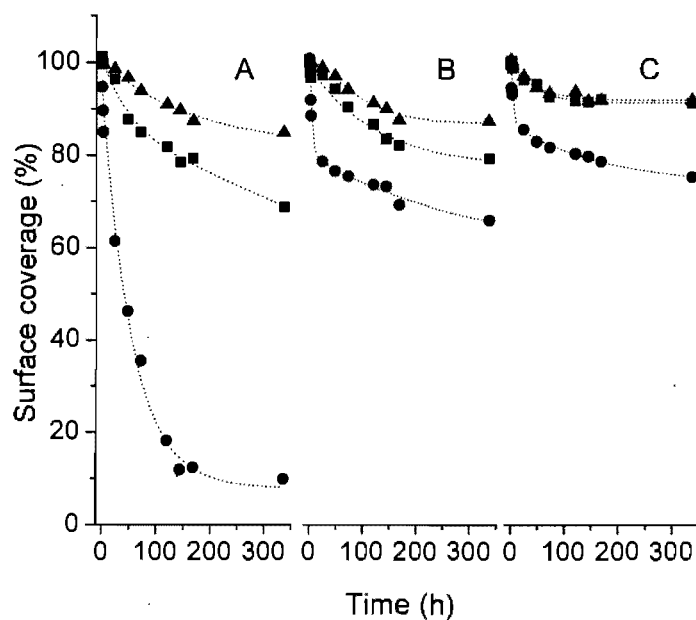


Figure 3.11: Variation of surface coverage of (A) C₁, (B) C₈ and (C) C₁₈ grafted on mica surfaces activated at 300 mTorr as a function of storage time in MilliQ water at (▲) pH 9, (■) pH 5.5 and (●) pH 3. Dashed lines are guide for eyes.

The degrafting of C₁ was faster at low pH. The initial degrafting rate is 0.05, 0.15 and 1.64 %/h for pH 9, 5.5 and 3 respectively. The molecule/surface siloxane bond possesses non-bonding pairs on its oxygen atoms that can easily react with the free protons of an acidic solution and destabilize the covalent siloxane bond.⁵¹ The degrafting rate significantly decreases with increasing the alkyl chain length. The initial degrafting rate is 1.64, 0.91 and 0.61 %/h at pH 3 for C₁, C₈ and C₁₈ respectively. Indeed, the longer the alkyl chain is, the more difficult it is for water molecules to reach the siloxane bond. The surface coverage of C₁₈ on surfaces activated at 300 mTorr after

two weeks in water at pH 5.5 and 9 is relatively high (90 %) indicating a good stability of the grafted layers. The alkyl layer probably acts as a protective layer against the $\text{Si}_{\text{surface}}\text{-O-Si}_{\text{alkylsilane}}$ bond hydrolysis and the rehydration of the substrate, creating a robust and stable system.

3.5 Conclusion

We investigated the influence of water-vapor/argon gas plasma-treatment on the compositional and structural changes of mica surfaces as well as on the stability of alkylsilane grafted on plasma-activated mica. Compared to freshly cleaved mica surfaces, the plasma-activated surfaces showed large surface silanol group coverage and a significant loss of Al atoms. The loss of Al atoms is larger for surfaces activated at 300 mTorr compared to 380 mTorr. The conditions giving rise to the most significant instability of plasma-induced silanol groups were high temperature and vacuum. Under these conditions, the surfaces activated at 300 mTorr revealed a hydrophobic character. We attributed this hydrophobicity to the loss of surface polar Al atoms and the recombination of the plasma-induced silanol groups into a hydrophobic siloxane layer. However, this hydrophobic character was not stable and the hydrophilicity of the surfaces was recovered after immersion in water.

The stability of grafted alkylsilanes was investigated. The plasma pressure did not affect the initial surface coverage of grafted alkylsilanes but significantly affect their stability in water. The loss of polar Al atoms on mica surfaces was associated with a higher stability of grafted alkylsilanes. The outer Al atoms, whose concentration decrease with decreasing plasma pressure, act as Lewis acid facilitating the hydrolysis of $\text{Si}_{\text{surface}}\text{-O-Si}_{\text{alkylsilane}}$. Long alkylsilanes (C_{18}) grafted on plasma-activated surfaces showed to be relatively stable in water. The hydrophobic heated activated mica and the alkyl layers prevented the insertion of water near the surface and therefore could act as a protection against molecule/surface covalent bond hydrolysis.

3.6 Acknowledgments

This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC). We thank Prof. R. E. Prud'homme for providing access to his AFM facilities.

3.7 References

1. Pesek, J. J.; Leigh, I. E. *Chemically Modified Surfaces*. Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1994.
2. Ulman, A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films*. Academic Press: New York, 1991.
3. Onclin, S.; Ravoo, B. J.; Reinhoudt, D. N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6282.
4. Ulman, A. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533.
5. Roshchina, T. M.; Shonia, N. K.; Kazmina, A. A.; Gurevich, K. B.; Fadeev, A. *Y. J. Chromatogr. A* **2001**, *931*, 119.
6. Kim, S.; Christenson, H. K.; Curry, J. E. *Langmuir* **2002**, *18*, 2125.
7. Kim, S.; Christenson, H. K.; Curry, J. E. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3774.
8. Parker, J. L.; Claesson, P. M.; Cho, D. L.; Ahlberg, A.; Tidblad, J.; Blomberg, E. *J. Colloid Interface Sci.* **1990**, *134*, 449.
9. Tian, F.; Xiao, X. D.; Loy, M. M. T.; Wang, C.; Bai, C. L. *Langmuir* **1999**, *15*, 244.
10. Israelachvili, J. N.; Adams, G. E. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1978**, *74*, 975.
11. Kessel, C. R.; Granick, S. *Langmuir* **1991**, *7*, 532.
12. Okusa, H.; Kurihara, K.; Kunitake, T. *Langmuir* **1994**, *10*, 3577.
13. Xiao, X. D.; Liu, G. Y.; Charych, D. H.; Salmeron, M. *Langmuir* **1995**, *11*, 1600.
14. Liu, Z. H.; Brown, N. M. D. *J. Phys. D* **1998**, *31*, 1771.
15. Parker, J. L.; Cho, D. L.; Claesson, P. M. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6121.

16. Senden, T. J.; Ducker, W. A. *Langmuir* **1992**, *8*, 733.
17. Wood, J.; Sharma, R. *Langmuir* **1994**, *10*, 2307.
18. Liberelle, B.; Giasson, S. *Langmuir* **2007**, *23*, 9263.
19. Wood, J.; Sharma, R. *Langmuir* **1995**, *11*, 4797.
20. Wood, J.; Sharma, R. *J. Adhes. Sci. Technol.* **1995**, *9*, 1075.
21. Lambert, A. G.; Neivandt, D. J.; McAloney, R. A.; Davies, P. B. *Langmuir* **2000**, *16*, 8377.
22. Ruths, M.; Johannsmann, D.; Ruhe, J.; Knoll, W. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3860.
23. Ruths, M.; Heuberger, M.; Scheumann, V.; Hu, J. J.; Knoll, W. *Langmuir* **2001**, *17*, 6213.
24. Israelachvili, J. N.; Gee, M. L. *Langmuir* **1989**, *5*, 288.
25. Crawford, R.; Koopal, L. K.; Ralston, J. *Colloids Surf.* **1987**, *27*, 57.
26. Fadeev, A. Y.; McCarthy, T. J. *Langmuir* **1999**, *15*, 3759.
27. Fadeev, A. Y.; McCarthy, T. J. *Langmuir* **2000**, *16*, 7268.
28. Krupke, R.; Malik, S.; Weber, H. B.; Hampe, O.; Kappes, M. M.; von Lohneysen, H. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1161.
29. Wagner, R.; Wu, Y.; Czichocki, G.; von Berlepsch, H.; Weiland, B.; Rexin, F.; Perepelittchenko, L. *Appl. Organomet. Chem.* **1999**, *13*, 611.
30. van Oss, C. J. *Colloids Surf., A* **1993**, *78*, 1.
31. van Oss, C. J. *Interfacial Forces in Aqueous Media*. Marcel Dekker: New York, 1994.
32. Yang, D. Q.; Piech, M.; Bell, N. S.; Gust, D.; Vail, S.; Garcia, A. A.; Schneider, J.; Park, C. D.; Hayes, M. A.; Picraux, S. T. *Langmuir* **2007**, *23*, 10864.
33. Strom, G.; Fredriksson, M.; Stenius, P. *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, *119*, 352.
34. Briggs, D.; Seah, M. P. *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Wiley & Sons: New York, 1983.
35. Brindley, G. W.; Brown, G. *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*. Mineralogical Society Monograph: London, 1980.
36. Leng, Y. S.; Cummings, P. T. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*.

37. Radmacher, M.; Fritz-Stephan, M.; Gaub, H. E. *Pure Appl. Chem.* **1992**, *64*, 1635.
38. Legrange, J. D.; Markham, J. L.; Kurkjian, C. R. *Langmuir* **1993**, *9*, 1749.
39. Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. 2 ed.; Perkin-Elmer Corp.: Eden Prairie, MN, 1992.
40. Bianconi, A.; Bachrach, R. Z.; M., H. S. B.; Flodström, S. A. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1979**, *19*, 2837.
41. Lindsay, J. R.; Rose, H. R.; Swartz, W. E.; Watts, P. H.; Rayburn, K. A. *Appl. Spectrosc.* **1973**, *27*, 1.
42. Gridi-Bennadji, F.; Blanchart, P. *J. Therm. Anal. Cal.* **2007**, *90*, 747.
43. Mazzucato, E.; Artioli, G.; Gualtieri, A. *Phys. Chem. Miner.* **1999**, *26*, 375.
44. Gualtieri, A. F.; Ferrari, S. *Phys. Chem. Miner.* **2006**, *33*, 490.
45. Jurak, M.; Chibowski, E. *Langmuir* **2007**, *23*, 10156.
46. Harris, R. G.; Johnson, B. B.; Wells, J. D. *Clays and Clay Miner.* **2006**, *54*, 435.
47. Lange, N. A.; Dean, J. A. *Lange's Handbook of Chemistry*. 13th ed.; McGraw-Hill: New York, 1985.
48. Newcombe, G.; Ralston, J. *Langmuir* **1992**, *8*, 190.
49. Chibowski, E. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2007**, *133*, 51.
50. Chibowski, E.; Ontiveros-Ortega, A.; Perea-Carpio, R. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2002**, *16*, 1367.
51. Vollhardt, K. P. C.; Schore, N. E. *Organic Chemistry*. 3rd ed.; Freeman: New York, 1999.

CHAPITRE 4

CHEMICAL END-GRAFTING OF HOMOGENEOUS POLYSTYRENE MONOLAYERS ON MICA AND SILICA SURFACES*

4.1 Abstract

Homogeneous polystyrene monolayers covalently end-attached on mica and silica surfaces were obtained using a "graft to" methodology. The grafting was achieved via nucleophilic substitution between silanol groups (Si-OH) containing surface and monochlorosilyl terminated polystyrene (PS). Different parameters, such as surface activation, grafting reaction time, polymer concentration, nature of solvent and presence of catalyst, were investigated in order to determine the optimal conditions for creating very homogeneous and stable polymer monolayers. Ellipsometry, Atomic Force Microscopy (AFM), Surface Forces Apparatus (SFA) and contact angle measurements were used to characterize the polymer-grafted layers. An efficient plasma activation procedure was established to create a maximum number of silanol groups on mica surfaces without increasing the surface roughness. The surface reactivity was investigated by grafting trimethylchlorosilane (TMS) on OH-activated mica and silica. The maximum TMS surface coverage on activated mica is similar to that observed for silica. The stability of covalently attached TMS and PS layers in toluene and water were investigated. Both grafted layers (TMS and PS) partially detach from the surfaces

* Publié : Liberelle, B.; Giasson, S. *Langmuir* **2007**, *23*, 9263.

when immersed in water. Hydrolysis of the siloxane bond between the monochlorosilyl groups of the polymer and the surface is the most probable cause of layer degrafting. The degrafting process could be considerably reduced with long polymer chains which act as a protective layer against hydrolysis.

4.2 Introduction

Polystyrene (PS) monolayer grafting on silica surfaces is well described in the literature. It can be carried out by polymerization initiated at the surface (graft from),¹⁻⁴ by grafting an end-functionalized polymer chain on a surface (graft to),⁵⁻¹⁰ or via physical attachment using self-adsorption from solution.¹¹ The end-groups commonly used to graft polymers on silica surfaces, naturally exposing silanol groups, are carboxylic acid,^{6,9} vinyl,⁸ monochlorosilane,^{5,12} trichlorosilane^{7,13} or silanol.¹⁴ Highly reactive chlorosilane end-groups are generally used to create a strong covalent bond with the surface. Trichlorosilanes are known to give rise to a more robust layer compare to the monochlorosilane end-groups⁷ however, monochlorosilane is the ideal candidate for the formation of an uniform monolayer due to a single reactive functional group.¹² Reactions involving monochlorosilane end-groups have to be carried out under strict anhydrous conditions to prevent the transformation of chlorosilanes to less reactive silanol groups. The grafting reaction occurs via nucleophilic substitution between surface silanol groups (Si-OH) and chlorosilyl terminated polystyrene as illustrated in Figure 4.1.

The most common method used to deposit thin polymer layers on silica surfaces for the "graft to" approach is spin coating (or spin casting). This process is easy, fast and provides a satisfying reproducibility of data, i.e. layer thickness. However, spin-coating is not suitable for curved surfaces (as used in the Surface Forces Apparatus) or for chemical reactions requiring strict anhydrous conditions. For these reasons, we used a "graft to" technique based on self-adsorption from solution of monochlorosilyl terminated polystyrene in anhydrous organic solvent.

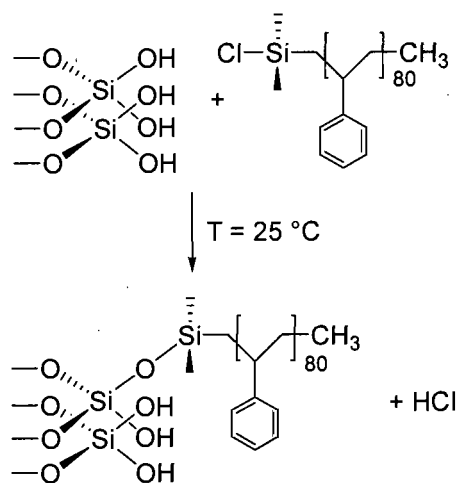


Figure 4.1: Grafting reaction between chlorodimethylsilyl terminated polystyrene and a surface exposing silanol groups.

Defects such as aggregates (or clusters) and dewetting phenomena are commonly observed on grafted polymer monolayers and they are usually associated with chemical or physical contaminants (due to environmental conditions, solvent impurity or material cleanness). The contaminants prevent chemical reactions between polymers and substrates and induce dewetting phenomena.¹⁵ Other causes of defects on grafted polymer layers widely reported in literature are clusters arising from the condensation of the functional end-groups in the presence of water during the grafting reaction^{16,17} and the autophobic behavior of a polystyrene layer deposited on a grafted polystyrene layer.^{4,5,18}

Mica surface is the most suitable substrate for surface forces measurements using Surface Forces Apparatus (SFA). Mica is chemically inert but its silanol groups can be plasma activated allowing chlorosilane end-functionalized polymers to be chemically grafted through similar surface reactions as the ones occurring on silica. Several plasma activation approaches used to create reactive silanol groups on mica are described in the literature.¹⁹⁻²³ However, plasma-activated mica surfaces are generally used to end-graft relatively small molecules in order to generate hydrophobic mica substrates²² or to specifically functionalize mica for protein or receptor attachment.²¹

The deposition of small molecules is generally carried out using self-adsorption,²³ evaporation^{19,20} or the Langmuir-Blodgett technique.²² However, less is known about polymer grafting on activated mica surfaces. To the best of our knowledge, no study has reported well controlled chemical grafting of end-functionalized polymer monolayers on OH-activated mica surfaces.

In this study, we developed an easy "graft to" methodology allowing chemical attachment of chlorodimethyl end-functionalized polystyrene monolayers to surfaces with exposed silanol groups. The methodology was first established and optimized on silica surfaces and then applied to water-plasma-activated mica surfaces. A mica surface activation procedure, based on the plasma technique, was established in order to obtain the same surface reactivity as the one observed on silica surfaces. The efficiency of this protocol was verified via grafting a small molecule, i.e. trimethylchlorosilane (TMS), on both silica and OH-activated mica surfaces. Characterization of the surfaces, at different stages of the grafting procedure, was achieved using Atomic Force Microscopy, Surface Forces Apparatus, contact angle and ellipsometry measurements. A stability study of the grafted polystyrene layers in water and organic solvents is also reported.

A polystyrene monolayer chemically grafted on mica substrates offers a robust hydrophobic substrate for applications where cleaved mica is a preferred substrate due to its unique properties such as molecular smoothness and transparency. Polymers, surfactants or any small molecules linked to mica surfaces via physical interactions (electrostatic, hydrophobic, van der Waals, or others) do not provide such robust substrates. Indeed, we previously showed that the surface density of charged polymer brushes formed via self-adsorption of diblock copolymers on surfactant coated mica surfaces varied upon changes in ionic strength of the aqueous media in which they were immersed.²⁴⁻²⁶ Moreover, these physically adsorbed polymer brushes were detached from surfaces when subjected to lateral shear forces under relatively high loads.²⁶

4.3 Materials and Methods

4.3.1 Materials

Chlorodimethylsilyl end-functionalized polystyrene ($M_w = 8000 \text{ g.mol}^{-1}$, Polydispersity Index = 1.07) synthesized via anionic polymerization was provided by Polymer Source Inc. (Montreal, QC, Canada). The polymer was used without further purification. Native silicon wafers (Prime Si P/Boron) were obtained from University Wafer (South Boston, MA, USA) and ruby mica sheets from S & J Trading Inc. (Glen Oaks, NY, USA).

Plasma Prep II from SPI Supplies was used to activate the mica surfaces using argon (5.0 grade) and MilliQ quality water. Trimethylchlorosilane, toluene, cyclohexane and pyridine were purchased from VWR International Inc. and were distilled under strict anhydrous conditions (simple distillation at boiling point under argon for trimethylchlorosilane and cyclohexane and fractional distillation under argon for toluene and pyridine).

4.3.2 Contact angle measurement

Contact angle measurements were performed using a FTA200 Dynamic Contact Angle Analyzer (First Ten Angstrom). All measurements were carried out in equilibrium static mode using MilliQ quality water as the probe liquid. Equilibrium contact angles θ are the mean value of measurements made at three different locations on two different surfaces. Data analysis was performed using the FTA32 Video software.

The surface density of trimethylchlorosilane grafted on silica and mica surfaces was evaluated using Cassie-Baxter and modified related equations²⁷ correlating the surface coverage of small molecules with the measured static contact angle θ .

$$[1 + \cos (\theta)]^2 = f_1 [1 + \cos (\theta_1)]^2 + f_2 [1 + \cos (\theta_2)]^2 \quad (4.1)$$

$$f_1 + f_2 = 1$$

For our study, the surface is assumed to be a mixture of trimethylsilyl (TMS) groups of surface coverage f_1 and silanol (OH) groups of surface coverage f_2 . θ_1 is the static water contact angle for a surface with $f_1 = 1$ and θ_2 the static water contact angle for a surface with $f_2 = 1$. θ_1 is assumed to correspond to the maximum value that we measured for TMS layers grafted on silica surfaces, i.e. $\theta_1 = 90^\circ$, which is in agreement with the maximum static contact angle values reported in the literature.^{28,29} θ_2 is the contact angle we measured on silica, freshly cleaved and plasma-activated mica surfaces, i.e. 0.

4.3.3 Optical microscopy

Relative number of aggregates and dewetting phenomena (holes in the film delimited by thicker rim) on silica surfaces were evaluated using Axioskop 2 Plus microscope (Zeiss, Germany) in reflection mode. Defects on the film are easily observed using optical microscopy due to difference in height, inducing high optical contrasts.

4.3.4 Atomic Force Microscopy (AFM)

AFM imaging was 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 512r2).

4.3.5 Thickness measurement

Thickness of polymer layers grafted on silica surfaces was determined using a Spectroscopic Ellipsometer M2000V (J. A. Woollam Co., NE, USA) operated at an incident angle of 75° and using a Quartz Tungsten Halogen lamp (370-1000 nm). Refractive indices (at 633 nm) used were 3.87 for native silicon, 1.46 for silicon oxide and 1.59 for polystyrene.³⁰

Thickness and refractive index measurements of the polystyrene layers grafted on activated mica surfaces were carried out using a Surface Forces Apparatus which is well described in the literature.^{31,32} Back-silvered mica surfaces were glued silver side down on the SFA cylindrical disks (curvature radius of 2 cm) using UV glue (Norland Products Inc., NJ, USA). The two disks were mounted in the SFA chamber into a cross cylinder geometry under a particle free atmosphere. The distance between the two opposing back-silvered mica substrates was measured using an interferometry technique that uses fringes of equal chromatic order (FECO). The reference distance ($D = 0$) was set as the adhesive contact between the two bare mica surfaces prior to plasma activation. The surfaces were removed from the SFA chamber and plasma activated. Polymer grafting was carried out on the activated surfaces immediately after the plasma activation. The surfaces were then mounted back in the SFA chamber in the same position as the one used to determine $D = 0$. The grafted layer thickness was assumed to correspond to twice the separation distance between the two polystyrene-coated surfaces in adhesive contact under no external applied load.

The polystyrene grafting density σ was evaluated from the dry film thickness d , the number-average molecular weight ($M_n = 7500 \text{ g.mol}^{-1}$) and the dry PS density ($\rho = 1.06 \text{ g.cm}^{-3}$)³⁰ assuming homogeneous density throughout the film.³³

$$\sigma = (d \rho N_A) / M_n \quad (4.2)$$

where N_A is the Avogadro number.

4.3.6 Surface preparation

All surface manipulations were performed in a clean laminar airflow cabinet preventing dust deposition on the surfaces. All glassware was carefully cleaned. The cleaning technique consisted on immersing the glassware overnight in a bath of KOH saturated isopropyl alcohol followed by an intensive rinsing with MilliQ water. The glassware was then dried in a clean oven at 120 °C under atmospheric pressure.

Prior to polymer grafting, the silica surfaces were cleaned according to Piranha (3:1 mixture of sulfuric acid, hydrogen peroxide (30 %) for 10 minutes)³⁴ or RCA techniques (RCA₁ bath: 5:1:1 mixture of MilliQ water, ammonium hydroxide (27 %), hydrogen peroxide (30 %) at 70 °C for 15 minutes - MilliQ water rinsing - RCA₂ bath: 6:1:1 mixture of MilliQ water, hydrogen chloride, hydrogen peroxide (30 %) at 70 °C for 10 minutes)^{34,35}. After intensive rinsing using MilliQ water, the surfaces were dried in a laminar airflow cabinet at room temperature and then introduced in a dried Schlenk. In order to ensure anhydrous conditions, two cycles vacuum / dry argon were realized in the Schlenk.

Large sheets of freshly cleaved mica surfaces were used for surface characterization whereas small back-silvered mica sheets (ca 1 cm²) glued on SFA cylindrical disks were used for thickness measurements using SFA. Mica surfaces and SFA disks (supporting mica substrates) were placed under vacuum in the plasma chamber (at a pressure of $5 \cdot 10^{-1}$ mTorr). The gases were introduced to reach partial pressures of 80 mTorr for argon and 300 mTorr for water. After the plasma activation, the surfaces and disks were removed from the chamber and immediately introduced in an anhydrous Schlenk.

4.3.7 Grafting procedures

Chlorodimethylsilyl end-functionalized polystyrene (PS-SiCl) was dissolved in anhydrous cyclohexane at 35 °C or in anhydrous toluene at 25 °C for 12h. 5 µL of

distilled pyridine per mL of solvent was then added to the stock solution. The solution was injected through a 0.2 μm PTFE filter in the dried Schlenk containing an OH-activated surface at 25 °C. After the grafting reaction, the surface was taken out of the Schlenk, dried in a laminar airflow cabinet and placed in an oven at 120 °C under vacuum for 12 h for the polymer layer to be annealed. For some experiments, an intermediate cleaning step, consisting of soaking the surfaces in toluene for 5 min after the reaction and before the annealing step, was carried out to remove any non-covalently attached chains that could have physisorbed on the top of the grafted polymer monolayers. Without this cleaning step, any residual adsorbed chains could be grafted during the annealing time. After the annealing, the surfaces were cleaned by soaking them in freshly distilled toluene for 5 min and dried in a laminar airflow cabinet.

Pure distilled trimethylchlorosilane (TMS) was injected through a 0.2 μm PTFE filter in the dry Schlenk containing an OH-activated mica or a silica surface. After 2 h of reaction at 25 °C, the surface was removed from the Schlenk, dried in air under laminar airflow cabinet, washed in cyclohexane and placed in an oven at 120 °C under vacuum for 2 h. Finally, the surface was cleaned by soaking it in freshly distilled toluene for 5 min and dried in air under laminar airflow cabinet.

4.4 Results and discussion

4.4.1 Polystyrene grafting on silica

The polystyrene grafting reaction was first achieved on silica surfaces in order to determine the optimal conditions giving rise to the formation of a homogeneous monolayer, which does not exhibit dewetting phenomena or aggregate formation. The influence of the surface cleaning method, reaction time, polymer concentration, reaction solvent and presence of a catalyst on the film characteristics were investigated.

The surface cleaning methods RCA^{34,35} and Piranha¹⁵ were used. It is known that inappropriate cleaning procedures can prevent the chemical reaction between an OH-functionalized surface and an end-functionalized molecule, thereby inducing dewetting.^{15,36} We have observed qualitatively less dewetting (fewer holes in the film) with Piranha treated silica surfaces than with RCA treated ones (data not shown). Furthermore, the water contact angle observed on polystyrene grafted on silica surfaces was larger with Piranha cleaned surfaces ($91 \pm 1^\circ$) than with RCA cleaned surfaces ($85 \pm 2^\circ$). Therefore, the Piranha cleaning method was selected as our optimal silica surface cleaning procedure. Prior to the grafting reaction, the water contact angle and the surface roughness (RMS) of the Piranha cleaned silica surfaces were determined to be 0 and 0.11 nm (on $4 \mu\text{m}^2$), respectively.

The effect of the end-functionalized polystyrene concentration in the immersing solution (containing pyridine as catalyst) on the surface characteristics of the grafted polymer layers was evaluated via contact angle measurements and optical microscopy. The polymer concentrations ranged from 0.3 to 8 mg/mL, which are far below the overlap concentration C^* of 230 mg/mL ($C^* (4/3 \pi R_g^3) = M/N_A$), with $R_g = 2.4$ nm). For a constant reaction time (3 h), no significant change in the surface characteristics of the grafted layers was observed as a function of polymer concentration and the grafted polystyrene layers appeared homogeneous with a contact angle of $94 \pm 1^\circ$ (data not shown). An end-functionalized polymer concentration of 0.5 mg/mL was arbitrarily selected as the optimal one.

The effect of the reaction time (at 0.5 mg of PS/mL and in presence of pyridine) on the surface characteristics of the grafted polystyrene layers is reported in Table 4.1. The low contact angle values observed for reaction times smaller than 1.5 h are attributed to a low surface coverage because a critical time is required to complete the monolayer formation.^{7,37} After 3 h of reaction, a contact angle of $95 \pm 1^\circ$ and the absence of dewetting (Table 4.1) strongly suggest the formation of a highly dense monolayer. After 24 h of reaction, we observed an increase in the number of aggregates and significant dewetting phenomena (several holes in the film) which are most

probably caused by the deposition of additional polymer chains on top of the grafted monolayer. Indeed, the autophobic behavior of physically adsorbed polystyrene chains on a densely end-grafted polystyrene layer is known to cause dewetting phenomena.^{4,5,18} Different cleaning methods (cleaning in toluene using a soxhlet or ultrasound) were tested after the annealing process to remove the aggregates or non-covalently attached polymer chains which could have remained on top of the grafted layers, but all these cleaning methods were ineffective. These unsuccessful cleaning trials suggest that non-grafted chains may irreversibly entangle through the grafted layers during annealing. Since a reaction time of 3 h gave rise to a satisfying homogeneous and sufficiently compact polystyrene layer, with a contact angle of $95 \pm 1^\circ$ (Table 4.1), it was selected as the optimal grafting reaction time.

Table 4.1: Effect of the grafting reaction time on the surface properties of polystyrene layers grafted on silica surfaces.^a

Grafting reaction time	Water contact angle ($^\circ$)	Observations using optical microscopy	
		Dewetting phenomena	Relative number of aggregates and defects
24 h	94 ± 1	dewetting	several
3 h	95 ± 1	no dewetting	none
1 h 30	89 ± 1	partial dewetting	none
30 min	77 ± 2	partial dewetting	few
10 min	65 ± 3		few

^aGrafting reaction was done at 25 $^\circ\text{C}$ in a polymer solution (0.5 mg of PS-SiCl per mL of cyclohexane and 5 μL of distilled pyridine per mL of solvent). No cleaning between the reaction and the annealing was introduced. Annealing at 120 $^\circ\text{C}$ for 12 h.

It is well known that the nature of the solvent used for self-adsorption reaction influences the resulting film thickness.³⁸ The effect of the solvent quality on the surface characteristics of the grafted polymer layers is reported in Table 4.2. For these experiments, no cleaning procedure was undertaken between the grafting and the

annealing steps, therefore chemical grafting could have occurred while the surfaces were immersed in the polymer solution as well as during the annealing process. Polystyrene grafting using cyclohexane at 25 °C, a near-theta solvent, gave rise to thicker grafted layers (4.7 nm) compared to the ones obtained using toluene (3.8 nm thick), a good solvent. In cyclohexane, polystyrene can adopt a slightly more compact conformation, relative to toluene, resulting in a higher packing density on the surfaces as also observed with carboxylic acid end-functionalized polystyrene.⁶ The solvent quality does not influence the film roughness and its wettability (Table 4.2).

Table 4.2: Effect of the solvent used for the grafting reaction on the surface characteristics of the polystyrene layers grafted on silica surfaces.^a

Solvent	Water contact angle ($\pm 1^\circ$)	Thickness ^b (± 0.1 nm)	RMS ^c (nm)
Cyclohexane	95	4.7	0.14
Toluene	95	3.8	0.14

^aGrafting reaction was done at 25 °C for 3 h in a polymer solution (0.5 mg of PS-SiCl per mL of solvent and 5 μ L of distilled pyridine per mL of solvent). No cleaning between the reaction and the annealing (12 h at 120 °C). ^bMeasured using ellipsometry. ^cDetermined using AFM (4 μ m²).

An intermediate cleaning step was added after 3 h of reaction in solvent to remove any non-grafted chains before annealing. This intermediate cleaning step did not affect the final surface roughness but led to a decrease in the layer thickness compared to a procedure with no intermediate cleaning step (Table 4.3). These results suggest that some polymer chains remained physically adsorbed on the substrates after the grafting reaction in solution (without intermediate cleaning) and were chemically attached to the substrates during annealing. Annealing the polymer-coated surface allows the chlorosilyl end-groups of the non-covalently attached polymers to diffuse through the layer in order to reach the surface where they can react with the surface

silanol groups. The decrease in grafted layer thickness and surface density, as an intermediate cleaning step is introduced, is similar for both reaction solvents. Since the grafted layer is denser without an intermediate cleaning process while remaining homogeneous, we did not incorporate an intermediate cleaning step in our optimal conditions for the polymer grafting procedure. The thickness of the grafted polystyrene (without intermediate cleaning) is similar to the one measured for carboxylic acid terminated polystyrene (M_w 11000) grafted on silica surfaces under similar experimental conditions.⁶ Moreover, the grafting density is similar to the one obtained with a trichlorosilane terminated polystyrene using spin coating.⁷

Table 4.3: Effect of a toluene cleaning procedure after polymer grafting reaction and prior to the annealing on the surface characteristics of polystyrene layers grafted on silica surfaces.^a

Solvent	Cleaning step	Water contact angle ($\pm 1^\circ$)	Thickness ^b (± 0.1 nm)	Grafting density ^c (chains.nm ⁻²)	RMS ^d (nm)
Cyclohexane	Yes	95	3.6	0.31	0.11
Cyclohexane	No	95	4.7	0.40	0.14
Toluene	Yes	94	2.7	0.23	0.12
Toluene	No	95	3.8	0.32	0.14

^aGrafting reaction was done at 25 °C for 3 h in a polymer solution (0.5 mg of PS-SiCl per mL of solvent and 5 μ L of distilled pyridine per mL of solvent). The surfaces were annealed at 120 °C for 12 h. ^bMeasured using ellipsometry. ^cFrom equation 4.2. ^dDetermined using AFM (4 μ m²).

We investigated the influence of the presence of catalyst for the grafting reaction in solution. A base is generally used to catalyze the nucleophilic substitution between the chlorosilane and the silanol site. It neutralizes the acids generated during the grafting reaction (Figure 4.1), but also increases the kinetics of the reaction.^{39,40} The most commonly used base is triethylamine. However, pyridine is less hygroscopic and is more miscible in toluene and cyclohexane than triethylamine. The addition of

pyridine for the grafting reaction led to a significant increase in the contact angle values compared to the one obtained without pyridine, $95 \pm 1^\circ$ versus $74 \pm 1^\circ$, respectively and did not affect the surface roughness (for 3 h reaction time). Therefore, pyridine was used to optimize all other parameters (surface cleaning method, reaction time, polymer concentration, reaction solvent) in the polymer the polymer grafting process.

In order to ensure that all adsorbed chains reacted through their functional end-groups with the silica substrates, we carried out several different cleaning processes in a good solvent after completing the annealing step and no change in contact angle, thickness and roughness was observed. These results strongly suggest that all the chains are covalently end-attached to the substrates via a monolayer. The optimal experimental conditions used to form a smooth and homogenous end-grafted polystyrene monolayer on silica surfaces, as illustrated in Figure 4.2, which do not exhibit any dewetting phenomena are summarized in Table 4.4.

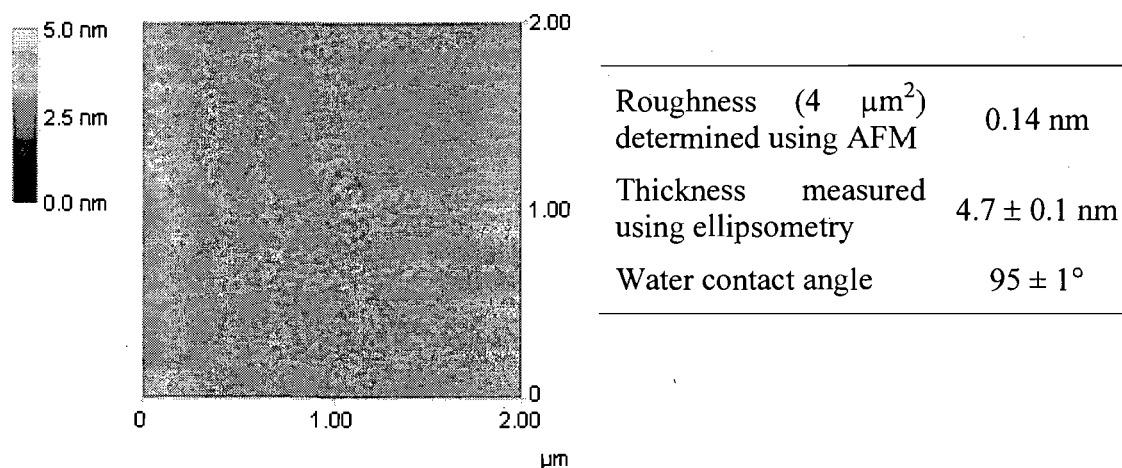


Figure 4.2: Surface characterization of the end-grafted polystyrene ($M_w = 8000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) monolayer grafted on silica surfaces. Polystyrene grafting reaction was achieved as described in Materials and Methods using experimental conditions reported in Table 4.4.

Table 4.4: Optimal experimental conditions for grafting chlorodimethylsilyl end-functionalized polystyrene (PS-SiCl) on silica surfaces.

Silica surfaces cleaning	Piranha
Dissolution of PS-SiCl	Concentration: 0.3-5 mg of PS-SiCl per mL of cyclohexane, dissolution time: 12 h
Reaction	Pyridine: 5 μ L / mL of cyclohexane, 3 h at room temperature
Annealing	12 h at 120 $^{\circ}$ C, under vacuum

4.4.2 Plasma activation of mica surfaces

The formation of silanol groups on mica surfaces using the plasma technique is well described in the literature.¹⁹⁻²² Pure gases or gas mixtures such as pure water, water/argon and hydrogen/oxygen/argon, are generally used. We chose a mixture of water/argon for the plasma activation because activation at relatively high pressures compared to the ones required with pure water plasma (≈ 20 mTorr) is possible. It has been shown that low total pressure or high partial pressure of argon used for the plasma activation can significantly affect the mica surface roughness.^{20,41} Moreover, using a high plasma generator power can lead to a partial cleavage of mica and to the deposition of mica flakes or particles on the activated surfaces.⁴¹ On the other hand, if the pressure is too high or the generator power too low, plasma activation does not occur. We used a total pressure of 380 mTorr, based on previous successful work,^{21,23} and we minimized the argon flow to 2 mL/min to avoid any surface damaging as observed by Kim et al.²³ The plasma generator power and the surface exposure time were then varied in order to maximize the number of silanol groups on the mica surfaces without increasing its surface roughness. In order to evaluate the surface density of silanol groups, trimethylchlorosilane (TMS) was grafted on the freshly activated mica surfaces and the surface coverage was determined via water contact angle measurements according to equation 4.1. The variation of water contact angle for TMS grafted on the activated mica surfaces as a function of plasma generator power is

illustrated in Figure 4.3. The back faces of the mica surfaces, i.e. the surfaces not exposed to the plasma treatment, immersed into the TMS were used for comparison. A contact angle of $15 \pm 3^\circ$ was measured on the non-exposed faces to plasma as well as on the freshly cleaved mica surfaces (after being immersed in TMS) which can be attributed to a strong physisorption or a chemical grafting of few TMS molecules on the unactivated surface. Kessel et al.⁴² suggest that replacement of some of the Si-O-Si bonds on mica surfaces by Si-O-Si bonds between mica and TMS could occur. The contact angle for TMS grafted on the plasma-activated face increases with increasing plasma generator power up to a maximum value of $79 \pm 1^\circ$ at 40 W.

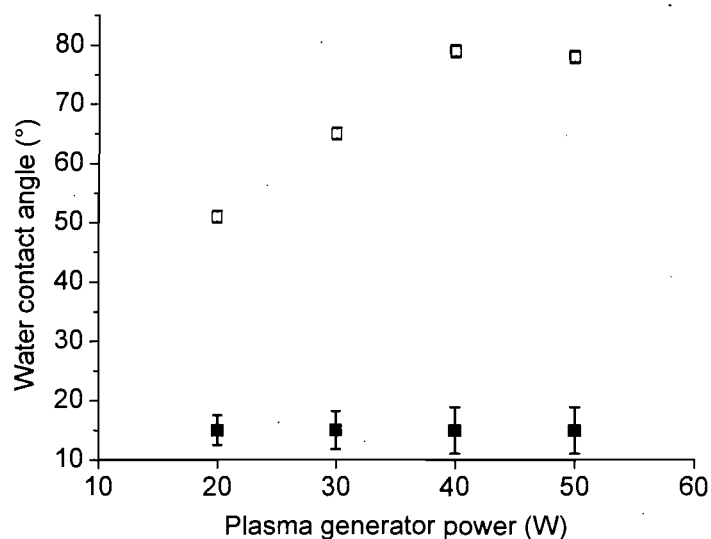


Figure 4.3: Water contact angle for TMS grafted on mica surfaces (unexposed (■) and exposed (□) to the plasma treatment) for different plasma generator powers. Ar/H₂O plasma, 380 mTorr total pressure and 5 min exposure time.

At a constant generator power (40 W), slight variations in the plasma total pressure, the exposure time and the argon flow did not affect the resulting water contact angle. This relatively low maximum value $79 \pm 1^\circ$, corresponding to a TMS surface coverage of 86 %, compared to $90 \pm 1^\circ$ for the grafted TMS on silica surfaces (attributed to a surface coverage of 100 %), indicates that a lower density of silanol groups is obtained on mica relative to silica. It is known that the amount of silanol

groups can be significantly reduced when activated mica is in contact with water before any silanation reaction.¹⁹ The formation of a thin water layer on mica during the plasma activation could indeed reduce the amount of surface silanol groups. Therefore, different experimental approaches aiming to minimize the adsorption of water after the plasma activation were investigated (Table 4.5). The most efficient procedure consists of leaving the mica surfaces in the plasma chamber under vacuum for 5 min after the plasma activation prior to the silanation reaction. Under these plasma conditions, the contact angle measured for TMS grafted on mica surfaces was similar to the one measured for TMS grafted on silica ($90 \pm 1^\circ$) suggesting similar OH surface density.

Table 4.5: Water contact angles for TMS grafted on OH-activated mica surfaces for different plasma post-treatments.^a

Plasma post-treatment	Water contact angle ($\pm 1^\circ$)	TMS surface coverage ^b ($\pm 1\%$)
Immediately removed	79	86
Left 5 min under argon flow ($P = 60$ mTorr)	83	91
Left 5 min under vacuum ($P = 0.5$ mTorr)	89	99

^aActivated using Ar/H₂O plasma with 380 mTorr total pressure, 40 W and 5 min exposure time. After plasma activation, the mica surfaces were immediately removed or left in the plasma chamber prior the silanation reaction. ^bFrom equation (4.1).

We verified that the plasma activation conditions did not damage the mica surfaces by measuring the mica thickness using SFA and the surface roughness using AFM, before and after plasma activation (without silanation reaction) for different exposure times. The results are reported in Table 4.6.

Table 4.6: Thickness and roughness of mica surfaces as a function of plasma exposure time.^a

Plasma exposure time (min)	RMS ^b (nm)	Changes in mica thickness ^c (± 1 nm)
0	0.09	
1	0.10	- 0.1
5	0.11	0
20	0.19	0

^aAr/H₂O plasma, 380 mTorr (total pressure) and 40 W with a post-treatment of 5 min under vacuum. ^bDetermined using AFM ($4 \mu\text{m}^2$). ^cMeasured using SFA. The data are mean \pm standard deviation of 10 samples.

For plasma exposure times smaller than 5 min, the mica thickness and roughness remain unchanged. Moreover, AFM images of freshly cleaved mica and plasma-activated mica with an exposure time of 5 min did not show any defects (Figure 4.4).

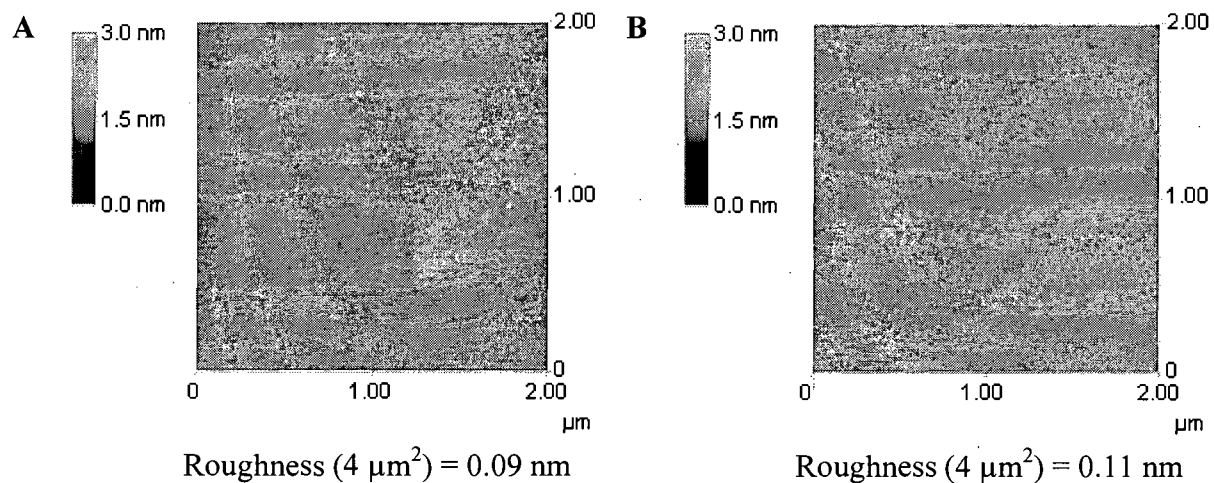


Figure 4.4: AFM characterization of mica surfaces before (A) and after (B) Ar/H₂O plasma activation at 380 mTorr and 40W. 5 min exposure time and 5 min under vacuum as post-treatment.

Therefore a plasma exposure time of 5 min was selected for our optimized plasma activation conditions. The optimal plasma conditions, maximizing the silanol group formation while minimizing the surface roughness and defect formation, are summarized in Table 4.7.

Table 4.7: Optimized Ar/H₂O plasma activation conditions for a maximum surface coverage of grafted TMS.

Plasma activation conditions	Pressure: 380 mTorr Generator power: 40 W Exposure time: 5 min
Post-treatment	5 min under vacuum ($P = 5 \cdot 10^{-3}$ mTorr)

4.4.3 Polystyrene grafting on activated mica surfaces

The optimized experimental conditions used for grafting end-functionalized PS on the silica surfaces (Table 4.4) were used to graft end-functionalized polystyrene on the OH-activated mica surfaces using the plasma treatment as reported in Table 4.7.

An intermediate cleaning step was also added after the grafting reaction and before the annealing step in order to estimate the amount of non-covalently attached chains resulting from the grafting reaction. Contact angle, surface roughness and layer thickness measurements on PS monolayers grafted on the activated mica surfaces are presented in Table 4.8. The results show the same tendency as the one observed for PS monolayers grafted on silica (Table 4.3), i.e. the PS layer thickness is smaller when a cleaning step is introduced between the reaction and annealing steps. The decrease in thickness is nevertheless larger with mica, ca 40 %, than with silica, ca 25 %. Moreover, the PS layer is about half as thin on mica (Table 4.8) than on silica (Table 4.3) using the same grafting conditions. These results clearly indicate smaller surface densities for PS grafted on mica than on silica.

Table 4.8: Effect of a toluene cleaning procedure after polymer grafting reaction and prior to the annealing on the surface characteristics of polystyrene layers grafted on OH-activated mica surfaces^a

Cleaning step	Water contact angle ($\pm 1^\circ$)	Thickness ^b (± 0.1 nm)	Grafting density ^c (chains.nm ⁻²)
Yes	89	1.6 nm	0.14
No	92	2.6 nm	0.22

^aPlasma activation and polystyrene grafting were carried out as described in Materials and Methods using experimental conditions reported in Table 4.7 and in Table 4.4. ^bMeasured using SFA. The data are mean \pm standard deviation of 10 samples ^cFrom equation 4.2.

Since the TMS surface coverages on activated mica and silica were identical (Table 4.5), the difference in the PS surface coverage most probably relies on the kinetics of the grafting reaction. Indeed, TMSCl molecules can cover surfaces in a few minutes¹⁹ whereas it takes a few hours to cover the surfaces with PS-SiCl (Table 4.2). If the silanol groups on activated mica were not stable in organic solvents, the original Si-O-Si bonds on mica could be recovered over a certain time decreasing the number of active OH sites. To the best of our knowledge, no study has systematically reported the stability over time of silanol groups generated by plasma activation. Only Parker et al.¹⁹ suggested that high surface densities of silanol groups on mica surfaces cannot be maintained.

Even though the PS surface coverage on plasma-activated mica is less than on silica, the polymer grafting has been successfully achieved, as illustrated in Figure 4.5. The water contact angle ($92 \pm 1^\circ$), the refractive index of the layer (1.59), the low roughness and the absence of defects confirm the presence of a homogenous end-grafted polystyrene monolayer.

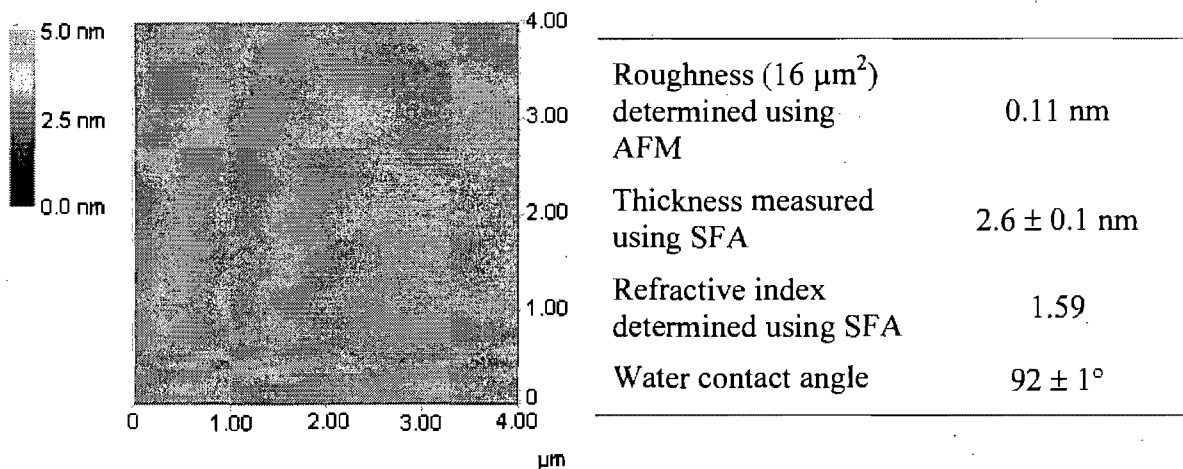


Figure 4.5: Surface characterization of the polystyrene monolayer grafted on OH-activated mica surfaces. Plasma activation and polystyrene grafting reaction were carried out as described in Materials and Methods using experimental conditions reported in Table 4.7 and in Table 4.4.

4.4.4 Stability of the TMS and PS layers grafted on plasma-activated mica and silica in water and toluene

Monochlorosilane end-functionalized small molecules are known to form thin and homogeneous monolayers on activated mica which are stable in air but unstable in water.¹⁹ However, no systematic study on their stability has been reported. We investigated the degrafting kinetics of the TMS and PS layers by following the change in the water contact angle as a function of immersion time in water and toluene. Figure 4.6 illustrates the change in the contact angle with the immersion time in water for TMS layers grafted on silica and plasma-activated mica using different plasma generator powers.

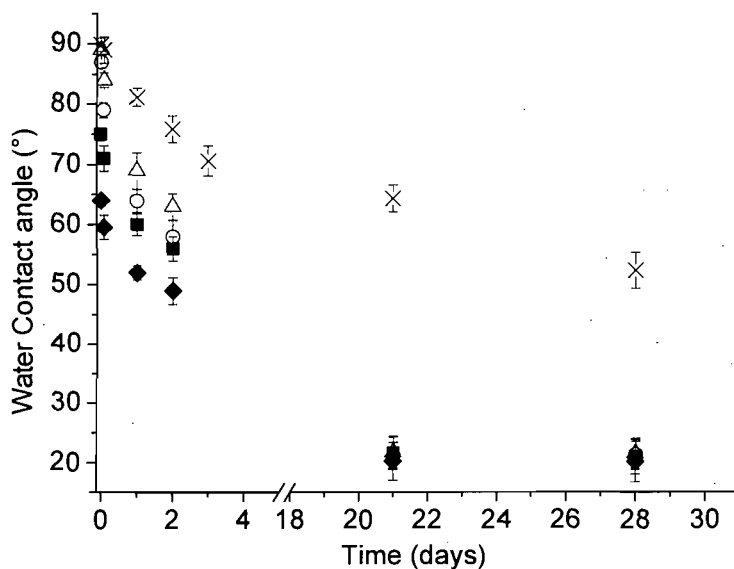


Figure 4.6: Water contact angle for TMS grafted on silica (×) and activated mica surfaces, using different plasma generator power: 20 W (◆), 30 W (■), 40 W (△) and 50 W (○), as a function of the immersion time in MilliQ water (pH=5.5). Mean error $\pm 2^\circ$. Plasma conditions are reported in Table 4.7.

The decrease in the water contact angle, associated with a decrease in TMS surface coverage according to equation 4.1, with increasing the immersion time in water is attributed to TMS degrafting. The TMS degrafting is most probably due to the hydrolysis of the siloxane bonds ($\text{Si}_{\text{surface}}\text{-O-Si}_{\text{molecule}}$) between the surface and the TMS molecules which is faster for activated mica than for silica. After an immersion time of 48 h, the decrease in the contact angle on activated mica is larger for plasma treatment carried out at 40W (-33 %) than for the one achieved at 20 W (-20 %) (Figure 4.6). As suggested by Parker et al.,¹⁹ using high plasma generator power for activating OH groups on mica surfaces allows to reach higher TMS surface coverages but the grafted TMS layers are much less stable.

The variation of the contact angle for PS grafted on activated mica and silica surfaces as a function of immersion time in water is illustrated in Figure 4.7.

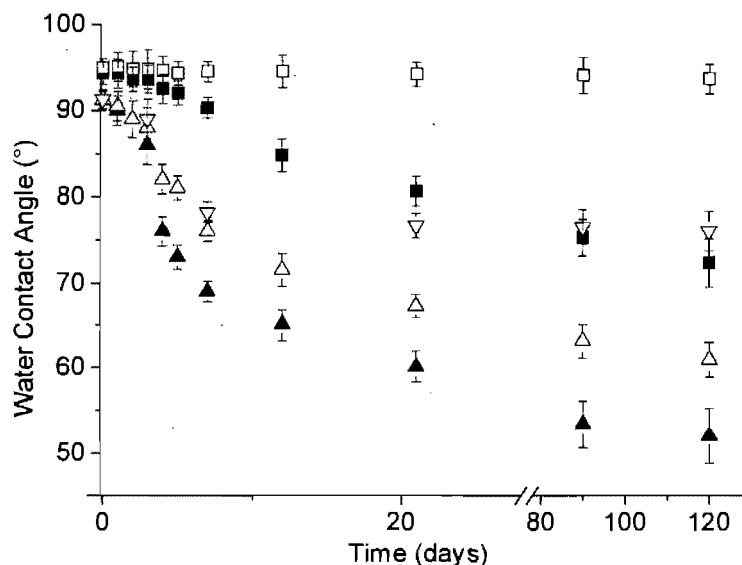


Figure 4.7: Water contact angle for polystyrene monolayers grafted on OH-activated mica (▲, △, ▽) and silica (■, □) surfaces as a function of the immersion time in MilliQ water (▲, ■), in toluene (△, □) and in anhydrous toluene (▽) at 25 °C. All surfaces were intensively rinsed with anhydrous freshly distilled toluene and dried prior to contact angle measurement. Mean error $\pm 2^\circ$. Plasma activation and polystyrene grafting were carried out as described in Materials and Methods using experimental conditions reported in Table 4.7 and in Table 4.4.

The grafted PS layers are more stable in water than the grafted TMS layers and they remain relatively stable for three days, with a constant contact angle of $90 \pm 1^\circ$ for mica and $94 \pm 1^\circ$ for silica. The grafted PS layer most probably acts as a protective barrier against the $\text{Si}_{\text{surface}}\text{-O-Si}_{\text{polymer}}$ bond hydrolysis. After three days, a decrease in the contact angle value is observed for both surfaces as a function of immersion time and, as observed for the grafted TMS layers, the PS degrafting process is faster on activated mica than on silica. Since the PS grafting density on mica (Table 4.8) is less than that for silica (Table 4.3), the covalent $\text{Si}_{\text{surface}}\text{-O-Si}_{\text{polymer}}$ bonds on mica might be more exposed to the water phase and therefore be more susceptible to hydrolysis.

We also investigated the stability of grafted PS on mica and silica surfaces when immersed in water at different temperatures (Figure 4.8). After an immersion time of 2 h, the grafted layers were relatively stable for temperatures lower than 35 °C, i.e.

exhibiting a contact angle of $95 \pm 1^\circ$ for silica and $92 \pm 1^\circ$ for mica. At temperatures above 35°C , PS degrafting occurred faster for mica than for silica. These results support the hypothesis of the $\text{Si}_{\text{surface}}\text{-O-Si}_{\text{polymer}}$ bond hydrolysis.

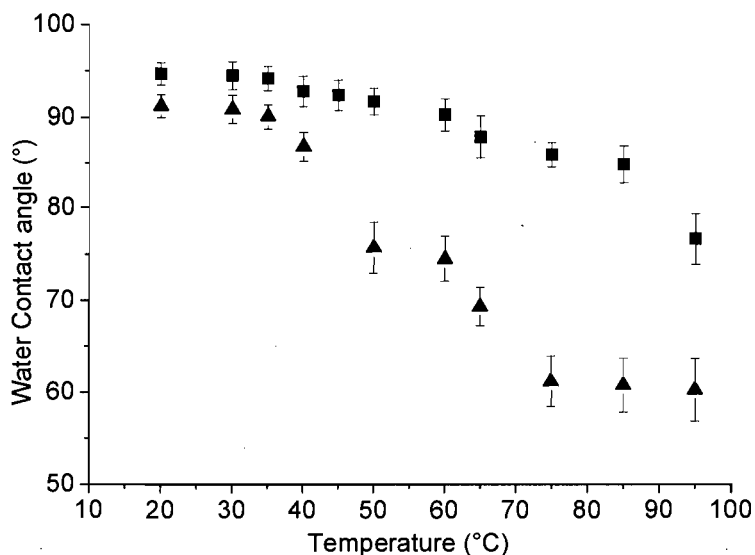


Figure 4.8: Water contact angles for polystyrene monolayers grafted on OH-activated mica (▲) and silica (■) surfaces immersed in water for 2 h as a function of the temperature. All surfaces were intensively rinsed with freshly distilled toluene solution and then dried in air prior to contact angle measurement. Mean error $\pm 2^\circ$. Plasma activation and grafting reaction were carried out as described in Materials and Methods using experimental conditions reported in Table 4.8 and in Table 4.5.

In order to investigate the effect of water on the cleavage of the surface/polymer covalent bond, the stability of the grafted PS layers was evaluated in toluene and in anhydrous toluene. The variation of the water contact angle for PS layers grafted on activated mica and silica as a function of immersion time is illustrated in Figure 4.7. The PS layers on silica surfaces remained stable for 120 days in toluene whereas the PS layers on activated mica are less stable, i.e. a decrease in the contact angle of 33 % is observed after 120 days in toluene. The decrease in the contact angle is reduced to 16 % after 120 days when the PS layers grafted on activated mica are immersed in anhydrous toluene. Since degrafting is observed under anhydrous conditions, the hydrolysis of the siloxane bonds is most probably not the only cause for polymer removal from the activated mica. The different degrafting behaviors observed on mica and silica surfaces

in toluene are most probably ascribable to the different chemical nature of both substrates. The alumina that is present in the mica crystal and known to be strong Lewis acids could easily cause the cleavage of the $\text{Si}_{\text{surface}}\text{-O-Si}_{\text{polymer}}$ bonds. Since Lewis acid is an electron pair acceptor, alumina can accept the electron pair on the oxygen atom of the $\text{Si}_{\text{surface}}\text{-O-Si}_{\text{polymer}}$ bond. The resulting coordination increases the Si-O bond polarity, facilitating the siloxane bond breaking. Moreover, the mica crystalline structure modified by the plasma treatment can undergo a slow reorganization with time which can also cause bond rupture.

4.4 Conclusion

We have developed an efficient and easy method to covalently end-attach a polystyrene monolayer using a "graft to" approach on mica and silica surfaces. Smooth, homogeneous and defect-free polystyrene monolayers were obtained. The attachment occurs through a chemical reaction between monochlorosilyl terminated polystyrene and the surface silanol groups in cyclohexane using pyridine as a catalyst. The grafting reaction was completed during annealing. We proposed a plasma activation procedure allowing a maximum coverage of relatively stable silanol groups on mica. Trimethylchlorosilane (TMS) grafting was used to evaluate the surface coverage. The water contact angle measurements confirmed that the maximum surface coverage of activated mica is similar to that of silica. However, a slight difference in the surface density of the terminated polystyrene was obtained between activated mica and silica surfaces. We propose that for long reaction times, the silanol groups induced by plasma treatment could be unstable in organic solvents therefore reducing the surface active sites with time. While the grafted trimethylchlorosilyl molecules on activated mica and silica exhibited rapid and significant degrafting in water, the grafted polymer layers were stable in water for 3 days on both activated mica and silica surfaces. The degrafting associated with the cleavage of the covalent $\text{Si}_{\text{surface}}\text{-O-Si}_{\text{molecule}}$ or $\text{Si}_{\text{surface}}\text{-O-Si}_{\text{polymer}}$ bonds in water is significantly reduced by the presence of a thick polymer layer on the surface. The resulting polymer layer provides a steric hindrance against the

cleavage of the covalent bonds between polystyrene and the surface via hydrolysis reaction. In anhydrous toluene, the polymer layers on silica were stable over the experimental period (120 days) whereas degrafting was observed for activated mica after 3 days. Since hydrolysis cannot occur under strict anhydrous conditions, we assume that the mica chemical nature could also play a role in the covalent siloxane bond breaking.

4.5 Acknowledgment

This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC). We thank Béatrice Lego for performing ellipsometry measurements.

4.6 References

1. Prucker, O.; Rühle, J. *Langmuir* **1998**, *14*, 6893.
2. Ruths, M.; Johannsmann, D.; Rühle, J.; Knoll, W. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3860.
3. Goto, A.; Sato, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2001**, *34*, 402.
4. Voronov, A.; Shafranska, O. *Langmuir* **2002**, *18*, 4471.
5. Reiter, G.; Auroy, P.; Auvray, L. *Macromolecules* **1996**, *29*, 2150.
6. Stafford, C. M.; Fadeev, A. Y.; Russell, T. P.; McCarthy, T. J. *Langmuir* **2001**, *17*, 6547.
7. Tran, Y.; Auroy, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3644.
8. Maas, J. H.; Stuart, M. A. C.; Sieval, A. B.; Zuilhof, H.; Sudholter, E. J. R. *Thin Solid Films* **2003**, *426*, 135.
9. LeMieux, M. C.; Julthongpiput, D.; Bergman, K. N.; Cuong, P. D.; Ahn, H. S.; Lin, Y. H.; Tsukruk, V. V. *Langmuir* **2004**, *20*, 10046.
10. Huang, H. Q.; Penn, L. S. *Macromolecules* **2005**, *38*, 4837.
11. Maas, J. H.; Stuart, M. A. C.; Fleer, G. J. *Thin Solid Films* **2000**, *358*, 234.
12. Jia, X. Q.; McCarthy, T. J. *Langmuir* **2002**, *18*, 683.
13. Ou Ramdane, O.; Auroy, P. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 5141.
14. Tate, R. S.; Fryer, D. S.; Pasqualini, S.; Montague, M. F.; de Pablo, J. J.; Nealey, P. F. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 9982.
15. Müller-Buschbaum, P. *Eur. Phys. J., E* **2003**, *12*, 443.
16. Peanasky, J.; Schneider, H. M.; Granick, S.; Kessel, C. R. *Langmuir* **1995**, *11*, 953.

17. Chen, L. C.; Tsai, Y. H. *Chem. Physics Lett.* **2001**, *346*, 241.
18. Reiter, G.; Hamieh, M.; Damman, P.; Sclavons, S.; Gabriele, S.; Vilmin, T.; Raphael, E. *Nature Mat.* **2005**, *4*, 754.
19. Parker, J. L.; Claesson, P. M.; Cho, D. L.; Ahlberg, A.; Tidblad, J.; Blomberg, E. *J. Colloid Interface Sci.* **1990**, *134*, 449.
20. Sender, T. J.; Ducker, W. A. *Langmuir* **1992**, *8*, 733.
21. Okusa, H.; Kurihara, K.; Kunitake, T. *Langmuir* **1994**, *10*, 3577.
22. Wood, J.; Sharma, R. *Langmuir* **1994**, *10*, 2307.
23. Kim, S.; Christenson, H. K.; Curry, J. E. *Langmuir* **2002**, *18*, 2125.
24. Abraham, T.; Giasson, S.; Gohy, J. F.; Jérôme, R. *Langmuir* **2000**, *16*, 4286.
25. Abraham, T.; Giasson, S.; Gohy, J. F.; Jérôme, R.; Müller, B.; Stamm, M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6051.
26. Raviv, U.; Giasson, S.; Kampf, N.; Gohy, J. F.; Jérôme, R.; Klein, J. *Nature* **2003**, *425*, 163.
27. Israelachvili, J. N.; Gee, M. L. *Langmuir* **1989**, *5*, 288.
28. Krupke, R.; Malik, S.; Weber, H. B.; Hampe, O.; Kappes, M. M.; von Lohneysen, H. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1161.
29. Wagner, R.; Wu, Y.; Czichocki, G.; von Berlepsch, H.; Weiland, B.; Rexin, F.; Perepelittchenko, L. *Appl. Organomet. Chem.* **1999**, *13*, 611.
30. Brandrup, J.; Immergut, E. H. *Polymer handbook*. 3rd ed.; Wiley: New York, 1989.
31. Israelachvili, J. N. *J. Colloid Interface Sci.* **1973**, *44*, 259.
32. Israelachvili, J. N.; Adams, G. E. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1978**, *74*, 975.
33. Biesalski, M.; Rühle, J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 499.
34. Kern, W. *Handbook Of Semiconductor Wafer Cleaning Technology. Science, Technology and Applications*. Noyes Publications: 1993.
35. Mahltig, B.; Jérôme, R.; Stamm, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 4371.
36. Bauer, E.; Maurer, E.; Mehaddene, T.; Roth, S. V.; Müller-Buschbaum, P. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5087.
37. Rühle, J.; Ballauff, M.; Biesalski, M.; Dziezok, P.; Grohn, F.; Johannsmann, D.; Houbenov, N.; Hugenberg, N.; Konradi, R.; Minko, S.; Motornov, M.; Netz, R.

- R.; Schmidt, M.; Seidel, C.; Stamm, M.; Stephan, T.; Usov, D.; Zhang, H. N. *Polyelectrolyte brushes*. Springer: New York, 2004; Vol. 165, p 79.
38. Auroy, P.; Auvray, L.; Léger, L. *Macromolecules* **1991**, *24*, 5158.
 39. Tripp, C. P.; Hair, M. L. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5693.
 40. Klaus, J. W.; Sneh, O.; Ott, A. W.; George, S. M. *Surf. Rev. Lett.* **1999**, *6*, 435.
 41. Radmacher, M.; Fritz-Stephan, M.; Gaub, H. E. *Pure Appl. Chem.* **1992**, *64*, 1635.
 42. Kessel, C. R.; Granick, S. *Langmuir* **1991**, *7*, 532.

CHAPITRE 5

FRICITION AND NORMAL INTERACTION FORCES BETWEEN IRREVERSIBLY ATTACHED WEAKLY CHARGED POLYMER BRUSHES

5.1 Abstract

Polyelectrolyte brushes were built on mica by anchoring polystyrene-polyacrylic acid (PS-*b*-PAA) diblock copolymers at a controlled surface density in a polystyrene monolayer covalently attached to OH-activated mica surfaces. Compared to physisorbed polymer brushes, these irreversibly attached charged brushes allow the polymer grafting density to remain constant upon changes in environmental conditions (e.g. pH, salt concentration, compression, shear). The normal interaction and friction forces as a function of surface separation distance and at different concentrations of added salt (NaCl) were investigated using a Surface Forces Apparatus. The interaction force profiles were completely reversible both on loading and receding and purely repulsive. For a constant polymer grafting density, the influence of the polyelectrolyte charge and the Debye screening effect on the overall interaction forces was investigated. The experimental interaction force profiles agree very well with scaling models developed for neutral and charged polymer brushes. The variation of the friction force between two PAA brushes in motion with respect to each other as a function of surface separation distance appeared to be similar to that observed with neutral brushes. This similarity suggests that the increase in friction is associated with an increase in

* Publié : Liberelle, B.; Giasson, S. *Langmuir* **2008**, *24*, 1550.

mutual interpenetration upon compression as observed with neutral polymers. The effect of the PAA charges and added ions was more significant on the repulsive normal forces than on the friction forces. The reversible characteristics of the normal force profiles and friction measurements confirmed the strong attachment of the PAA brushes to mica substrate. High friction coefficients (ca 0.3) were measured at relatively high pressures (40 atm) with no surface damage or polymer removal.

5.2 Introduction

Surface properties of polymer-coated surfaces are strongly dependent on the polymer conformation which is inherently determined by the way the polymer is attached to the surface, the polymer molecular weight, the degree of ionization of the chain, the surface density, and the environmental conditions (e.g., temperature, pressure, solvent, ionic strength, pH). Controlling the grafting density of the polymer can be achieved by end-grafted polymers, resulting in one parameter by which control over polymer conformation is possible. Additionally, end-grafted polymer chains can adopt various conformations (i.e., pancake, mushroom, and brush) depending on their molecular weight and their surface density. At relatively high grafting densities or in the presence of electrostatic interaction along the polymer chains, the available space the polymers can occupy is limited and the end-grafted chains are forced to stretch out, normal to the surface, forming a brush. The brush conformation exhibits very interesting properties such as controlled wettability, lubricity, adhesion, steric hindrance which are particularly relevant in the stabilization of colloidal particles and lubrication.¹⁻³ The mechanisms underlying the efficiency of polymer brushes to reduce friction or shear force between two sliding surfaces have been the focus of much attention by researchers in the past few years. Studies using the Surface Forces Apparatus and similar molecular techniques have been carried out for different classes of solvated polymer-bearing surfaces in order to elucidate the role of different parameters, such as polymer conformation, solvent quality, type of the substrate, in reducing friction between surfaces.^{2,4-12} In good solvent conditions and under relatively

low applied loads, all polymer-bearing surfaces exhibit a relatively low effective friction coefficient (i.e., $\mu \approx 10^{-3}$).^{5,10,12,13} However, while neutral end-grafted and adsorbed charged polymers exhibit a large increase in friction coefficient at higher loads, the friction mediated by end-grafted charged polymers, under no Debye screening effect, has shown to remain extremely low ($\mu < 10^{-4}$) up to loads corresponding to pressure of few atmospheres.¹⁰ The non-negligible friction or shear force obtained between neutral brushes in good solvent is usually associated with an important increase in effective viscosity of the compressed film together with mutual interpenetration of the opposing neutral polymer layers.¹⁴⁻¹⁷ The very low friction coefficient measured between charged polymer brushes is believed to be due to the exceptional resistance to mutual interpenetration displayed by the compressed charged brushes and the presence of hydrated ions surrounding the charged rubbing polymer segments.¹⁰ In these conditions, the shear force is expected to result from shearing hydrated ions and/or hydrated charged polymer segments which mainly rely on the low effective viscosity of water confined in thin film. Recent studies using molecular dynamic and coarse-grained simulations have shown that two opposing highly charged polyelectrolyte brushes in salt-free water avoid mutual interpenetration upon compression by folding in on themselves.^{18,19} Coarse-grained simulations have shown significant interpenetration between opposing charged brushes under Debye screening effect (in presence of added salt). Under this condition, the dependence of the interpenetration thickness with the grafting distance, the number of monomers, and the separation distance between the two surfaces was found to be similar to that for neutral polymer brushes.¹⁹ Moreover, friction coefficient was found to be directly correlated to the extent of the interpenetration layer between the opposing charged polymer brushes and more specifically to the number of sheared polymer segments within the interpenetration layer regardless of the degree of ionization and the presence of added salt,¹⁹ as also predicted for neutral brushes.^{9,13,20} From the experimental point of view, systematic studies of the effect of polymer charges and added salt on the frictional behaviour of polyelectrolyte brushes appear rather scarce certainly due to the difficulties in controlling the grafting density and the location of the slip plane. Indeed, to achieve such experimental studies, it is essential to ensure that the grafting density of the polymer remains constant regardless of the environmental conditions (e.g., ionic

strength, pH, solvent condition, compression, shear). Most studies concerned with the investigation of the molecular frictional properties of charged polymers were carried out using the Surface Forces Apparatus (SFA) and with polymers, surfactants or initiators that were attached to the mica surfaces via physical interactions.^{2,9,10,13,20,21} These methods are relatively easy and provide a satisfying reproducibility of data. However, when the polymer chains are adhered to surfaces by physical interactions, such as electrostatic or hydrophobic, the grafting density can change under shear or upon changes in environmental conditions. Indeed, it was shown that the surface density of charged polymer brushes formed via self-adsorption of diblock copolymers on surfactant coated mica surfaces varied upon changes in the ionic strength of the aqueous media in which they were immersed.²² In fact, these physisorbed polymer brushes were detached from surfaces when subjected to lateral shear forces under relatively high loads.¹⁰ Moreover, in aqueous media, a slip can occur at the polymer-surface interface instead of the polymer-polymer interface because of the presence of water and consequent hydration of the anchoring end groups at the hydrated surface. Consequently, low friction between two opposing brushes would be measured under these conditions. The measured low friction would not be directly associated with the friction occurring between two opposing brushes but rather with the sliding of the hydrated anchoring end groups on the hydrophilic mica. This sliding effect was observed with surfactant-coated mica surfaces.²³ Therefore, polymers that are robustly bound to the mica surface via covalent bonds are required in order to accurately and reliably determine the relationships between the type of end-grafted polymers (i.e., degree of ionization, degree of polymerization, surface density), the environmental conditions, and its frictional behavior.

In this work, irreversibly attached polyelectrolyte brushes to mica surfaces are used to investigate the effects of the polymer charges (or degree of ionization) and added salt on the normal and the friction forces between two opposing polymer brushes. We studied an annealed polymer brush, for which the fraction of charged monomers is variable because its degree of ionization can be controlled through pH and the concentration of added salt.²⁴⁻²⁶ We used a neutral (hydrophobic)-charged (annealed) diblock copolymer, poly(styrene)-poly(acrylic acid) PS-*b*-PAA, firmly rooted in a

polystyrene (PS) monolayer at a controlled surface density based on the approach developed by Currie et al. using Langmuir-Schaeffer technique.²⁷ According to this approach, diblock copolymer chains are strongly anchored to a PS substrate through irreversible entanglement in a glassy state between the PS blocks of the copolymers and the PS chains of the substrate. In our study, the PS substrate consists of a polystyrene monolayer chemically end-attached to an OH-activated mica surface. Chemically end-grafted PS monolayers ($M_n = 7500$ g/mol) have shown to be relatively stable in aqueous media below the glass temperature of the PS chains.²⁸ Using these irreversibly attached brushes, we can ensure that the resulting shear force between the opposing brushes arises from a slip plane located at the brush-brush interface. In this way, the effect of the electrostatic contribution, via changes in pH and added salt concentrations, on the resulting tribological properties of polymer brushes can be systematically studied.

5.3 Materials and methods

5.3.1 Materials

Chlorodimethylsilyl-terminated polystyrene PS-SiCl and poly(styrene)-poly(acrylic acid) diblock copolymer PS-*b*-PAA were provided by Polymer Source Inc. (Montreal, QC, Canada). The PS-SiCl consists of 72 styrene monomers ($M_n = 7500$ g/mol; polydispersity index, P.I. = 1.07) and the PS-*b*-PAA consists of 30 styrene monomers ($M_n = 3200$ g/mol) and 165 acrylic acid monomers ($M_n = 12500$ g/mol) with P.I. = 1.12. The polymers were used as received without further purification. Milli Q quality water was obtained from a Millipore Gradient A 10 purification system (resistance 18.2 M Ω .cm, TOC = 4 ppb). Toluene and tetrahydrofuran (THF) were purchased from VWR International Inc. and were distilled under strict anhydrous conditions (simple distillation at boiling point under argon for tetrahydrofuran and fractional distillation under argon for toluene). Sodium chloride (99.999 %, Alfa Aesar) and hydrochloric acid (HCl ACS grade, EMD Chemicals) were purchased from Fisher Scientific Co. Ruby mica sheets were provided by S & J Trading Inc. (Glen

Oaks, NY, USA) and the optical adhesive was obtained from Norland Products Inc., NJ, USA.

5.3.2 Atomic Force Microscopy (AFM)

AFM imaging was 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 512r2).

5.3.3 Contact angle measurement

Contact angle measurements were performed using a FTA200 Dynamic Contact Angle Analyzer (First Ten Angstrom). All measurements were carried out in equilibrium static mode using MilliQ quality water as the probe liquid. Equilibrium contact angles θ correspond to the mean values of measurements made at three different locations on two different surfaces. Data analysis was performed using the FTA32 Video software.

5.3.4 Polystyrene monolayer preparation

All surface manipulations were performed under a clean laminar airflow cabinet, preventing dust deposition on the surfaces. Large sheets of freshly cleaved mica surfaces were used for the surface characterization (AFM imaging and contact angle measurements) whereas small back-silvered mica sheets (ca 1 cm²) glued on cylindrical disks (R = 2 cm) were used for thickness and force measurements using the Surface Forces Apparatus (SFA). End-grafted polystyrene monolayers on mica surfaces were prepared as recently reported.²⁸ Briefly, the mica surfaces were treated with

argon/water-vapor plasma to generate surface silanol groups. The mica surfaces were placed under vacuum ($P = 5 \times 10^{-1}$ mTorr) in the plasma chamber (Plasma Prep II from SPI Supplies) and the gases were introduced to reach partial pressures of 80 mTorr for argon and 300 mTorr for water-vapor. Plasma activation was performed for 5 min at 40 W. After the plasma treatment, the mica surfaces were left in the plasma chamber under vacuum during 5 min and then introduced in dry schlenks. A chlorodimethylsilyl-terminated polystyrene solution (0.5 mg of PS-SiCl per mL of cyclohexane and 5 μ L of distilled pyridine per mL of solvent) was then injected through a 0.2 μ m PTFE filter in the Schlenks. After a reaction time of 2.5 h at room temperature, the surfaces were taken out of the Schlenks and placed at 120 °C in an oven under vacuum for 12 hours. Finally, the surfaces were washed by soaking them in freshly distilled toluene for 5 min. The resulting PS monolayers have shown to be very smooth and homogeneous (RMS = 0.14 nm) and do not exhibit dewetting phenomena or aggregate formation.²⁸

5.3.5 Polyacrylic acid brushes preparation

The methodology used to prepare polyacrylic acid (PAA) brushes on PS substrates is based on the work of Currie et al.²⁷ using the Langmuir-Schaeffer (LS) technique. With this approach, an organized PS-*b*-PAA monolayer is transferred horizontally from the air/water interface to a mica substrate bearing a PS monolayer. By heating above the glass transition temperature of the PS, the PS blocks diffuse in the PS monolayer chemically end-grafted to the mica substrate. A subsequent cooling at room temperature brings the PS is in a glassy state allowing the diblocks to be firmly rooted in the PS monolayer. We used a PS monolayer covalently attached to mica surface rather than a thick PS layer physisorbed to mica or silica as reported by Currie et al.²⁷ The deposition of the PS-*b*-PAA diblocks using Langmuir-Blodgett²⁹ or Langmuir-Schaeffer transfer is usually achieved with salt-free or low salt aqueous subphases.^{27,30,31} However, a salt-free subphase does not allow homogeneous monolayers to be transferred. This is most likely due to the various phase transitions observed on the surface pressure-area isotherm which are associated with changes in the degree of ionization of the PAA chains as the monolayer is compressed with no added

salt.²⁴ We used a highly salted subphase because the degree of ionization of the PAA chains is expected to remain constant during the Langmuir film compression. Under this condition, the isotherm exhibits a clear transition between a gas phase and a homogeneous condensed liquid phase corresponding to a salted brush regime.²⁴

The Langmuir-Blodgett (LB) trough (300 x 200 x 5 mm) used is from Nima Technology (Coventry, England). Prior to each PS-*b*-PAA monolayer transfer, the Teflon tray and the Wilhelmy plate were thoroughly cleaned with THF and rinsed several times with MilliQ water. The Langmuir trough was then filled with approximately 500 mL of MilliQ water containing 0.1 M NaCl and at pH 4.5 using concentrated HCl. The spreading solution was prepared by dissolving PS-*b*-PAA in anhydrous THF at a concentration of 1 mg/mL at 25 °C. 60 μ L of the stock solution was mixed with 40 μ L of distilled toluene in a small vial prior to the spreading at the air/water interface. About 100 μ L of the spreading solution was deposited dropwise at the air/water interface of the Langmuir trough. The solvent was allowed to evaporate for 30 min and then, the barrier was moved at a compression rate of 5 mm/min. The brush regime was observed for molecular areas σ^{-1} ranging from 5 to 3 nm²/chain (data not shown). The transfer was achieved at a surface pressure Π of 8.5 mN/m corresponding to a σ^{-1} of 4.5 nm²/chain (or an interchain distance s of 2.1 nm). The organized Langmuir film was horizontally transferred at a dipping rate of 1 mm/min, dried in air for few minutes in a laminar flow cabinet and placed in an oven at 120 °C during 10 min allowing the PS blocks to diffuse in the chemically end-attached PS monolayer. After cooling at room temperature, the surface was finally intensively rinsed with MilliQ water to remove any residual salt that could have remained trapped inside the brush.

5.3.6 Normal interaction forces and layer thickness measurements

The force profiles (interaction force as a function of surface separation distance) and the thickness of the polymer layers were determined using a Surface Forces Apparatus (SFA Mark II) which is well described in the literature.^{32,33} Back-silvered mica surfaces were glued silver side down on the SFA cylindrical disks (curvature radius of 2 cm) using optical adhesive. The two disks were mounted in the SFA chamber into a cross cylinder geometry in particle free atmosphere. The force as a function of surface separation between the surfaces was determined by measuring the deflection of a variable stiffness spring that supports the lower surface. The distance between the two opposing back-silvered mica substrates was measured using an interferometry technique that uses fringes of equal chromatic order (FECO).³² The reference distance ($D = 0$) was set as the adhesive contact between the two bare mica surfaces in air. The thickness of the grafted polymer layers was assumed to correspond to twice the separation distance between the two polymer-bearing surfaces in adhesive contact under no external load. The PS-*b*-PAA grafting density σ was evaluated from the dry film thickness d , the number-average molecular weight ($M_n = 12500$ g/mol), the dry PS-*b*-PAA density ρ of 1.19 g/cm³ and assuming homogeneous density throughout the film according to:³⁴

$$\sigma = (d \rho N_A) / M_n \quad (5.1)$$

where N_A is the Avogadro number.

5.3.7 Friction measurements

The friction force F_S was measured by displacing the upper surface horizontally using a motor-driven sliding device.³⁵ The upper surface is connected to a vertical cantilever spring whose lateral deflection, allowing friction force to be determined, is measured using strain gauges.³⁵ The resolution in measuring friction force was 3×10^{-3} mN. The lateral sliding speed was set to 1 $\mu\text{m/s}$ for comparison with previously

reported results.^{2,9,10,12} The normal force (or load) F_N can be regulated with the positioning mechanisms for displacing the surfaces vertically.

5.4 Results and discussion

5.4.1 Surface characterization

As described in the experimental section, the polyacrylic acid (PAA) brushes were formed by irreversibly entangling the polystyrene (PS) blocks of PS-*b*-PAA copolymers in a PS monolayer chemically end-attached to a mica surface (Figure 5.1).

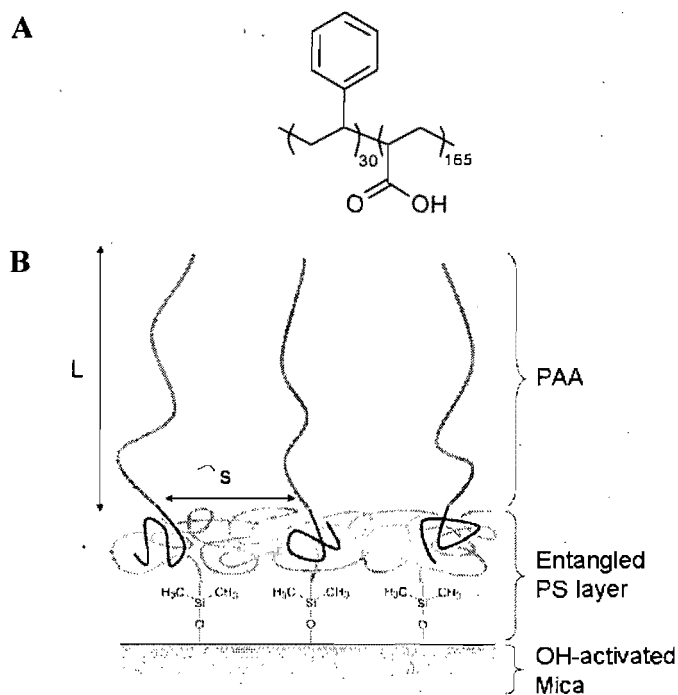


Figure 5.1: (A) Chemical structure of the polystyrene-*b*-polyacrylic acid (PS-*b*-PAA) (B) Schematic representation of the PS-*b*-PAA brush in good solvent with the PS block entangled in a PS monolayer covalently end-grafted on a OH-activated mica surface. s : PAA interchain distance, L : PAA unperturbed brush height.

The main characteristics of the PS substrate (dry covalently end-attached PS on mica) and the brush (anchored PS-*b*-PAA monolayer) are reported in Table 5.1. As reference, mica surfaces are initially hydrophilic, showing a static water contact angle of 0°.

Table 5.1: Surface characteristics of a bare mica surface, a chemically end-grafted polystyrene (PS) monolayer and a PS-*b*-PAA monolayer grafted onto a PS-coated mica surface^a

	Water contact angle ($\pm 1^\circ$)	Thickness ^b (± 0.1 nm)	RMS ^c (nm)
Bare mica	0		0.09
PS monolayer	92	2.6	0.14
PS- <i>b</i> -PAA monolayer grafted onto the PS-monolayer	23	7.7	0.52

^aThe layers were prepared as described in the experimental section with a molecular area σ^{-1} of $4.5 \text{ nm}^2/\text{chain}$. ^bMeasured using SFA. The surfaces were dried under vacuum overnight and then dried the SFA chamber under nitrogen gas flow for 1h prior to thickness measurements. The measured thicknesses correspond to twice the separation distance in adhesive contact between the surfaces under no external load. ^cDetermined using AFM ($4 \mu\text{m}^2$).

As expected, the PS-coated substrate is hydrophobic with a water contact angle of $92 \pm 1^\circ$ as also reported in literature.^{36,37} After the PS-*b*-PAA monolayer deposition and its subsequent annealing, the water contact angle decreases to $23 \pm 1^\circ$ indicating the presence of the hydrophilic PAA blocks exposed to the air. AFM images in air reveal a relatively smooth (RMS = 0.52 nm) and a homogeneous grafted layer of PS-*b*-PAA (Figure 5.2) compared to similar systems reported in the literature where heterogeneity and aggregation phenomena are observed.²⁹ The surface roughness slightly decreases (RMS = 0.40 nm) when the grafted layer was immersed in pure MilliQ water (data not shown).

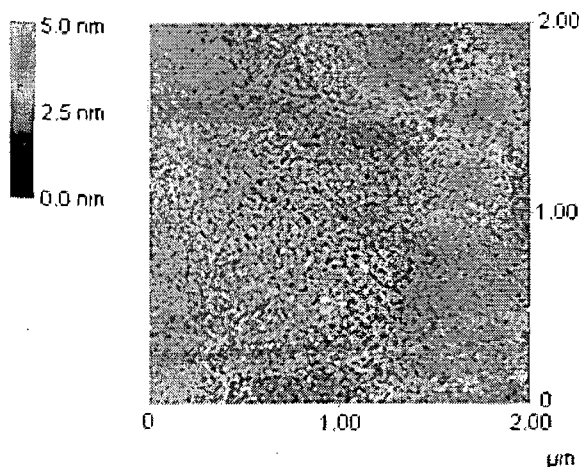


Figure 5.2: AFM characterization in air of the PS-*b*-PAA layer anchored in a PS monolayer covalently end-grafted on an OH-activated mica surface. The molecular area σ^{-1} is $4.5 \text{ nm}^2/\text{chain}$ (see text for details).

The dry thicknesses of the covalently end-grafted PS and the final system (PS-*b*-PAA rooted in the PS monolayer) measured with the SFA correspond to 2.6 and $7.7 \pm 0.1 \text{ nm}$ respectively. Assuming that the difference between both thicknesses, i.e. $d = 5.1 \pm 0.1 \text{ nm}$, corresponds to the thickness of the PS-*b*-PAA layer, the calculated molecular area σ^{-1} of the PAA chains which is $4.3 \pm 0.2 \text{ nm}^2/\text{chain}$ (eq 5.1). This value is in a good agreement with σ^{-1} used for the LS transfer ($4.5 \text{ nm}^2/\text{chain}$). The corresponding interchain distance, $s = 2.1 \text{ nm}$, is well below the Flory radius R_F of neutral PAA chains in good solvent ($R_F = Na^{0.6} = 5.3 \text{ nm}$, where a is the characteristic dimension of each repeating unit, 0.25 nm , and N is the average number of monomer units of the PAA block, 165). Therefore, the conformation of the copolymer chains is a brush structure.

5.4.2 Force profiles

Figure 5.3A shows the reproducible force profiles between two PS-*b*-PAA grafted layers ($\sigma^{-1} = 4.5 \text{ nm}^2/\text{chain}$) measured in water at pH 5.5 and 25°C for different concentrations of added salt (0, 10 and 100 mM NaCl). For all force profiles, the lower

surface was moved up (loading), or down (receding), step by step at a constant driving velocity of 4 nm/s. Before each distance measurement, a wait-time of 15 s was sufficient for the separation distance to stabilize (i.e., variation less than 0.1 nm). The experiments were performed with four different pairs of mica surfaces and reproduced on different contact positions with the same pair of surfaces.

On loading, the surfaces deformed at small separation distances (22, 31 and 29 nm for 0, 10 and 100 mM NaCl, respectively). The total time elapsed between the beginning of surface deformation and the minimal distance on loading was ca 2 hours. 10 min of wait-time was set between loading and receding and a wait-time of 1 hour between the decompression and the subsequent compression. The force profiles measured on loading and receding are similar and purely repulsive which indicate that no adhesion force could be measured under our experimental conditions. No difference in the force profiles was observed between the first and the subsequent loading for a same contact position (Figure 5.3A). Force profiles between surfaces bearing polymers often show a difference between the first and the subsequent force profiles.^{12,38-41} Such changes can be irreversible^{39,40} or, in some cases, several hours are required to recover the initial behavior.⁴² The difference between the first and subsequent loading is usually observed with polymers attached to surfaces through physical interactions and is explained by irreversible changes in the polymer conformation⁴⁰ or changes in the grafting density.^{38,42} Our reproducible data strongly suggests that the grafting density of the polyelectrolyte layers does not change upon compression and decompression between the two surfaces and that the initial polymer conformation is maintained.

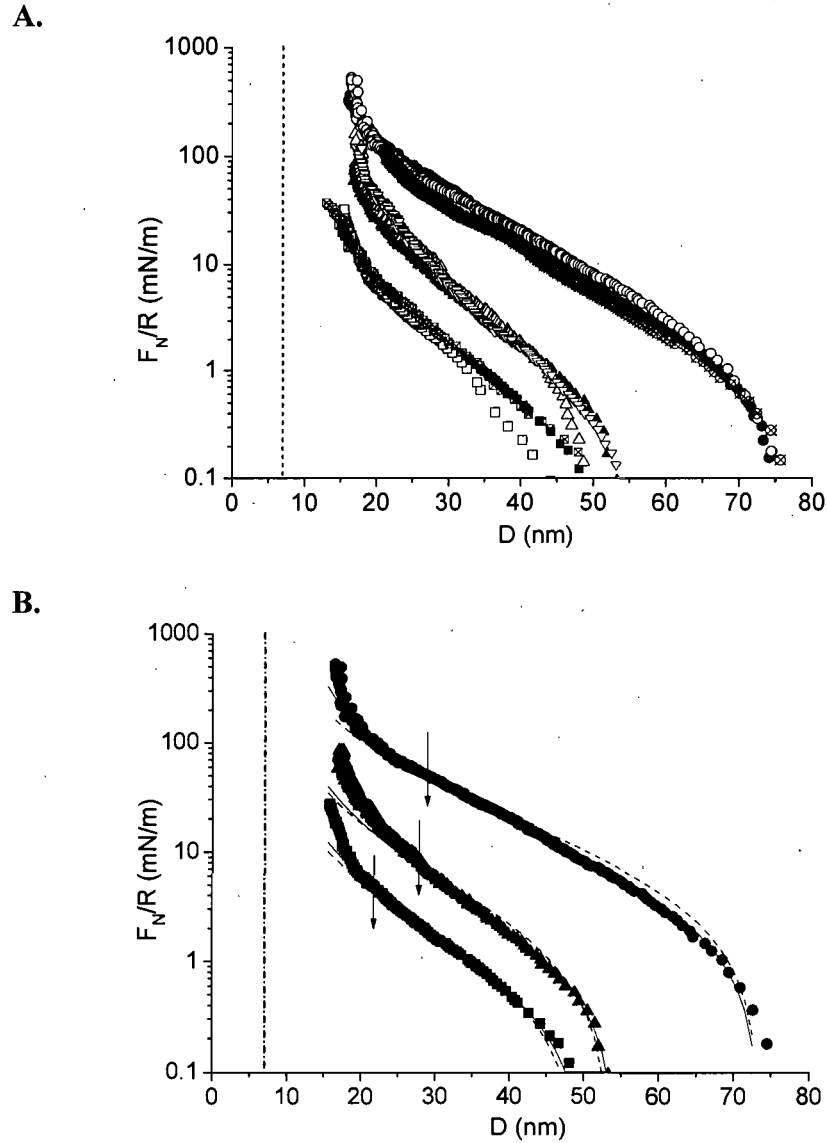


Figure 5.3: (A) Normalized normal force F_N/R as a function of the separation distance D measured between two opposing PAA brushes in water at pH 5.5 for different salt concentrations: (■) no added salt, (●) 10 mM NaCl, (▲) 100 mM NaCl and for a molecular area σ^{-1} of $4.5 \text{ nm}^2/\text{chain}$. Solid (■, ● and ▲), open (□, ○ and △) and crossed open (⊠, ⊗ and ▽) symbols correspond to the first loading, receding and the subsequent loading, respectively. (B) Alexander-de Gennes (solid lines) and Biesheuvel (dashed lines) fits for the force profiles illustrated in (A) using eq 5.4 and eq 5.6 with the fitted parameters reported in Table 5.2 and Table 5.3, respectively: (■) without added salt, (●) 10 mM NaCl, (▲) 100 mM NaCl. $D = 0$ corresponds to the mica-mica contact in air. The dashed line corresponds to twice the thickness of entangled PS layer (7.5 nm).

The existence of long-ranged purely electrostatic forces, or double layer forces, between charged polymer brushes has been controversially discussed in literature.^{42,43} Several theories⁴⁴⁻⁴⁶ assume that for a dense charged brush, most of the counterions are localized inside the brush even when the brush is in contact with a salt-free solution⁴⁷ explaining the absence of an effective electric potential at the brush/water interface. However, long-ranged electrical double layer forces have been experimentally observed between quenched²² and annealed⁴⁸⁻⁵¹ brushes. Our experimental profiles (Figure 5.3A) do not exhibit the characteristic long-ranged exponential decay of the double layer electrostatic interactions. Therefore, the measured forces are most probably due to electro-steric repulsions arising at the physical contact between the two opposing charged brushes. With no added salt, the onset of the interaction forces corresponds to a relatively short distance ($D_0 \approx 45$ nm) compared to twice the fully extended chain length Na (or contour length) that is 82 nm ($Na \approx 41$ nm). The onsets of interactions with 10 and 100 mM of added salt are larger than that with no salt ($D_0 \approx 65$ nm for 10 mM and $D_0 \approx 50$ nm for 100 mM) but also smaller than twice the polymer contour length. The magnitude of interaction forces in presence of added salt is also higher than with no salt. Since the grafting density of the PAA brushes remains constant, the variation in the range and magnitude of the interaction forces upon variation in salt concentration can be solely attributed to the variation of electrostatic interactions between and within the PAA chains. It is known that the degree of ionization α of annealed brushes is strongly influenced by the salt concentration.^{24-26,51-53} Indeed, addition of low amounts of monovalent ions facilitates the dissociation of the acid groups of the PAA chains. The degree of ionization of the brush α is expected to vary with the concentration of added monovalent salt ρ_s and the pH according to:²⁶

$$\alpha \approx \left(\frac{\alpha_b}{1 - \alpha_b} L \sigma^{-1} (\rho_{H^+} + \rho_s) \right)^{1/2} \quad (5.2)$$

where L is the unperturbed chain length, ρ_{H^+} is the proton concentration in the bulk, σ is the grafting density and α_b is the degree of ionization of the chains in the bulk solution. According to this model, the degree of ionization of the brush increases with salt concentration and becomes negligible with no added salt for high grafting densities σ .

The degree of ionization α increases with salt concentration up to a maximum value which corresponds to the value in the bulk solution, i.e. α_b . Above this value, the brush is in a salted regime and its degree of ionization α is expected to remain constant with an increase of the salt concentration.²⁶ Acidic dissociation constant pKa for PAA in bulk aqueous solutions ranges from 4.5 to 6.5 depending on the salt concentration and the polymer molecular weight.^{24,54-56} The pKa of a charged polymer brush can also vary with the grafting density.²⁷ We used a value for pKa of 5.5 as reported in literature for a similar system.²⁴ In our experimental conditions (pH 5.5, $\sigma^{-1} = 4.5 \text{ nm}^2/\text{chain}$), using the corresponding unperturbed chain length (Table 5.2) and assuming $\alpha_b = 0.5$ at pH 5.5, the degree of ionization of the PAA brushes is expected to be negligible ($\alpha \approx 0.01$) with no added salt (eq 5.2). A maximum value for α of 0.5 is expected at 10 mM NaCl. Above this salt concentration, the brush is assumed to be in the salted regime. Therefore, the decrease in the onset of the interaction forces as the salt concentration is increased from 10 to 100 mM suggests the presence of a Debye screening effect within the polyelectrolyte brush (of constant degree of ionization) which causes the brush to collapse.

Although we cannot unequivocally demonstrate that the repulsive forces are only due to the brush structure, by analyzing the results in terms of this picture, we may obtain further insights. Toward this end, the measured force profiles between the PAA brushes were compared to the theoretical forces between two opposing neutral polymer brushes using the scaling formalism developed by Alexander and de Gennes (AdG):^{57,58}

$$\frac{F_N(D)}{R} = \frac{16\pi kTL}{35s^3} \left[7 \left(\frac{2L}{D} \right)^{5/4} + 5 \left(\frac{D}{2L} \right)^{7/4} - 12 \right] \quad (5.3)$$

where s is the average distance between two end-grafted chains, D is the separation distance between the two surfaces and L is the thickness of the unperturbed brush layer. This equation gives the interaction force in terms of an osmotic repulsion and elastic energy for separation distances D smaller than twice the thickness of the unperturbed polymer layer $2L$. The fits were done by setting $D=0$ as twice the thickness of the entangled PS layer. The contribution of the PS block to the total PS layer thickness is

evaluated to be 1.15 nm using eq 1 ($\sigma^{-1} = 4.5 \text{ nm}^2/\text{chain}$, $M_n = 3200 \text{ g/mol}$ and $\rho = 1.09 \text{ g/cm}^3$). The thickness of one entangled PS layer (end-grafted PS monolayer with anchored PS blocks) is estimated to be 3.75 nm. Therefore, a distance of 7.5 nm was subtracted from all measured distances before fitting the experimental force profiles to the eq 5.3. Even if the AdG model (eq 5.3) was developed for neutral polymer brushes, it represents our experimental data reasonably well as shown in Figure 5.3B. Indeed, the electrostatic contribution in the total force profiles between charged brushes exhibits a “S shape” behavior,⁵⁹ typical of the behavior of neutral polymer brushes. Therefore, the electrostatic contribution can be indirectly considered in the prefactor of the AdG model. The three fits were performed using a fixed interchain distance of $s = 2.1 \text{ nm}$ corresponding the value used for LS deposition. The variable parameters were the brush height L and the arbitrary prefactor. The change in brush thickness and prefactor upon change in salt concentration is presented in Table 5.2.

Table 5.2: Surface characteristics of a bare mica surface, a chemically end-grafted polystyrene (PS) monolayer and a polyacrylic acid (PAA) monolayer grafted on a PS-coated mica surface^a

	No added salt	10 mM NaCl	100 mM NaCl
Numerical prefactor	0.020	0.105	0.046
Unperturbed chain length L (nm)	21	32	23

^aUsing eq 3. The corresponding fits are reported in Figure 5.3B. The interchain distance s was fixed to 2.1 nm, corresponding to the experimental value. The fitted chain length does not take into account the entangled PS layer.

At a constant grafting density, increasing salt concentration in the osmotic regime (from 0 to 10 mM) leads to an increase in brush thickness which is expected by the increase in the degree of ionization of the PAA brush. An increase in salt concentration, above 10 mM of added salt, leads to a decrease in brush thickness caused

by the Debye screening effect within the brush, as previously mentioned. Moreover, the observed variation in brush thickness as a function of concentration of added salt is in good agreement with reported data on polyacid brushes.^{24,51-53} The best fit representing the force profile with no added salt was obtained with an unperturbed brush thickness of 21 nm. This value is significantly larger than the equivalent neutral brush thickness ($L = s N (a/s)^{2/3} \approx 10$ nm) considering similar values for N , a and s . Therefore, the conformation of the PAA chains is stretched probably due to the presence of charges along the chains. Indeed, the thickness is in good agreement with PAA thickness reported in presence of a small amount of added salt (10^{-4} M NaCl)²⁴ where the chains are expected to be partially ionized. In spite of the careful washing of the grafted PS-*b*-PAA with MilliQ water after the LS deposition using a salted subphase, it is possible that some residual salt remained trapped inside the brush in salt free solution.

The experimental force profiles can also be compared with a more complete model which takes into account the electrostatic contributions. The theories developed for charged brushes^{25,26,46,60} are based on the AdG model and treat the electrostatic contributions for quenched and annealed polymer brushes assuming a local electroneutrality inside the brush. We used the scaling theory recently developed by Biesheuvel⁵⁹ which treats the elastic, the excluded volume, and electrostatic contributions separately. According to this model, the interaction force as a function of separation distance between two opposing annealed polymer brushes is expressed as:

$$\frac{F_N(D)}{R} = 4\pi kT\sigma \left[\left(\frac{3D^2}{2lNa^2} \right) + \left(\frac{N^2\sigma v}{2lD} \right) + \left(\frac{N}{m} \ln(1-\alpha) - \frac{2\rho_s D}{\sigma} \left(\sqrt{1 + \left(\frac{N\sigma\alpha}{2\rho_s mD} \right)^2} - 1 \right) \right) \right]_{D=2L}^D \quad (5.4)$$

where la is the Kuhn segment length (l is a multiple of a), v is the excluded volume parameter, $1/m$ is the fraction of ionizable monomers. In the osmotic regime, the degree of ionization α of an annealed brush is a function of the separation distance D :²⁶

$$\alpha \approx \left(\frac{\alpha_b}{1-\alpha_b} \frac{D}{\sigma} (\rho_{H^+} + \rho_s) \right)^{1/2} \quad (5.5)$$

The first term in the right hand side of the eq 5.4 corresponds to the conformational contribution (also called elastic), the second one corresponds to the monomer concentration (monomer excluded volume) and the last one expresses the electrostatic contributions (including the electrostatic contribution of polyelectrolyte charges and the osmotic pressure of counter-ions). In the salted brush regime, the third term (electrostatic contribution) can be simplified and the eq 5.4 becomes:⁵⁹

$$\frac{F_N(D)}{R} = 4\pi kT\sigma \left[\left(\frac{3D^2}{2lNa^2} \right) + \left(\frac{N^2\sigma v}{2lD} \right) + \left(\frac{\rho_s (\alpha\sigma N / 2m\rho_s)^2}{\sigma} \left(\frac{1}{D} \right) \right) \right]_{D=2L}^D \quad (5.6)$$

The eq 5.4 and 5.6 have been successfully used to represent the force profiles measured between quenched brushes (polystyrene sulfonate) in the osmotic and salted brush regimes.^{43,59} They also represent our experimental data reasonably well as shown in Figure 5.3B. The fixed parameters were a (0.25 nm), N (165), σ^{-1} (4.5 nm²/chain), v (0.097 nm³),⁶¹ m (1) and the adjustable parameters were ρ_s , l , α , L and the prefactor. The fitted values are reported in Table 5.3. The prefactors are found to be identical for the three fits compared to the ones used in the AdG model which vary from 0.02 to 0.1. In the salted regime, the interaction forces are dominated by the electrostatic contribution (last term in eq 5.6) which exhibits a “S shape” profile similar to the one representing the monomer excluded volume effect in AdG model. Therefore, in the salted regime, a change in the degree of ionization of the polymer or in added salt concentration is mainly expressed by a change in the electrostatic interactions. On the other hand, in the osmotic regime ($\rho_s < 10^{-5}$ mol/L), the interaction forces are dominated by the steric repulsion (monomer excluded volume and conformational contributions) according to eq 5.4. In this regime, a change in the degree of ionization or in salt concentration does not affect the electrostatic contribution. Therefore the magnitude of the total interaction forces is not sensitive to charge effects in osmotic regime. These observations mean that the effect of polymer charges and added ions should mainly be expressed by a change in the electrostatic contribution. This explains the fact that the AdG model can represent very well the behavior of charged brushes. In presence of added salt, the best fits were obtained using the experimental values of ρ_s and the value of α predicted for salted brushes ($\alpha = 0.5$). For no added salt, the best fits

could be obtained with any values of ρ_S smaller than 10^{-5} mol/L regardless of the degree of ionization. As mentioned before, a change in the degree of ionization does not affect the magnitude of the total interaction force in this osmotic regime. Therefore, the degree of ionization of the chains in the no added salt solution can not be predicted by the model (eq 5.4). The unperturbed chain lengths obtained from the fits are consistent with the ones determined using the AdG model. The values of l associated with the Kuhn segment length la range from 3 (with added salt) to 5 (with no added salt), in good agreement with the Kuhn length reported for PAA.^{59,62}

Table 5.3: Fitted parameters for the Biesheuvel model^a

	No added salt	10 mM NaCl	100 mM NaCl
Numerical prefactor	0.001	0.001	0.001
Unperturbed chain length L (nm)	21	32	23
Kuhn parameter l	5	3	3
Salt concentration ρ_S (mM)	$< 1 \times 10^{-5}$	10	100
Degree of ionization α	0-1	0.5	0.5

^aUsing eq 5.4 and 5.6 (see text for details). The corresponding fits are reported in Figure 5.3B. The fixed parameters were the segment length $a = 0.25$ nm, the number of monomer unit in the PAA block $N = 165$, the molecular area $\sigma^{-1} = 4.5$ nm²/chain, the volume of one PAA monomer $v = 0.097$ nm³ and the fraction of ionizable segments $1/m = 1$ (all the segments are considered as ionizable). The fitted chain length does not take into account the entangled PS layer.

A discrepancy between both models (AdG and Biesheuvel) and the experimental force profiles is observed at small separation distances for which the FECO fringes were flatten (data not shown). This flatten shape is directly associated with an increase in the contact area between the surfaces as they deform under high applied loads. In these conditions, the cross cylinder geometry considered in eq 5.3, 5.4 and 5.6 is not valid. Because the increase in the interaction area as the separation

distance decreases is larger than the one predicted by the cross cylinder geometry, the models underestimate the experimental measured force.

5.4.3 Friction forces

The friction forces were measured at different separation distances ranging from 100 (beyond the onset of the measured normal forces) to ca 23 nm at a constant sliding velocity of 1 $\mu\text{m/s}$. We do not present the velocity or shear-rate dependence of the shear force in this paper. The main objective is to elucidate the role of the electrostatic interactions on the frictional behavior by comparison with previously reported data. The friction measurements were done by sliding the upper surface in a unilateral direction over a traveled distance of 15 μm at given surface separation distances. The total sliding or traveled distance was larger than the separation distance between the two surfaces. The surface separation was changed on loading. Measurements of friction forces were achieved at different separation distances on two different contact positions and for two different pairs of surfaces. For some experiments, the surfaces were allowed to slide past each other more than once on the same traveled path and in different sliding directions. The reproducibility of these data confirmed the irreversibility of the PAA layer grafting. For all reported friction measurements, no surface damage was observed via the analysis of the FECO fringes. However, a considerable increase in the friction force associated with surface damage was observed at relatively high loads corresponding to a same pressure (ca 40 atm) for the three different systems (i.e. different added salt concentrations). Figure 5.4 shows a typical friction trace with no damage recorded over a traveled distance of 15 μm and at a separation distance $D = 40 \text{ nm}$ ($F_N \approx 3 \text{ mN}$) between two opposing PAA-coated surfaces in 10 mM NaCl solution. All friction traces showed a sharp increase in the friction force over a distance of ca 3 μm corresponding to the start of the sliding motion and then exhibited a plateau where the kinetic friction force F_s was determined. The reported values of F_s correspond to the average value of the plateau with the mean squared error. A friction force F_s of $0.220 \pm 0.003 \text{ mN}$ can be deduced from the trace shown in Figure 5.4.

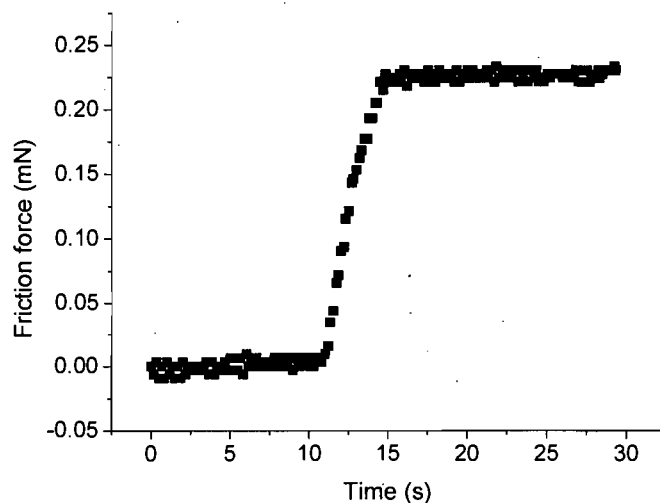


Figure 5.4: Friction force recorded between two PAA brushes at $D = 40$ nm, in 10 mM NaCl aqueous solution and at pH 5.5 in response to the applied lateral motion of the upper surface at constant sliding velocity ($1 \mu\text{m/s}$). The motion was initiated at $t = 10$ s.

Friction measurements were carried out at separation distances larger than the onset of normal interactions (data not shown) in order to determine the maximal separation distance for which the friction force was significant. This maximal distance corresponds to the onset of the normal forces ($D = 2L$) that is 32, 55 and 40 nm for the PAA brushes with no added salt, 10 mM and 100 mM NaCl respectively (Figure 5.3). The magnitude of friction force is often expressed in terms of the friction coefficient μ which is the friction or shear force F_S divided by the normal force or applied load F_N pressing the two surfaces together, $\mu = F_S/F_N$. However, expressing friction force in terms of friction coefficient might suggest that the friction force is directly proportional to the applied load which is not necessarily true. The relationship between the friction force F_S and the normal load F_N for the three different systems (with and with no added salt) is depicted in Figure 5.5.

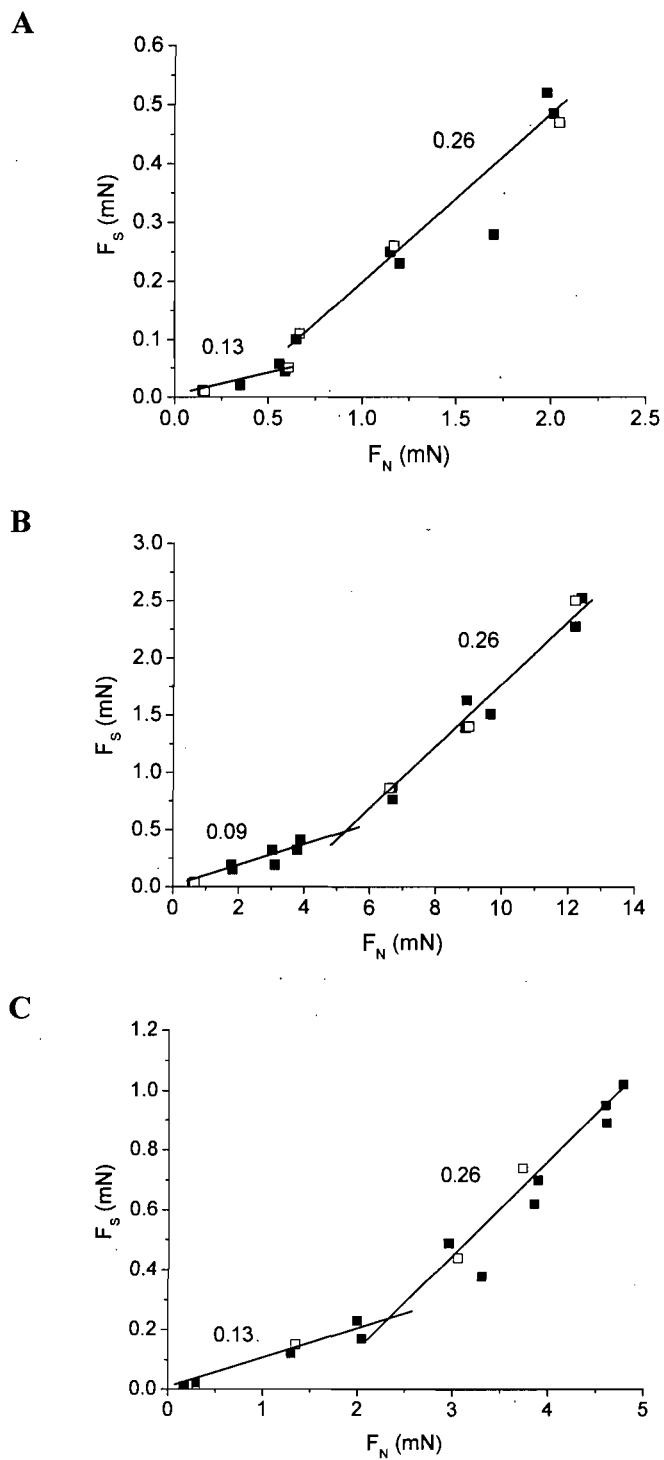


Figure 5.5: Friction force F_S as a function of the normal force (load) F_N between two opposing PAA brushes across water sliding against each other at a constant sliding velocity ($1\mu\text{m/s}$) over a traveled distance of $15\mu\text{m}$. At pH 5.5, (A) without added salt, (B) 10 mM NaCl and (C) 100 mM NaCl. (■) First and (□) second measurement on the same location. The solid lines correspond to the limit values of effective friction coefficients, $\mu = F_S/F_N$.

The F_S versus F_N curves can be divided into two linear regimes from which two friction coefficients can be extracted which set the limit values of μ . A relatively low constant friction coefficient of ca 0.1 is observed in a low applied load regime whereas a value of 0.26 is obtained at high normal loads (or for small separation distances). Lower friction coefficients have been reported with charged and non charged polymers at loads lower than the ones reported in our study.^{4,5,9,13} However, for loads ranging from 0.5 to 5 mN and under similar sliding velocities (ca 1 $\mu\text{m/s}$), higher friction coefficients are usually observed.^{8,12} Only physisorbed highly charged polymer brushes have shown to give rise to very low friction coefficients under relatively high applied loads.¹⁰ These highly charged brushes were physisorbed on a surfactant-coated mica surface and immersed in water with no added salt (i.e., with no Debye screening effect). The reported low friction coefficients can be the result of a higher degree of ionization compared to the one with annealed brushes as predicted by simulations^{18,19} or to the presence of a slip plane at the surfactant/surface interface which is not assessed in the reported study.¹⁰ A friction coefficient of 0.3 is typical of values encountered for damaged sliding surfaces or sliding surfaces that come into direct contact. Such friction coefficients usually occur for physisorbed neutral and charged brushes at pressures of only few atmospheres where damage or polymer desorption occur.⁸⁻¹⁰ Polymer desorption arises when the physical interactions between the polymer and the surface are not strong enough to sustain high loads under shear so that the polymer chains detach from the surfaces. However, all our reported high friction coefficients were obtained with no surface damage. The strong attachment of the PAA chains, which was confirmed by the reversible characteristics of the normal force profiles, the friction and thickness measurements, prevents the mica substrates from damage under relatively high pressures (up to 40 atm).

We can compare our data in terms of the variation of an effective friction coefficient ($\mu = F_S/F_N$ calculated for each experimental data on the F_S versus F_N curves) as a function of monomer concentration between the surfaces (expressed in volume fraction) as illustrated in Figure 5.6. The monomer concentration ϕ was determined

from the separation distance D , the PAA surface coverage Γ , and PAA density ρ (1.23 g/cm^3) assuming a homogenous layer, i.e., $\phi = 2 \Gamma/\rho D$.

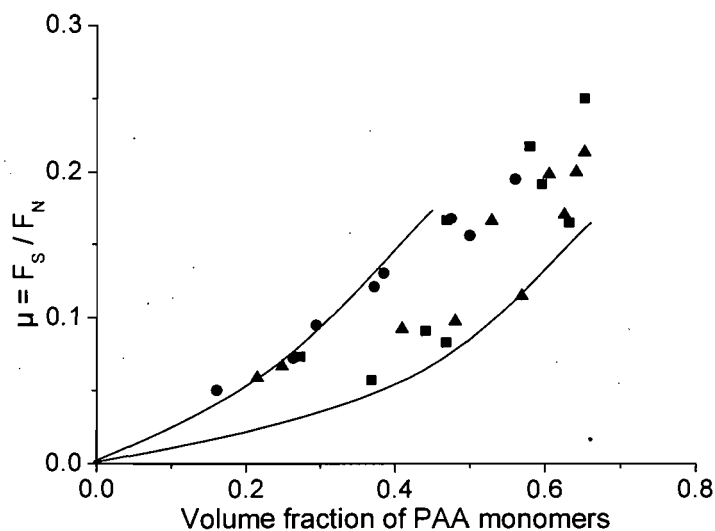


Figure 5.6: Variation of the effective friction coefficient μ as a function of the volume fraction of PAA monomers. Friction measurements were carried out in water at pH 5.5 and at different salt concentrations: (■) without added salt, (●) 10 mM NaCl, (▲) 100 mM NaCl. Shear velocity = $1 \mu\text{m/s}$, traveled distance of $15 \mu\text{m}$. $D = 0$ corresponds to twice the thickness of entangled PS layer. The solid lines correspond to the range of experimental values reported in the literature for neutral brushes.¹⁰

The comparison of our data with other similar systems is particularly meaningful at small distances (or for high monomer concentrations), where the osmotic pressure supporting the load between the sliding surfaces mainly depends on the monomer concentration rather than the polymer structure and where the viscous dissipation within the sheared layer, for a given shear rate and monomer concentration, is expected to depend on the monomeric friction alone in absence of entanglement.^{63,64} As observed in Figure 5.6, the increase in the friction coefficient with an increase in monomer concentration is similar as that reported for neutral polymer polymers under similar shear or sliding velocities.¹⁰

We can also compare our results with other experimental data⁹ as well as with recent simulations and theoretical studies^{19,65,66} by plotting the effective friction

coefficient as a function of the separation distance (Figure 5.7A) or as a function of compression ratio, $D/2L$ (Figure 5.7B).

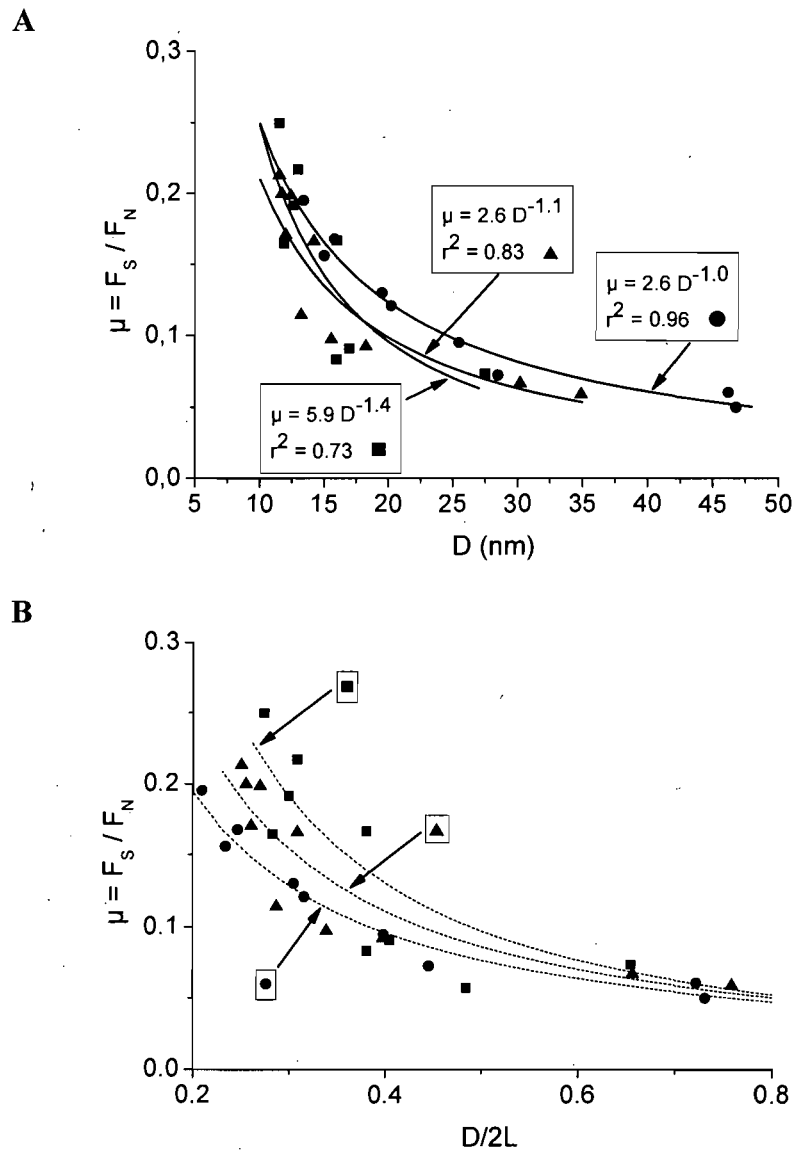


Figure 5.7: Variation of the effective friction coefficient μ as a function of: (A) the separation distance D and (B) the compression ratio $D/2L$ between two PAA brushes in water at pH 5.5 for different salt concentrations: (■) without added salt, (●) 10 mM NaCl, (▲) 100 mM NaCl. Shear velocity = 1 $\mu\text{m/s}$, traveled distance = 15 μm . $D = 0$ corresponds to the twice thickness of entangled PS layer. The solid and dashed lines correspond to fitted curves using a power law

$$\mu \propto D^{-x}.$$

For neutral brushes interacting in good solvent, the shear stress σ_S ($\sigma_S = F_S/A_{eff}$ where A_{eff} is the effective contact area) is theoretically predicted to scale as a function of $D^{-7/4}$.⁶⁵ Assuming a Hertzian contact⁶⁷ and considering that normal forces are dominated by the osmotic interactions ($F_N \propto D^{-5/4}$, from eq 5.3), the friction coefficient should scale as $\mu \propto D^{-4/3}$. Figure 5.7A shows the experimental power law $\mu \propto D^{-x}$ obtained for 0, 10 and 100 mM of added salt, i.e. $x = 1.4, 1.0$ and 1.1 respectively. Our data agree relatively well with the theoretical predictions for neutral brushes as well as with the experimental behavior observed with neutral brushes in good solvent, i.e. $\mu \propto D^{-2.0}$.⁹ The similarity between our data and these of neutral brushes suggests that the weakly charged and electrostatically screened PAA brushes undergo mutual interpenetration as for neutral polymer brushes and as also predicted by simulation studies.¹⁹

The variation of effective friction coefficient as a function of compression ratio ($D/2L$) for the three different added salt concentrations is illustrated in Figure 5.7B. The smallest values of μ are observed for the most highly charged brushes, i.e. in presence of 10 mM added salt, considering equivalent compression ratio. As shown in Figure 5.3, a given compression ratio is obtained under a relatively high applied load between charged brushes (with 10 mM added salt), compared to neutral brushes (no added salt) and electrostatically screened brushes (100 mM added salt), considering all other parameters equivalent. By increasing the degree of ionization and the concentration of added salt (from 0 to 10 mM), the monomer excluded volume effect is augmented by an additional osmotic pressure caused by the mobile counterions and an electrostatic contribution of the polymer charges resulting in an increase in the repulsive normal force. For a given compression ratio, the difference in the measured shear forces between the three systems is not significant compared to the difference in normal forces (Figure 5.5). A change in μ is caused by a change in F_N . Therefore, the role of the polymer charges and added ions is mainly to determine the magnitude of the normal repulsive force between the opposing brushes.

5.5 Conclusion

The behavior of two opposing irreversibly attached polyacrylic acid (PAA) brushes undergoing normal compression and lateral shear was investigated. The PAA brushes were built by anchoring polystyrene-polyacrylic acid (PS-*b*-PAA) diblock copolymers at a controlled surface density in a polystyrene monolayer covalently attached to OH-activated mica surfaces. The irreversible grafting was ensured by irreversible entanglement between the PS blocks of the copolymers and the PS monolayer. The normal interaction forces agreed very well with scaling models. The change in the unperturbed brush thickness with a change in the added salt concentration is in a good agreement with theoretical predictions for annealed polymer brushes. In the osmotic regime, an increase in salt concentration led to an increase in the unperturbed brush thickness due to an increase in the degree of ionization of the PAA chains. In the salted regime, an increase in salt concentration caused the brush to collapse due to Debye screening effect. The effects of polymer charges and added salt on the force profiles were mainly expressed by a change in the electrostatic contribution which exhibits a “S shape” behavior similar to that representing the monomer excluded volume effect of the neutral brushes within a similar range.

The variation of the friction force between two opposing PAA brushes in motion with respect to each other as a function of surface separation distance was similar to that observed with neutral polymer brushes. This similarity strongly suggests that the weakly charged PAA brushes undergo mutual interpenetration upon compression as neutral polymers do. Our results suggested that the role of the polymer charges and the added ions is mainly to determine the magnitude of the normal repulsive forces between opposing charged polymer brushes which control the extent of the interpenetration layer over which friction dissipation occurs. The friction behavior and the normal force profiles were completely reversible which confirmed the strong attachment of the PAA brushes to mica substrate. Moreover, the relatively high friction coefficient (0.26) measured at pressures up to 40 atm was not associated with any surface damage or polymer removal.

5.6 Acknowledgment

This work was financially supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC).

5.7 References

1. Goodwin, J. *Colloidal Dispersions*. Royal Society of Chemistry: London, 1982.
2. Klein, J.; Kamiyama, Y.; Yoshizawa, H.; Israelachvili, J. N.; Fredrickson, G. H.; Pincus, P.; Fetters, L. J. *Macromolecules* **1993**, *26*, 5552.
3. R uhe, J.; Ballauff, M.; Biesalski, M.; Dziezok, P.; Grohn, F.; Johannsmann, D.; Houbenov, N.; Hugenberg, N.; Konradi, R.; Minko, S.; Motornov, M.; Netz, R. R.; Schmidt, M.; Seidel, C.; Stamm, M.; Stephan, T.; Usov, D.; Zhang, H. N. *Polyelectrolyte brushes*. Springer: New York, 2004; Vol. 165, p 79.
4. Kampf, N.; Gohy, J. F.; Jérôme, R.; Klein, J. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2005**, *43*, 193.
5. Kampf, N.; Raviv, U.; Klein, J. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1134.
6. Müller, M. T.; Yan, X. P.; Lee, S. W.; Perry, S. S.; Spencer, N. D. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5706.
7. Müller, M. T.; Yan, X. P.; Lee, S. W.; Perry, S. S.; Spencer, N. D. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3861.
8. Qian, L. M.; Charlot, M.; Perez, E.; Luengo, G.; Potter, A.; Cazeneuve, C. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 18608.
9. Raviv, U.; Frey, J.; Sak, R.; Laurat, P.; Tadmor, R.; Klein, J. *Langmuir* **2002**, *18*, 7482.
10. Raviv, U.; Giasson, S.; Kampf, N.; Gohy, J. F.; Jérôme, R.; Klein, J. *Nature* **2003**, *425*, 163.
11. Ruths, M.; Sukhishvili, S. A.; Granick, S. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6202.
12. Zappone, B.; Ruths, M.; Greene, G. W.; Jay, G. D.; Israelachvili, J. N. *Biophys. J.* **2007**, *92*, 1693.

13. Klein, J.; Kumacheva, E.; Mahalu, D.; Perahia, D.; Fetters, L. J. *Nature* **1994**, *370*, 634.
14. Klein, J. *Pure Appl. Chem.* **1992**, *64*, 1577.
15. Neelov, I. M.; Borisov, O. V.; Binder, K. *Macromol. Theory Simul.* **1998**, *7*, 141.
16. Neelov, I. M.; Borisov, O. V.; Binder, K. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 6973.
17. Schorr, P. A.; Kwan, T. C. B.; Kilbey, S. M.; Shaqfeh, E. S. G.; Tirrell, M. *Macromolecules* **2003**, *36*, 389.
18. Hehmeyer, O. J.; Stevens, M. J. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*.
19. Sirchabesan, M.; Giasson, S. *Langmuir* **2007**, *23*, 9713.
20. Klein, J.; Perahia, D.; Warburg, S. *Nature* **1991**, *352*, 143.
21. Forster, A. M.; Mays, J. W.; Kilbey, S. M. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2006**, *44*, 649.
22. Abraham, T.; Giasson, S.; Gohy, J. F.; Jérôme, R. *Langmuir* **2000**, *16*, 4286.
23. Briscoe, W. H.; Titmuss, S.; Tiberg, F.; Thomas, R. K.; McGillivray, D. J.; Klein, J. *Nature* **2006**, *444*, 191.
24. Currie, E. P. K.; Sieval, A. B.; Fleeer, G. J.; Stuart, M. A. C. *Langmuir* **2000**, *16*, 8324.
25. Israels, R.; Leermakers, F. A. M.; Fleeer, G. J.; Zhulina, E. B. *Macromolecules* **1994**, *27*, 3249.
26. Zhulina, E. B.; Birshtein, T. M.; Borisov, O. V. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1491.
27. Currie, E. P. K.; Sieval, A. B.; Avena, M.; Zuilhof, H.; Sudholter, E. J. R.; Stuart, M. A. C. *Langmuir* **1999**, *15*, 7116.
28. Liberelle, B.; Giasson, S. *Langmuir* **2007**, *23*, 9263.
29. Wang, J.; Somasundaran, P. *Colloids Surf., A* **2006**, *273*, 63.
30. Czeslik, C.; Jackler, G.; Steitz, R.; von Grunberg, H. H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13395.
31. Pyshkina, O.; Sergeyev, V.; Zezin, A.; Kabanov, V.; Gage, D.; Stuart, M. C. *Langmuir* **2003**, *19*, 2000.
32. Israelachvili, J. N. *J. Colloid Interface Sci.* **1973**, *44*, 259.

33. Israelachvili, J. N.; Adams, G. E. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1978**, *74*, 975.
34. Biesalski, M.; Rhe, J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 499.
35. Israelachvili, J. N.; Mcguiggan, P. M.; Homola, A. M. *Science* **1988**, *240*, 189.
36. Edmondson, S.; Osborne, V. L.; Huck, W. T. S. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 14.
37. Voronov, A.; Shafranska, O. *Langmuir* **2002**, *18*, 4471.
38. Benz, M.; Chen, N. H.; Israelachvili, J. *J. Biomed. Mater. Res. A* **2004**, *71A*, 6.
39. Luckham, P. F.; Klein, J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1984**, *80*, 865.
40. Ruths, M.; Israelachvili, J. N.; Ploehn, H. J. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3329.
41. Wong, J. Y.; Kuhl, T. L.; Israelachvili, J. N.; Mullah, N.; Zalipsky, S. *Science* **1997**, *275*, 820.
42. Li, F.; Balastre, M.; Schorr, P.; Argillier, J. F.; Yang, J. C.; Mays, J. W.; Tirrell, M. *Langmuir* **2006**, *22*, 4084.
43. Balastre, M.; Li, F.; Schorr, P.; Yang, J. C.; Mays, J. W.; Tirrell, M. V. *Macromolecules* **2002**, *35*, 9480.
44. Brisov, O. V.; Birshtein, T. M.; Zhulina, E. B. *J. Phys. II* **1991**, *1*, 521.
45. Borisov, O. V.; Zhulina, E. B.; Birshtein, T. M. *Macromolecules* **1994**, *27*, 4795.
46. Pincus, P. *Macromolecules* **1991**, *24*, 2912.
47. Zhulina, E. B.; Borisov, O. V.; Birshtein, T. M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3488.
48. Abe, T.; Higashi, N.; Niwa, M.; Kurihara, K. *Langmuir* **1999**, *15*, 7725.
49. Abe, T.; Kurihara, K.; Higashi, N.; Niwa, M. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1820.
50. Hayashi, S.; Abe, T.; Higashi, N.; Niwa, M.; Kurihara, K. *Langmuir* **2002**, *18*, 3932.
51. Kurihara, K.; Kunitake, T.; Higashi, N.; Niwa, M. *Langmuir* **1992**, *8*, 2087.
52. Biesalski, M.; Johannsmann, D.; Rhe, J. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 4988.
53. Konradi, R.; Ruhe, J. *Macromolecules* **2005**, *38*, 4345.
54. Bendejacq, D.; Ponsinet, V.; Joanicot, M. *Eur. Phys. J., E* **2004**, *13*, 3.
55. Chen, K. M.; Jiang, X. P.; Kimerling, L. C.; Hammond, P. T. *Langmuir* **2000**, *16*, 7825.
56. Li, L.; Hsieh, Y. L. *Polymer* **2005**, *46*, 5133.

57. De Gennes, P. G. R. *Acad. Sci., Ser. 2* **1985**, *300*, 839.
58. Kamiyama, Y.; Israelachvili, J. *Macromolecules* **1992**, *25*, 5081.
59. Biesheuvel, P. M. J. *Colloid Interface Sci.* **2004**, *275*, 97.
60. Misra, S.; Varanasi, S.; Varanasi, P. P. *Macromolecules* **1989**, *22*, 4173.
61. Adamczyk, Z.; Bratek, A.; Jachimska, B.; Jasinski, T.; Warszynski, P. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 22426.
62. Schweins, R.; Hollmann, J.; Huber, K. *Polymer* **2003**, *44*, 7131.
63. Ferry, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*. 3rd ed.; Wiley: New-York, 1985.
64. Witten, T. A.; Leibler, L.; Pincus, P. A. *Macromolecules* **1990**, *23*, 824.
65. Klein, J. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1996**, *26*, 581.
66. Kreer, T.; Muser, M. H.; Binder, K.; Klein, J. *Langmuir* **2001**, *17*, 7804.
67. Hertz, H. *J. Reine Angew. Math.* **1881**, *92*, 156.

CHAPITRE 6

DISCUSSION ET CONCLUSION

6.1 Activation au plasma et greffage sur mica

L'activation au plasma permet aux surfaces de mica chimiquement inertes de présenter des sites silanol (Si-OH) lorsque la vapeur d'eau est utilisée.^{1,2} Grâce à la présence de sites silanol, il est possible de greffer chimiquement des molécules fonctionnalisées. Néanmoins, l'activation au plasma est une technique présentant des limites importantes. Tout d'abord, les sites silanol générés en surface sont suspectés d'être instables limitant les réactions de greffage à des réactions rapides, comme le greffage de petites molécules.¹⁻⁹ Deuxièmement, de nombreuses publications mentionnent une certaine instabilité des couches greffées dans l'eau.^{1,3,4,7} Finalement, les mécanismes de greffage sur le mica activé au plasma sont mal connus. En effet, la preuve que l'activation au plasma génère des sites silanol n'a jamais été démontrée. On retrouve également dans la littérature un mécanisme de greffage covalent ne nécessitant pas de sites silanol, remettant en cause l'utilité d'une activation au plasma.¹⁰ Cette technique assez empirique a donc suscité beaucoup de questions qui ont fait l'objet des études rapportées aux chapitres 3 et 4.

Les conditions de plasma utilisées ont tout d'abord été optimisées afin de générer un maximum de sites silanol sans induire de rugosité de surface. Les conditions d'activation (pression dans la chambre à plasma, temps d'exposition, débits des gaz) sont inspirées de précédents travaux.^{3,6} Un mélange argon/vapeur d'eau, connu pour faciliter l'activation du mica, a été choisi.⁶ Pour évaluer la quantité de sites silanol

généérés, les surfaces activées au plasma ont été mises en réaction avec une petite molécule présentant une fonction terminale réactive, le triméthylchlorosilane (TMS). La quantité de groupements TMS chimiquement attachés sur le mica a été évaluée par des mesures d'angle de contact statique θ_S utilisant l'eau comme liquide test. Cette méthode d'évaluation indirecte est basée sur une corrélation entre la quantité de molécules TMS greffées chimiquement sur le mica et la quantité de silanols générés par l'activation. La référence utilisée est l'angle de contact obtenu sur des surfaces de silice présentant naturellement une grande quantité de groupements silanol stables sous des conditions de pression et de température ambiantes. Après réaction avec le TMS, les surfaces de silice présentent un angle de contact θ_S de $90 \pm 1^\circ$. Cette valeur, en accord avec des travaux rapportés dans la littérature, a été prise comme référence pour un recouvrement maximal en TMS sur la surface.^{11,12} Après réaction avec le TMS (Tableau 4.5), les valeurs obtenues sur les surfaces de mica activées ont, dans un premier temps, été plus basses que celles obtenues sur la silice : $\theta_S = 79 \pm 1^\circ$, ce qui correspond à un taux de recouvrement de 86 %, suivant l'équation (4.1). De faibles changements des paramètres ajustables n'ont pas permis d'augmenter le taux de recouvrement de TMS. L'eau est néanmoins connue pour déstabiliser les sites silanol générés à la surface du mica.¹ L'activation au plasma utilise la vapeur d'eau comme gaz, il est donc tout à fait possible qu'une couche d'eau reste adsorbée sur le mica après l'activation. Une étape de latence sous vide a donc été introduite entre l'activation et la réaction de greffage afin d'évaporer un maximum de molécules d'eau. Cette étape supplémentaire s'est révélée efficace et a permis d'atteindre des valeurs de θ_S de $90 \pm 1^\circ$ après réaction avec le TMS, correspondant à un taux de couverture maximum en TMS (Tableau 4.5).

Une étude complète a été réalisée afin de corréler l'influence des conditions d'activation sur la stabilité des sites silanol et des monocouches greffées. Deux conditions particulières ont été testées : une à basse pression d'activation (300 mTorr) donnant lieu à un plasma très puissant et une à haute pression (380 mTorr) donnant lieu à un plasma moins puissant. Sous ces deux conditions, l'étude s'est tout d'abord

concentrée sur la quantité de sites silanol générés ainsi que sur leur stabilité, puis sur les facteurs influençant la stabilité des couches greffées.

Deux techniques ont été retenues pour l'étude de la stabilité des sites silanol : le *TOF-SIMS* et des mesures d'angle de contact. Le *TOF-SIMS* a permis de vérifier la présence et d'évaluer la quantité de sites silanol générés par le traitement au plasma. Les mesures d'angle de contact ont servi à étudier la stabilité de ces sites sous différentes conditions expérimentales reflétant les conditions usuelles du greffage de petites molécules (vide, solvants anhydres, chauffage). L'éthylène glycol (EG), une molécule capable de créer des ponts hydrogène avec des sites $-OH$, s'est avéré être le liquide le plus adapté pour effectuer cette étude (Tableau 3.4). Une différence notable d'angle de contact a ainsi été observée entre un mica non activé ne présentant *a priori* pas de sites silanol ($\theta_{SEG} = 28 \pm 1^\circ$) et un mica activé ou une surface de silice présentant des sites silanol ($\theta_{SEG} = 0$). L'analyse par *TOF-SIMS* requiert de très basses pressions (1.10^{-9} Torr) et un temps minimal de 15 minutes pour amener l'échantillon à cette pression. L'analyse par angle de contact présente l'avantage d'être simple, immédiate et rapide.

La quantification de la concentration surfacique de sites silanol par *TOF-SIMS* a été réalisée sur des surfaces non-activées et sur des surfaces de mica activées sous de faibles (380 mTorr) et de fortes conditions d'activation (300 mTorr) (Tableau 3.2). L'analyse par *TOF-SIMS* effectuée 30 minutes après l'activation a révélé une faible quantité de sites silanol naturellement présents sur les surfaces non-activées et une nette augmentation de la concentration surfacique en silanols sur les surfaces de mica activées. Cette analyse n'a pas montré de différences notables entre les conditions fortes et plus douces d'activation. Entreposées 3 jours sous un vide de 1.10^{-9} Torr, la concentration en silanols des surfaces activées diminue et tend vers la concentration d'une surface non-activée, restée stable durant ces trois jours. Les vides poussés influencent donc la stabilité des sites silanol. Le mécanisme menant à la perte des sites actifs qui a été postulé est celui d'une déshydratation comme déjà observé sur des surfaces de silice. La réaction de déshydratation met en jeu la condensation de deux

sites silanol voisins provoquant une fermeture en pont siloxane et l'élimination d'une molécule d'eau (Figure 1.9).

L'étude de stabilité de ces sites actifs lors d'un entreposage sous de basses pressions a été complétée par des mesures d'angle de contact. Une nette différence a été observée suivant les conditions d'activation et suivant la pression imposée durant le stockage (Figure 3.7). Les sites silanol générés sont plus instables sur les surfaces de mica activées à 300 mTorr comparativement aux surfaces activées à 380 mTorr. Cette différence de stabilité a été interprétée comme une différence de concentration initiale en sites silanol. Les conditions d'activation puissantes sont en effet connues pour induire davantage de sites actifs.¹ Pour de grande concentration initiale en sites actifs, la faible distance de séparation entre sites silanol voisins pourrait favoriser les réactions de déshydratation entre ces sites et donc la perte des sites silanol. La perte de sites Si-OH est également accélérée lorsque la pression de stockage diminue. Cette dernière observation soutient l'hypothèse que la variation d'angle de contact θ_{SEG} observée avec le temps d'entreposage sous vide est liée à une déshydratation des surfaces de mica activées. Les valeurs de θ_{SEG} obtenues aux plateaux des courbes θ_{SEG} en fonction du temps de stockage sous vide varient en fonction des conditions d'activation appliquées aux surfaces de mica (Figure 3.7). Des angles de contact plus élevés ont ainsi été obtenus sur des surfaces de mica fortement activées comparés aux surfaces faiblement activées stockées sous une même pression. Il a été déduit que les surfaces de mica fortement activées présentent moins de sites -OH en surface après un stockage sous vide que les surfaces faiblement activées soumises au même traitement. Une analyse *XPS* sur les surfaces activées a montré que l'activation au plasma favorise l'oxydation d'atomes d'aluminium en formant des espèces déshydratées Al_2O_3 . La formation d'espèces Al_2O_3 est favorisée pour des activations puissantes (Tableau 3.3). Une telle déshydratation d'atomes d'aluminium a déjà été observée sur des surfaces de mica soumises à un traitement thermique et a été localisée au niveau des couches octaédriques des feuillets de mica (Figure 3.3).¹³⁻¹⁶ Cette couche d'aluminium hydratée (Al-OH) ou déshydratée (Al_2O_3), située à 0,5 μm du plan de clivage des surfaces, est néanmoins accessible en surface^{13,14} et peut donc influencer les valeurs de θ_{SEG} . Ainsi

les valeurs d'angle $\theta_{S\ EG}$, sensibles à la présence de sites $-OH$, peuvent être reliées à la perte des sites silanol ($Si-OH$) et des groupements $Al-OH$. Les hautes valeurs de $\theta_{S\ EG}$ obtenues aux plateaux obtenues sur les surfaces fortement activées sont donc probablement reliées à une déshydratation de sites silanol et à une déshydratation plus prononcée de la couche d'aluminium octaédrique. Quelque soit le vide appliqué durant le stockage, les surfaces de mica non activées présentent des valeurs stables de $\theta_{S\ EG}$ avec le temps. Cette observation supporte les résultats obtenus par *TOF-SIMS* et *XPS* démontrant une faible concentration en sites silanol stables sous vide et que la couche d'aluminium octaédrique reste hydratée sur les surfaces non-activées.

Soumises à une température de 120 °C, les surfaces de mica activées présentent une augmentation rapide de $\theta_{S\ EG}$ en fonction du temps de stockage, signe d'une déshydratation rapide des surfaces (Figure 3.5). Pour chacune des conditions d'activation, les valeurs de $\theta_{S\ EG}$ obtenues aux plateaux lors d'un stockage à 120 °C sont équivalentes aux valeurs des plateaux obtenues sous vide ($P = 0,5$ mTorr). Cette observation suggère que les surfaces activées puis stockées sous vide ($P = 0,5$ mTorr) et au four (120 °C) se trouvent dans un même état de déshydratation en fin de déstabilisation. Suivant les conditions d'activation appliquées, les surfaces de mica activées présentent des valeurs de $\theta_{S\ EG}$ et $\theta_{S\ eau}$ différentes après un traitement thermique (Tableau 3.4). Ainsi, les surfaces de mica initialement très hydrophiles ($\theta_{S\ eau} \approx 0$) présentent, après activation suivie d'un stockage au four (24 h à 120 °C), des angles de contact $\theta_{S\ eau} = 37 \pm 2^\circ$ pour une faible activation (380 mTorr) et $72 \pm 2^\circ$ pour une activation puissante (300 mTorr) (Tableau 3.4). L'analyse par *TOF-SIMS* a révélé que l'activation au plasma induit une perte d'atomes d'aluminium et que cette perte est accentuée sous de fortes conditions d'activation (Tableau 3.2). Les atomes d'aluminium de la couche tétraédrique (Figure 3.1) sont connus pour porter une charge négative au contact de l'eau.¹⁵ L'augmentation prononcée du caractère hydrophobe suite à l'activation et la déstabilisation au four a été reliée à la perte des groupements polaires ($Si-OH$), à la déshydratation de la couche Al octaédrique et à une perte d'atomes Al tétraédriques. Ces deux derniers phénomènes, plus prononcés lors d'activation puissantes (Tableaux 3.2 et 3.3), peuvent expliquer la différence d'angle $\theta_{S\ eau}$ obtenue.

Rendre les surfaces de mica hydrophobes par une activation au plasma et un simple chauffage pourrait être une alternative très intéressante au greffage chimique de couches hydrophobes sur le mica. Cependant les études menées sur la stabilité de ce caractère hydrophobe montrent que les valeurs de $\theta_{S_{eau}}$ diminuent rapidement lors d'immersion dans l'eau MilliQ (Figure 3.6). La perte d'atomes d'aluminium due l'activation au plasma et la perte des sites silanol étant irréversibles, il est fort probable que la diminution du caractère hydrophobe fasse suite à une réhydratation de la couche d'atomes Al octaédrique.

Finalement, lors d'immersion dans différents solvants anhydres, des différences notables de stabilité des sites silanol ont été observées (Figure 3.8). Une augmentation plus rapide des $\theta_{S_{EG}}$ avec le temps a ainsi été observée lors d'immersion dans des solvants de polarité croissante. Il est connu que les solvants polaires augmentent la polarité des liaisons O-H.¹⁶ Cette augmentation de polarité de liaison pourrait faciliter les réactions de déshydratation entre sites silanol voisins.

Cette étude sur les sites silanol a permis de déterminer les conditions favorisant la stabilité des sites actifs induits par le plasma, à savoir les solvants anhydres apolaires ou les faibles vides. Le greffage chimique de petites molécules a été donc effectué par auto-adsorption dans des solvants anhydres apolaires et par évaporation sous de faibles vides. Les molécules choisies sont des chaînes alkyles linéaires de différentes longueurs (C_1 , C_8 et C_{18}) portant une fonction monochlorosilane capable de réagir avec des sites silanol pour former des liens covalents siloxane ($Si_{molécule}-O-Si_{surface}$). Ces greffages chimiques ont été suivis par une étape de chauffage au four à 120 °C. De bons taux de recouvrements en molécule greffée ont été obtenues quelque soient les conditions d'activation (380 ou 300 mTorr) et quelque soit la technique de greffage employée (auto-adsorption ou évaporation) (Tableau 3.5). Néanmoins, seules les fortes activations au plasma (activation à 300 mTorr) ont permis d'obtenir des couches alkyles stables (chaînes C_8 à C_{18}) dans l'eau à des pH > 5,5 (Figure 3.11). Cette stabilité a été attribuée à une combinaison de différents facteurs à savoir une faible

concentration surfacique d'atomes d'aluminium, le caractère hydrophobe des surfaces de mica activées et chauffées et finalement la longueur des chaînes alkyles greffées. Les atomes d'aluminium situés dans la couche tétragonale possèdent une lacune électronique (orbitale p vide) et peuvent jouer le rôle d'acide de Lewis. Cette lacune électronique pouvant être comblée par les doublets non-liants d'un atome d'oxygène, la présence d'atomes d'aluminium à proximité du lien covalent siloxane peut favoriser l'hydrolyse et donc la rupture du lien entre les molécules greffées et la surface. La faible concentration surfacique d'atome d'aluminium observée sur les surfaces activées à 300 mTorr (Tableau 3.2) peut donc favoriser la stabilité des couches greffées. Les longues chaînes alkyles hydrophobes et le caractère hydrophobe des surfaces ont probablement pour effet de protéger les liens covalents siloxane entre le mica et les molécules d'un clivage par hydrolyse. Les longues chaînes hydrophobes peuvent également prévenir la réhydratation des surfaces et donc maintenir le caractère hydrophobe des surfaces déshydratées, créant ainsi un système très robuste. Les faibles activations (activation à 380 mTorr) ne permettent pas d'atteindre de si grandes stabilités des couches greffées (Figure 3.10) mais génèrent moins de sites actifs sur la surface. Cette faible concentration surfacique de sites silanol présente néanmoins l'avantage de minimiser les réactions de déshydratation entre les sites voisins, de part leur grande distance de séparation. Il y a donc un compromis à faire entre stabilité des sites silanol et stabilités des couches.

Pour les réactions lentes, la stabilité des sites silanol est cruciale. C'est pourquoi, une faible activation au plasma (activation à 380 mTorr) a été préférée pour le greffage d'une monocouche de polystyrène (PS) fonctionnalisé. Dans le protocole de greffage du PS, une base organique (pyridine) a été introduite pour catalyser la réaction. Cette base, ayant pour effet d'accroître la polarité des liens O-H,^{10,11} accélère les réactions de condensation entre l'extrémité fonctionnelle du PS et le site silanol. Cependant, il est vraisemblable qu'elle accélère également la perte des sites silanol de façon analogue à celle observée pour les solvants polaires. La grande distance de séparation entre les sites silanol, ne favorisant pas les réactions de déshydratation entre des sites voisins, est donc un avantage dans ce cas précis.

Le greffage d'une monocouche de polystyrène (PS) lisse et homogène représentait un défi, car de nombreuses publications dénotent des difficultés à obtenir des couches sans défauts sur la silice (démouillage, agrégats).¹⁷⁻²⁰ Peu de publications se concentrent sur l'obtention de couches parfaitement lisses et donc peu de publications mentionnent l'état de surface obtenu après greffage. Des agrégats de polymère peuvent provenir d'une polycondensation non contrôlée des extrémités plurifonctionnelles terminant le polymère (Figure 1.4).^{23,24} C'est pourquoi les polymères mono-fonctionnalisés ont été préférés dans cette étude. Le greffage de la monocouche de PS est basé sur l'auto-adsorption de chaînes de polystyrène terminées par un monochlorosilane à partir d'une solution (Figure 4.1). Le chlorosilane est en effet connu pour réagir très facilement et rapidement avec des sites silanol. L'effet des paramètres de réaction (temps de réaction, concentration, lavages, solvants de réaction, utilisation d'une base) sur l'épaisseur et la rugosité de surface de la monocouche de PS a été étudié de façon systématique. Le temps de réaction influence fortement la qualité de la couche greffée (Tableau 4.1). Pour de faibles temps de réaction (< 30 min), la réaction de greffage semble incomplète aux vues des faibles angles de contact obtenus entre la monocouche attachée et l'eau. A l'inverse, de trop long temps de réactions (24 h) donnent lieu à de nombreux phénomènes de démouillage, probablement reliés au dépôt d'une couche de polystyrène sur la monocouche greffée (Figure 1.2). Le comportement autophobique de chaînes de PS physiquement adsorbées sur une monocouche dense de PS est en effet connu pour induire des phénomènes de démouillage.²⁰⁻²² Afin d'obtenir d'épaisses monocouches, l'utilisation d'un solvant thêta pour le PS (cyclohexane) est préférable à un bon solvant (toluène) pour la réaction de greffage. Les chaînes de PS dans le cyclohexane adoptent en effet une conformation plus compacte, ce qui permet d'obtenir de plus grandes densités de greffage. Il a été noté que la réaction de greffage peut être complétée, durant l'étape de chauffage au four servant à relaxer les chaînes (« recuit »). L'absence de lavage des surfaces entre la réaction de greffage en solvant et l'étape du four a donc permis d'augmenter sensiblement l'épaisseur de la couche (Tableau 4.3). Finalement, il a été observé que l'introduction d'une base (pyridine) est nécessaire, non seulement pour accélérer la

réaction mais également pour neutraliser les acides générés lors de la réaction entre un chlorosilane et un site silanol. Cet acide pourrait en effet faciliter le dégreffage des chaînes par la suite.

Le greffage a été optimisé sur les surfaces de silice puis transposé aux surfaces de mica activées. Les caractéristiques des monocouches de PS semblent quasiment identiques sur les deux substrats (angle de contact avec l'eau et rugosité identiques). Seule l'épaisseur de la couche varie avec une épaisseur près de deux fois moindre sur les surfaces de mica activées (Tableau 4.8) comparé aux surfaces de silice (Tableau 4.3). Cette différence d'épaisseur résulte probablement de l'instabilité des sites silanol lors de longues réactions de greffage utilisant une base comme catalyseur de réaction. Immersée dans l'eau, la monocouche de PS offre une relativement bonne stabilité pendant trois jours suivie d'un dégreffage plus prononcé sur les surfaces de mica comparativement aux surfaces de silice. Cette différence de stabilité a été corrélée à l'épaisseur de la couche de PS, pouvant créer une barrière physique à l'insertion d'eau près du lien covalent, et aux différences de composition de surface entre les deux substrats. Le film étant greffé sur des surfaces de mica faiblement activées, le substrat contient une concentration non-négligeable d'atomes d'aluminium en surface pouvant jouer le rôle d'acide de Lewis et donc favoriser le dégreffage.

Le greffage chimique de petites molécules ou de polymères fonctionnalisés a été effectué sur des surfaces de silice et de mica activé. Cette étude a permis de révéler les principales différences et similitudes entre ces deux substrats. De petites molécules mono-fonctionnalisées ont été chimiquement greffées sur des surfaces de mica activées (Tableau 4.5) avec des taux de recouvrement équivalents à ceux rapportés dans la littérature pour la silice.²¹⁻²⁴ La puissance de l'activation n'influence pas le taux de recouvrement obtenu mais influence fortement la stabilité des couches greffées. La caractérisation des surfaces de mica par *XPS* et *TOF-SIMS* a permis d'établir les changements structurels et de composition induits par l'activation au plasma et de proposer un mécanisme relatif au dégreffage des couches. La principale différence

entre la composition chimique des surfaces de silice (Figure 1.9) et de mica (Figure 1.11) est la présence d'atomes d'aluminium pouvant jouer le rôle déstabilisant d'acide de Lewis. Les activations fortes réduisent la concentration en atomes d'aluminium (Tableau 3.2) et permettent aux surfaces de mica de tendre vers la composition d'une surface de silice. La différence de stabilité souvent rapportée entre ces deux types de substrat est reliée à une différence de composition des substrats.

La caractérisation des surfaces de mica par *TOF-SIMS* et par des mesures d'angles de contact a également permis de mieux comprendre les mécanismes de greffage chimique sur les surfaces de mica. L'étude a révélé la présence naturelle de sites silanol très stables sur le mica non-traité ainsi que des sites silanol instables sur les surfaces de mica activée au plasma (Tableau 3.2). La stabilité ou l'instabilité de ces sites actifs a été reliée à la concentration surfacique initiale en sites silanol. Les faibles distances de séparation entre les sites silanol peuvent en effet favoriser les réactions de déshydratation entre sites voisins et, par conséquent, diminuer la réactivité de la surface. Les paramètres influençant la déstabilisation de ces sites n'a jamais été systématiquement étudiée à notre connaissance. Seuls Parker *et coll.* ont noté que l'eau pouvait déstabiliser les sites générés par l'activation en concluant à une possible « dissolution » de la couche externe du mica.¹ De l'étude de la stabilité des sites silanol menée dans différents solvants d'immersion (Figure 3.8), il a été déduit que l'instabilité des sites actifs est reliée à la polarité du solvant d'immersion. Les solvants polaires polarisent la liaison O-H et peuvent donc faciliter des réactions de déshydratation entre sites silanol voisins. Ainsi, l'instabilité observée par Parker est probablement liée au fait que l'eau est un solvant très polaire. L'instabilité des sites silanol justifie les techniques employées pour le greffage chimique sur les surfaces de mica rapportées en littérature, comme l'utilisation de molécules tri-fonctionnalisées qui ne nécessitent pas de grandes concentrations surfaciques en sites silanol ou l'utilisation de réactions rapides.^{1-7,9,25}

Kessel *et coll.* ont proposé un greffage chimique sur le mica ne nécessitant pas d'activation au plasma.¹⁰ Le mécanisme proposé est celui d'un « échange » de lien

entre des ponts siloxane en surface du mica et l'alkoxysilane pour former un lien covalent siloxane entre la surface et la molécule, suivant : $\text{Si}_{\text{surface}}\text{-O-Si}_{\text{surface}} + \text{R-Si}_{\text{molécule}}\text{-OR}' \rightarrow \text{Si}_{\text{surface}}\text{-O-Si}_{\text{molécule}}\text{-R} + \text{Si}_{\text{surface}}\text{-OR}'$. Cette réaction a lieu à des températures élevées (120 °C).^{10,24} Ce mécanisme semble néanmoins impossible si l'on se réfère aux résultats obtenus sur la silice déshydratée et ne présentant en surface que des $\text{Si}_{\text{surface}}\text{-O-Si}_{\text{surface}}$ (Figure 1.9). En effet, la silice complètement déshydratée ne permet pas de greffer des molécules et dans les cas où l'on rapporte des greffages sur silice déshydratée, les auteurs mentionnent une possible réhydratation de la surface.^{5,29} Les réactions de greffage sur mica ne suivent donc vraisemblablement pas de règles particulières et le greffage observé par Kessel sur des surfaces de mica non-activées peut être expliqué par la présence de quelques sites silanol naturellement présents (Tableau 3.2) et stables à 120 °C (Figure 3.4).

6.2 *Brosses de polymère faiblement chargé*

Les polymères en conformation brosse offrent des propriétés remarquables en termes de mouillabilité, d'autophobicité ou de lubrification.²⁶⁻²⁸ La capacité des brosses de polymère à réduire le frottement entre deux surfaces en mouvement est souvent associée à leur capacité à résister aux forces normales et à la faible interpénétration mutuelle des brosses.³²⁻³⁷ Les études rapportées en littérature ont été principalement menées au moyen d'un appareil de mesure de forces de surface (*SFA*), qui nécessite des surfaces de mica comme substrat. Jusqu'à présent, les brosses de polymère étaient attachées via des liens physiques avec la surface.³⁸⁻⁴⁴ Soumis à des changements environnementaux (qualité de solvant, température, pH ou salinité de la solution), les interactions entre les chaînes de polymère dans la brosse ainsi que la place occupée par chacune des chaînes peuvent varier.^{29,30} La densité de greffage des polymères et donc la conformation des polymères sont susceptibles de varier quand l'attache entre les polymères et la surface est faible. Soumises à de fortes contraintes de compression et de cisaillement, on rapporte également un risque de détachement des brosses au niveau des liens physiques.²⁸ Finalement, il subsiste une incertitude au niveau du plan de cisaillement lorsque les brosses physisorbées sont soumises à des contraintes dynamiques, car il y a une possibilité de glissement à l'interface brosse-substrat.³¹

Les brosses de polymère faiblement chargé, comme les polyacides, ont été moins étudiées. Très sensibles aux conditions environnementales (ajout de sel ou changement de pH), les polymères faiblement chargés sont susceptibles de voir leur densité de greffage varier fortement sans attache forte avec le substrat.²⁹ Il est fort probable que ce problème particulier a diminué l'intérêt pour cette classe de polymère. Elle offre néanmoins beaucoup d'avantages comme la variation du degré d'ionisation (charge) des brosses en fonction des conditions environnementales (pH, salinité). Afin de s'assurer que la densité de greffage (et donc la conformation brosse) reste constante quelque soit les conditions environnementales et pour attacher solidement les brosses au substrat, une technique de greffage de brosses chargées originale a été développée. Cette technique, initialement proposée par Currie *et coll.* (Figure 1.8),³² est basée sur

l'enchevêtrement de copolymères diblocs amphiphile, déposé par Langmuir-Schaefer, dans une couche épaisse de polystyrène (PS). L'attache des diblocs au substrat a été renforcée en créant une monocouche de PS chimiquement greffée au substrat et les conditions de dépôt Langmuir-Schaefer ont été optimisées pour obtenir des dépôts très homogènes comparés à ceux rapportés dans la littérature (Figure 5.2).³³ La formation d'une monocouche de polystyrène parfaitement lisse et homogène est nécessaire, car les défauts de cette monocouche PS pourraient induire une inhomogénéité de densité de greffage des diblocs lors du dépôt Langmuir-Schaefer. Une bonne corrélation entre la densité de greffage imposée lors du dépôt et la densité de greffage réelle a pu être obtenue (Tableau 5.1).

Grâce à cette technique de greffage, l'effet de la charge du polymère et l'effet de l'écrantage des charges par ajout de sel sur le comportement statique (sous compression) et dynamique (sous cisaillement) des brosses a été étudié. Le polyélectrolyte faible choisi pour cette étude est un polyacrylique acide ($pK_a \approx 5,5$ dans l'eau). Des profils de force (force d'interaction normale F_N en fonction de la distance de séparation D) entre deux brosses de polyacide se faisant face ont été réalisés en approche (compression), en séparation (décompression) et lors d'une seconde approche sur une même aire de contact (Figure 5.3 A). Les expériences ont été menées dans une solution à $pH = 5,5$ et à des concentrations en NaCl ajouté de 0, 10 et 100 mM. Les profils d'interaction se sont révélés purement répulsifs à l'approche et à la séparation ; aucune force d'adhésion entre les surfaces n'a été mesurée. Les profils d'interaction réalisés en première et seconde approche sur une même aire de contact n'ont pas révélé de différences, suggérant que la densité de greffage des polyacides est restée constante et que la conformation initiale des polyacides est maintenue malgré le cycle de compression / décompression. Les profils n'ont également pas révélé de forces électrostatiques de longues portées caractérisées par une exponentielle décroissante avec la distance de séparation D (Equation 1.22). Les forces normales mesurées ont donc été interprétées comme des répulsions électrostatiques débutant au contact physique des brosses. Connaissant l'épaisseur de la couche PS (Tableau 5.1), la distance à laquelle les brosses entre en contact et donc l'épaisseur de la brosse non

perturbée L ont pu être déduites. L'épaisseur de la brosse L varie de 21, 32 et 23 nm pour des concentrations en sel ajouté dans la solution de 0, 10 et 100 mM respectivement (Tableau 5.2). Etant donné que la densité de greffage est fixe, la variation d'épaisseur ne peut être attribuable qu'à une variation des interactions électrostatiques à l'intérieur de la brosse et est donc relié au degré d'ionisation des chaînes. Les variations de L avec la quantité de sel ajouté peut être expliquée par le modèle théorique développé par Zhulina *et coll.*³⁴ assumant une électroneutralité globale des brosses de polyacides. Suivant ce modèle théorique, le degré d'ionisation devrait tendre vers zéro sans sel ajouté et atteindre des valeurs proches de 0,5 (50 % de charges le long des chaînes) pour des concentrations en sel dans la solution de 10 et 100 mM (Equation 5.2). Ainsi, les chaînes quasiment neutres sans sel ajouté ($L = 21$ nm) se chargeraient suite à l'ajout de 10 mM de sel ($L = 32$ nm), provoquant une augmentation des interactions électrostatiques à l'intérieur de la brosse et donc une augmentation de son épaisseur. L'ajout de 100 mM de sel dans la solution ($L = 23$ nm) provoque quant à lui une diminution des interactions électrostatiques à l'intérieur de la brosse due à l'écrantage des charges du polyacide et donc une diminution de l'épaisseur de la brosse. Il a été déduit que pour des concentrations en sel ajouté comprises entre 0 et 10 mM, la brosse se trouve dans un régime osmotique et pour des concentrations supérieures 10 mM, la brosse se trouve en régime de brosse salée (section 1.4.2 B). Une concentration de 10 mM de NaCl fixe la limite entre ces deux régimes, en bon accord avec le modèle théorique de Zhulina (Equation 1.17). Le modèle théorique de Zhulina suppose une électroneutralité globale des brosses de polyacide et suppose donc que les charges des polyacides constituant la brosse sont entièrement compensées par les ions de la solution (protons ou contre-ions). La non-observation de force électrostatique de longue portée indique que les brosses ne présentent pas de potentiel de surface et conforte donc l'hypothèse d'électroneutralité globale des brosses de polyacide à la base du modèle développé par Zhulina. Finalement, la bonne reproductibilité obtenue sur une même aire de contact ainsi que pour des surfaces différentes et la réversibilité des profils de force à l'approche et à la séparation (Figure 5.3 A) suggèrent que les brosses sont fortement attachées au substrat et que le protocole de greffage est reproductible.

Les profils de force en approche ont été analysés à l'aide de deux modèles théoriques (Figure 5.3 B). Le premier modèle choisi est le modèle en loi d'échelle d'Alexander-de Gennes,^{35,36} décrivant l'interaction stérique entre deux brosses de polymère neutre en bon solvant (Equation 5.3). Le second modèle, en loi d'échelle semi-analytique de Biesheuvel,³⁷ décrit l'interaction entre deux brosses de polymère faiblement chargé (Equation 5.4 et 5.6). Le modèle d'Alexander-de Gennes est un modèle simple, très souvent utilisé pour décrire les profils d'interaction entre brosses neutres³⁸⁻⁴⁰ mais également utilisé pour décrire l'interaction entre brosses chargées.⁴¹ De bonnes corrélations entre le modèle d'Alexander-de Gennes et les profils d'interaction ont été obtenus avec comme seuls paramètres ajustables la hauteur de la brosse et un préfacteur numérique arbitraire puisque la densité de greffage est connue et fixée (Tableau 5.2). L'ajout d'un préfacteur numérique peut être justifié par la nature du modèle en loi d'échelle et la variation du préfacteur numérique avec la quantité de sel ajouté peut être justifiée par la variation des contributions électrostatiques non prise en compte dans ce modèle. Ce modèle a permis de déterminer la hauteur de brosses non perturbées L . Il a été observé que la hauteur de la brosse sans sel ajouté déduite grâce à ce modèle (21 nm) ne correspondait pas à celle d'une brosse neutre (10 nm). Il a ainsi été supposé que, même sans sel ajouté, la brosse pouvait présenter un degré d'ionisation faible mais non nul, contrairement à la prédiction de Zhulina. Cette possibilité est peut-être reliée à la technique de construction des brosses nécessitant un transfert Langmuir-Schaeffer avec une sous-phase salée (100 mM de NaCl). Il est donc possible que, malgré les nombreux lavages à l'eau pure, du sel résiduel reste dans la brosse, chargeant ainsi le polyélectrolyte même sous sans sel ajouté dans la solution. Les profils de force obtenus ont ensuite été comparés au modèle développé par Biesheuvel avec pour paramètres ajustables : un préfacteur numérique, la hauteur de la brosse, le paramètre de Kuhn (reflétant la flexibilité ou la raideur des chaînes greffées), la concentration en sel dans la solution et le degré d'ionisation. De bonnes corrélations ont également été obtenues avec les valeurs connues (concentration en sel, hauteur de brosse, densité de greffage, degré d'ionisation à 10 et 100 mM), comme rapporté au tableau 5.3. Ce modèle n'a cependant pas permis de déterminer le degré d'ionisation des brosses immergées dans une solution sans sel ajouté. En effet, il s'agit là d'une

limite de nombreux modèles faisant l'hypothèse d'une électroneutralité globale dans la brosse,^{49,56-58} et donc ne prenant pas en compte la possibilité que la chaîne soit chargée sans sel ajouté. Ainsi, avec une concentration nulle en sel, les profils d'interactions théoriques restent inchangés quelque soit le degré d'ionisation appliqué. Pour obtenir une bonne corrélation entre le profil théorique et expérimental sans sel ajouté, la valeur du paramètre de Kuhn a été augmentée, considérant que les chaînes même faiblement chargées possèdent moins de flexibilité qu'une chaîne neutre. Cette variation du paramètre de Kuhn a ainsi permis de compenser la lacune du modèle.

Les résultats de friction entre les brosses faiblement chargées avec ou sans sel ajouté ont été confrontés à des modèles théoriques, simulations et autres travaux expérimentaux sur les brosses chargées ou non chargées. Pour toutes les conditions de salinité étudiées, une force de friction (F_S) n'a été détectée qu'à des taux de compression $\beta (= D/2L) < 0,8$. Au dessus de ces valeurs ($\beta > 0,8$), le coefficient de friction μ obtenu est négligeable. Cette observation est en bon accord avec le faible coefficient ($\mu \approx 1.10^{-3}$) observé pour toutes les classes de polymère soumises à des taux de compression importants (ou grandes distance de séparation).^{28,41-43} Lorsque la force de friction devient détectable ($\beta < 0,8$), deux régimes où la force normale F_N est proportionnelle à la force de friction F_S ont été obtenus. Le coefficient de friction peut donc être obtenu suivant la loi d'Amontou dans ces deux régimes, définie comme $\mu = F_S / F_N$ (Equation 1.26). Les deux régimes de friction obtenus sont un régime de faibles coefficients de friction ($\mu \approx 0,1$) puis un régime de plus hauts coefficients de friction ($\mu \approx 0,3$). La frontière entre ces deux régimes se situe à $\beta \approx 0,4$ pour toutes les conditions environnementales (Figure 5.5). Des coefficients de friction de l'ordre de 1.10^{-1} sont typiques d'un régime de lubrification limite et sont souvent associés à un endommagement des surfaces. Dans cette étude, tous les coefficients de friction rapportés correspondent à des mesures effectuées sans endommagement des surfaces, ni détachement des polymères. Grâce à la construction originale, les brosses fortement attachées au substrat sont capables de résister à de fortes compressions (40 atm) et à de fortes contraintes de cisaillement permettant ainsi d'éviter le contact direct et donc l'endommagement du substrat.

Les résultats de friction ont été comparés à des résultats expérimentaux obtenus sous les mêmes conditions expérimentales que celle de notre étude mais utilisant d'autres classes de polymère en conformation brosse : les polymères neutres et fortement chargés sans sel ajouté.²⁸ Cette comparaison a révélé que les brosses de polyélectrolyte faiblement chargé se comportent comme des brosses de polymère neutre (Figure 5.6). La similarité suggère que les brosses de polymère faiblement chargé subissent une interpénétration mutuelle comme dans le cas des brosses neutres. Au pH de l'étude sans sel ajouté, le degré d'ionisation des polyélectrolytes brosses est proche de zéro et avec sel ajouté (10-100 mM), elle se situe à environ 50 % avec un écrantage non négligeable à 100 mM. Sous des conditions sans sel ajouté, une simulation récente prévoit une frontière entre une non-interpénétration et une interpénétration mutuelle des chaînes en fonction du degré d'ionisation située à 40 % de charge.⁴⁴ Elle prévoit également que suite à l'écrantage des charges par ajout de sel, les brosses s'interpénètrent. La simulation conforte donc les résultats obtenus et l'hypothèse de l'interpénétration des chaînes dans les conditions sans sel ajouté (faible degré d'ionisation) et dans les conditions de sel ajouté (chaînes chargées et écrantées). Les résultats de friction ont également été comparés à une étude théorique reliant la variation de la contrainte de cisaillement $\sigma_S (= F_S / A)$ avec la distance de séparation D pour des brosses neutres comprimées en bon solvant (Equation 1.29).⁴⁵ En supposant un contact hertzien (contact non-adhésif entre les surfaces)⁴⁶ et une variation de la force normale en fonction de D suivant le modèle d'Alexander-de Gennes (polymères neutres en bon solvant), une variation du coefficient de friction μ en fonction de D a été établie : $\mu \propto D^{-4/3}$, soit $\mu \propto D^{-1,33}$. Des lois en puissance ($\mu \propto D^x$) à partir des données expérimentales ont été obtenues pour 0, 10 et 100 mM de sel ajouté, à savoir $x = 1,4$; 1,0 et 1,1 respectivement (Figure 5.7 A). La bonne corrélation obtenue entre cette prédiction du comportement des brosses neutres ($\mu \propto D^{-4/3}$) et les données expérimentales conforte l'hypothèse d'une interpénétration mutuelle des chaînes de polyélectrolyte faible de façon analogue aux brosses neutres. La meilleure corrélation a été obtenue pour les conditions sans sel ajouté ($x = 1,4$), confirmant le bas degré d'ionisation des chaînes. Une légère démarcation a néanmoins été observée pour la

condition de salinité à 10 mM (forces de répulsion électrostatique les plus importantes) pour laquelle les brosses semblent résister davantage aux forces normales en offrant de plus petits coefficients de friction en fonction du taux de compression comparé aux conditions sans sel ajouté ou 100 mM de NaCl (Figure 5.7 B).

Comparé aux résultats de friction rapportés pour des brosses fortement chargées non-écrantées²⁸ (en négligeant un possible glissement au niveau de l'attache au substrat), les brosses faiblement chargées offrent des coefficients de friction non-négligeables. Les brosses faiblement chargées (50 %) et écrantées ne semblent pas capables de résister à l'interpénétration mutuelle des chaînes sous l'effet des forces normales. Les résultats obtenus suggèrent que la charge du polymère et l'importance de l'écrantage de ces charges par ajout de sel influencent l'ampleur des répulsions normales entre brosses et donc l'étendue de la zone d'interpénétration où la friction a lieu.

6.3 Conclusion

Cette thèse rapporte la construction et l'étude de polyélectrolytes faiblement chargés en conformation brosse. La technique de greffage de brosses développée permet d'obtenir une attache forte des brosses de polymère avec le substrat à une densité de greffage contrôlée. Ce greffage s'effectue en deux temps : la création d'une monocouche de polystyrène (PS) chimiquement greffée au substrat puis le dépôt contrôlé de copolymères diblocs PS-*b*-X sur cette monocouche par la technique Langmuir-Schaefer. Par simple chauffage au dessus de la température de transition vitreuse (T_g) du PS, le bloc PS diffuse dans la monocouche. De retour à température ambiante et donc en dessous de la T_g du PS, les blocs PS se retrouvent fermement enracinés dans la monocouche, permettant ainsi de fixer la densité de greffage des polyélectrolytes imposée lors du dépôt Langmuir-Schaefer. La technique de greffage a été appliquée aux surfaces de silice et de mica.

Pour greffer chimiquement des molécules ou des polymères fonctionnalisés sur du mica, il est nécessaire d'activer sa surface par un plasma à base de vapeur d'eau et d'argon. Le traitement au plasma permet de transformer un mica inerte chimiquement en un mica chimiquement actif présentant des sites silanol en surface. La méthode d'activation au plasma présente néanmoins un certain nombre de limites, à savoir une instabilité des sites actifs générés par le traitement au plasma et une instabilité des couches greffées. Une étude a été menée pour comprendre et prévenir ces limites souvent rapportées dans la littérature. Le protocole d'activation a tout d'abord été optimisé pour maximiser la concentration surfacique de sites silanol en introduisant une étape de latence sous vide entre l'activation et la réaction de greffage. Une caractérisation complète des surfaces de mica a permis d'établir les modifications structurelles et de composition induites par deux traitements au plasma : une activation puissante et une activation douce. Cette caractérisation a révélé une faible quantité de sites silanol stables sur le mica non-activé et une augmentation de la concentration en sites silanol suite à l'activation. Le traitement au plasma induit également une perte d'atomes d'aluminium et une déshydratation d'une couche profonde d'aluminium. Ces

deux dernières modifications sont plus accentuées sous de fortes conditions d'activation. L'étude sur la stabilité des sites silanol a révélé que les sites silanol générés par le plasma sont instables. Les conditions déstabilisant fortement les sites silanol étant les vides puissants et les traitements thermiques. Cette étude préconise le greffage de molécules par auto-adsorption en solvants anhydres apolaires ou par évaporation sous de faibles vides.

Les greffages chimiques de molécules mono-fonctionnalisées, réalisés par évaporation ou par auto-adsorption, ont offert des taux de recouvrement élevés et ce quelque soient les conditions d'activation appliquées aux surfaces de mica. Néanmoins, seules les surfaces de mica activées sous de fortes conditions d'activation supportent des monocouches alkyles (C_8-C_{18}) stables dans l'eau. La stabilité des couches est liée à la prévention de l'hydrolyse des liens covalents siloxane entre les molécules et la surface et donc à la prévention d'insertion d'eau près de ce lien covalent. La différence de stabilité, obtenue entre des couches greffées sur du mica faiblement et fortement activées, a été expliquée par les modifications induites par les différents traitements au plasma. Il a ainsi été proposé que les traitements au plasma puissant permettent de générer des substrats de mica hydrophobes, dû à la perte d'atomes d'aluminium hydrophiles et pouvant jouer le rôle d'acide de Lewis et dû à la déshydratation de couches profondes d'aluminium. Le greffage de longues chaînes hydrophobes permet la prévention d'insertion d'eau près du lien covalent en créant une barrière hydrophobe. Cette barrière hydrophobe prévient également la réhydratation du substrat, créant ainsi un système très robuste. Cette étude préconise donc d'activer les surfaces de mica sous des conditions d'activation puissantes et de greffer de longues chaînes alkyles pour obtenir des couches greffées stables sur le mica. Ces travaux ont permis de greffer pour la première fois des monocouches composées de molécules mono-fonctionnalisés stables et présentant des taux de recouvrement en molécules greffées équivalents à ceux obtenus sur des surfaces de silice.

Un protocole simple, rapide et reproductible permettant de greffer des monocouches de polystyrène (PS) lisses et homogènes en surface est également

rapporté. Ce protocole a été optimisé sur des surfaces de silice et transposé avec succès aux surfaces de mica. Il s'agit du premier greffage de polymères sur des surfaces de mica. Pour obtenir des sites silanol suffisamment stables durant ce greffage lent, les surfaces de mica ont été activées sous des conditions d'activation douces. Immersée dans l'eau, les monocouches de PS offrent une certaine stabilité pendant trois jours puis entament un processus de dégreffage accéléré sur les surfaces de mica comparé aux surfaces de silice. Cette différence de stabilité a été corrélée à la plus faible épaisseur de la couche de PS obtenue sur les surfaces de mica comparés aux surfaces de silice et pouvant créer une barrière stérique à l'insertion d'eau près du lien covalent, mais également aux différences de composition de surface entre les deux substrats.

L'effet de la charge du polyélectrolyte et de l'écrantage de ces charges par ajout de sel sur les interactions statiques et dynamiques entre deux brosses de polyacide acrylique (PAA) a été étudié à l'aide d'un appareil de mesure de forces de surface (*SFA*). La construction originale de brosses chargées a permis de faire abstraction des problèmes d'attache communément rencontrés avec les polymères liés physiquement aux surfaces de mica. La construction permet en effet de fixer la densité de greffage quelque soient les conditions environnementales (pH, force ionique, compression, cisaillement) et de s'assurer qu'aucun glissement ne s'effectue au niveau des attaches avec le substrat lors de contraintes de cisaillement.

Les interactions statiques entre les brosses de PAA ont été étudiées à pH fixe et pour différentes concentrations en NaCl. Puisque la densité de greffage des polymères est fixée, les variations de hauteur des brosses avec la quantité de sel ajouté ont été reliées aux variations des interactions électrostatiques à l'intérieur de la brosse (degré d'ionisation, écrantage des charges). Les profils d'interaction ont été comparés à différents modèles théoriques décrivant l'interaction entre brosses neutres et faiblement chargés. L'analyse des profils d'interaction par ces modèles théoriques ont permis d'obtenir les degrés d'ionisation des brosses salées et ont permis d'établir que la densité de greffage reste insensible aux variations de la charge du polyélectrolyte. La bonne

reproductibilité des données obtenue suggère que les brosses sont fortement attachées au substrat et que le protocole de greffage est reproductible.

La variation de la force de friction en fonction de la distance de séparation entre les brosses a été étudiée à pH fixe et pour différentes concentrations en sel. Peu de différences de comportement ont été observées suivant la quantité de sel ajouté. La comparaison avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques a révélé que les polyélectrolytes faibles en conformation brosse sous nos conditions expérimentales se comportent comme des polymères neutres. Cette similarité suggère que les brosses de polymère faiblement chargé subissent une interpénétration mutuelle comme dans le cas des polymères neutres. En comparaison avec les résultats de friction rapportés pour des brosses fortement chargées non-écrantées, les brosses faiblement chargées offrent des coefficients de friction non-négligeable. Les résultats obtenus suggèrent que le degré d'ionisation du polymère et l'écrantage de ses charges par ajout de sel influencent l'ampleur des répulsions normales entre brosses et donc l'étendue de la zone d'interpénétration. De hauts coefficients de friction ont pu être mesurés sous de fortes compressions (40 atm) sans endommager les surfaces. Les brosses de polyélectrolyte faiblement chargées n'offrent pas d'aussi bonnes propriétés lubrifiantes que les brosses de polyélectrolyte fortement chargé, mais l'attache forte de ces brosses sur les surfaces permet néanmoins de protéger la surface contre l'usure.

6.4 Perspectives

L'étude sur la stabilité des sites silanol et des couches greffées en fonction des conditions d'activation a révélé que les activations douces génèrent des sites silanol plus stables que les activations puissantes. C'est pourquoi, le greffage lent de polymères fonctionnalisés a été effectué sur des surfaces de mica faiblement activées au plasma. La monocouche de polystyrène greffée offre une certaine stabilité dans l'eau pendant quelques jours puis entame un processus de dégreffage, limitant l'étude des brosses de polyélectrolyte dans l'eau à trois jours. Les activations puissantes permettent d'obtenir des couches alkyles stables dans l'eau et est adapté au greffage rapide de petites molécules. Pour renforcer la stabilité de la couche de polystyrène, il pourrait donc être envisagé de greffer une monocouche de molécules présentant des fonctions réactives sur des surfaces de mica fortement activées au plasma, puis de greffer un polymère fonctionnalisé sur cette monocouche. Une réaction de couplage entre une monocouche de tri(éthoxy)aminopropylsilane et un polystyrène fonctionnalisé par un acide carboxylique permettrait la formation d'un lien covalent amide. La réaction pourrait être réalisée en solvant organique avec activation du groupement acide carboxylique par un mélange équimolaire de 1-éthyl-3-[3-diméthylaminopropyl]-carbodiimide (EDC) et N-hydroxysulfosuccinimide (NHS). Cette réaction présente l'avantage de pouvoir être effectuée sans condition anhydre stricte et faciliterait donc l'emploi de la technique de greffage de brosses de polyélectrolyte mise au point.

L'objet de notre étude était de corréler l'influence des interactions électrostatiques sur le comportement statique et dynamique entre deux brosses. A court terme, il pourrait être envisagé de reprendre l'étude menée sur les interactions statiques et dynamiques entre brosses de polyacides, mais cette fois-ci à un pH plus élevé (tampon $\text{pH} > \text{pK}_a$). L'augmentation du pH permettrait d'étudier l'effet d'un degré d'ionisation plus élevé et de l'écrantage de ces chaînes très chargées sur le comportement dynamique des brosses.

La limite des polyélectrolytes faibles, dans l'étude de l'effet de la charge sur le comportement des brosses, est qu'il est nécessaire d'introduire une quantité de sel pour charger les polymères. Les études utilisant des polyacides sont donc limitées à un système chargé et écranté. A plus long terme, il pourrait être envisagé de déposer d'autres polyélectrolytes et en particulier des polyélectrolytes forts. La technique de greffage mise au point permettra d'éviter les problèmes d'attache aux substrats et ainsi de relier directement les résultats de friction obtenus aux interactions entre les brosses. Il s'agira dans un premier temps de reproduire les résultats déjà obtenu avec des brosses de polyélectrolyte fort sans risque de glissement aux niveaux des liens physiques avec le substrat. Une brosse de polyélectrolyte fort peut offrir un potentiel effectif de surface contrairement aux brosses de polyélectrolyte faible. La présence de forces électrostatiques de longue portée pourrait influencer les propriétés statiques et dynamiques de deux surfaces recouvertes de brosses. Toujours à long terme, il pourrait être envisagé de déposer des polyélectrolytes forts de différents degrés d'ionisation. Un tel système permettrait d'étudier indépendamment l'effet de la charge des brosses de polyélectrolyte et de l'écrantage de ces charges par ajout de sel.

De part leur capacité à réduire le frottement même sous de fortes compressions, les polymères chargés en conformation brosse offrent de nombreuses applications dans la lubrification de tout système en milieu aqueux. L'étude de l'effet des propriétés moléculaires des brosses (degré d'ionisation, écrantage des charges, densité de greffage, longueur du polymère) sur leurs propriétés dynamiques est donc primordiale pour mieux façonner ces couches lubrifiantes à l'avenir.

6.5 Références

1. Parker, J. L.; Claesson, P. M.; Cho, D. L.; Ahlberg, A.; Tidblad, J.; Blomberg, E. *J. Colloid Interface Sci.* **1990**, *134*, 449.
2. Wood, J.; Sharma, R. *Langmuir* **1994**, *10*, 2307.
3. Kim, S.; Christenson, H. K.; Curry, J. E. *Langmuir* **2002**, *18*, 2125.
4. Kim, S.; Christenson, H. K.; Curry, J. E. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3774.
5. Legrange, J. D.; Markham, J. L.; Kurkjian, C. R. *Langmuir* **1993**, *9*, 1749.
6. Okusa, H.; Kurihara, K.; Kunitake, T. *Langmuir* **1994**, *10*, 3577.
7. Parker, J. L.; Cho, D. L.; Claesson, P. M. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6121.
8. Schwartz, D. K.; Steinberg, S.; Israelachvili, J.; Zasadzinski, J. A. N. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *69*, 3354.
9. Tian, F.; Xiao, X. D.; Loy, M. M. T.; Wang, C.; Bai, C. L. *Langmuir* **1999**, *15*, 244.
10. Kessel, C. R.; Granick, S. *Langmuir* **1991**, *7*, 532.
11. Krupke, R.; Malik, S.; Weber, H. B.; Hampe, O.; Kappes, M. M.; von Lohneysen, H. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1161.
12. Wagner, R.; Wu, Y.; Czichocki, G.; von Berlepsch, H.; Weiland, B.; Rexin, F.; Perepelittchenko, L. *Appl. Organomet. Chem.* **1999**, *13*, 611.
13. Gualtieri, A. F.; Ferrari, S. *Phys. Chem. Miner.* **2006**, *33*, 490.
14. Herder, P.; Vagberg, L.; Stenius, P. *Colloids Surf.* **1988**, *34*, 117.
15. Leng, Y. S.; Cummings, P. T. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*.
16. Vollhardt, K. P. C.; Schore, N. E. *Organic Chemistry*. 3rd ed.; Freeman: New York, 1999.
17. Müller-Buschbaum, P. *Eur. Phys. J., E* **2003**, *12*, 443.
18. Reiter, G.; Auroy, P.; Auvray, L. *Macromolecules* **1996**, *29*, 2150.
19. Reiter, G.; Hamieh, M.; Damman, P.; Slavovs, S.; Gabriele, S.; Vilmin, T.; Raphael, E. *Nature Mat.* **2005**, *4*, 754.
20. Voronov, A.; Shafranska, O. *Langmuir* **2002**, *18*, 4471.
21. Crawford, R.; Koopal, L. K.; Ralston, J. *Colloids Surf.* **1987**, *27*, 57.
22. Fadeev, A. Y.; McCarthy, T. J. *Langmuir* **1999**, *15*, 3759.

23. Fadeev, A. Y.; McCarthy, T. J. *Langmuir* **2000**, *16*, 7268.
24. Newcombe, G.; Ralston, J. *Langmuir* **1992**, *8*, 190.
25. Schwartz, D. K.; Steinberg, S.; Israelachvili, J.; Zasadzinski, J. A. N. *Physical Review Letters* **1992**, *69*, 3354.
26. Claesson, P. M.; Dedinaite, A.; Rojas, O. J. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2003**, *104*, 53.
27. Claesson, P. M.; Poptoshev, E.; Blomberg, E.; Dedinaite, A. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2005**, *114*, 173.
28. Raviv, U.; Giasson, S.; Kampf, N.; Gohy, J. F.; Jérôme, R.; Klein, J. *Nature* **2003**, *425*, 163.
29. Abraham, T.; Giasson, S.; Gohy, J. F.; Jérôme, R. *Langmuir* **2000**, *16*, 4286.
30. Forster, A. M.; Mays, J. W.; Kilbey, S. M. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2006**, *44*, 649.
31. Briscoe, W. H.; Titmuss, S.; Tiberg, F.; Thomas, R. K.; McGillivray, D. J.; Klein, J. *Nature* **2006**, *444*, 191.
32. Currie, E. P. K.; Sieval, A. B.; Avena, M.; Zuilhof, H.; Sudholter, E. J. R.; Stuart, M. A. C. *Langmuir* **1999**, *15*, 7116.
33. Wang, J.; Somasundaran, P. *Colloids Surf., A* **2006**, *273*, 63.
34. Zhulina, E. B.; Birshtein, T. M.; Borisov, O. V. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1491.
35. De Gennes, P. G. *R. Acad. Sci., Ser. 2* **1985**, *300*, 839.
36. Kamiyama, Y.; Israelachvili, J. *Macromolecules* **1992**, *25*, 5081.
37. Biesheuvel, P. M. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *275*, 97.
38. Kurihara, K.; Kunitake, T.; Higashi, N.; Niwa, M. *Langmuir* **1992**, *8*, 2087.
39. Raviv, U.; Frey, J.; Sak, R.; Laurat, P.; Tadmor, R.; Klein, J. *Langmuir* **2002**, *18*, 7482.
40. Taunton, H. J.; Toprakcioglu, C.; Fetters, L. J.; Klein, J. *Macromolecules* **1990**, *23*, 571.
41. Zappone, B.; Ruths, M.; Greene, G. W.; Jay, G. D.; Israelachvili, J. N. *Biophys. J.* **2007**, *92*, 1693.
42. Kampf, N.; Raviv, U.; Klein, J. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1134.

43. Klein, J.; Kumacheva, E.; Mahalu, D.; Perahia, D.; Fetters, L. J. *Nature* **1994**, *370*, 634.
44. Sirchabesan, M.; Giasson, S. *Langmuir* **2007**, *23*, 9713.
45. Klein, J. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1996**, *26*, 581.
46. Hertz, H. *J. Reine Angew. Math.* **1881**, *92*, 156.

ANNEXE

PROTOCOLES EXPERIMENTAUX DETAILLES

A.1 Nettoyage de la verrerie

Avant chaque manipulation, la verrerie est plongée dans un bain de base permettant d'éliminer les résidus organiques adsorbés et les molécules chimiquement attachées au verre via des liens siloxane. Après un temps de séjour minimal de 12 h, la verrerie est placée dans le lave-vaisselle pour suivre un cycle de lavage acide. A la sortie du lave-vaisselle, les cols des ballons et des vials sont recouverts de papier aluminium et la verrerie est stockée dans un four propre et sec à 120 °C jusqu'à leur utilisation. Les tubes à essais et les béchers sont quant à eux stockés sous un cabinet à flux laminaire.

Préparation du bain de base : Le bain de base est un mélange d'isopropanol saturé en potasse. Les proportions utilisées sont 4 L d'isopropanol (99%) pour 500 g de KOH (95-98%). Un temps de repos de 24 h est nécessaire pour obtenir un bain de base efficace. Les entrées et sorties de verrerie doivent être effectuées sous hotte aspirante. Ce mélange est extrêmement corrosif et nécessite l'utilisation de gants en caoutchouc épais protégeant mains et avant-bras, de lunettes de sécurité et d'une blouse fermée. Il est à noter que les gants en nitrile fondent au contact d'un bain de base et ne sont donc pas adaptés.

Lave-vaisselle – Lavage acide – Cycle moyen : Le cycle choisi permet un pré-lavage, un lavage à 65°C en milieu acide, trois rinçages successifs et un rinçage final à l'eau désionisée. Le cycle se termine par un séchage à 125°C. La verrerie propre et sèche est

recupérée à la main (gants nitrile non poudrés). A la sortie du lave-vaisselle, la verrerie est recouverte d'aluminium sous un flux laminaire propre offrant suffisamment d'espace.

Four : Le four doit être nettoyé périodiquement à l'eau savonneuse, rincée intensivement à l'eau desionisée et séché au moyen d'un pistolet à azote. Les plaques sont recouvertes de papier aluminium. Le four est ensuite remis en service à une température de 120 °C avec changement du plateau inférieur contenant de la Diédrite.

A.2 Préparation des surfaces

La manipulation des surfaces doit être effectuée sous un cabinet à flux laminaire préalablement nettoyé à l'eau et à l'éthanol. Le cabinet doit être libéré de tout objet pouvant entraver le flux d'air laminaire. Aucun produit chimique ne doit être inséré dans le cabinet. La manipulation des gaufres de silice doit être soigneuse pour ne pas endommager ou rayer la surface polie des gaufres. Une gaufre entière doit être tenue entre le pouce et l'index avec des gants en nitrile non poudrés. Les surfaces de mica clivées, disques de silice pour *SFA* et surfaces de mica doivent être manipulées à l'aide d'une pince préalablement nettoyée. Le nettoyage des pinces consiste à plonger les têtes de pinces dans un bécher contenant du chloroforme placé dans un bain à sonication pendant 30 min, d'un rinçage à l'éthanol et d'un séchage à l'air libre sous un cabinet à flux laminaire.

Gaufres de silice : Les gaufres de silice employées se présentent sous la forme d'un disque tronqué sur un bord avec une face polie et une face rugueuse. La troncature indique le sens de la maille cristalline des gaufres. Le découpage des gaufres ne peut être effectué que dans le sens parallèle et perpendiculaire à cette troncature pour des gaufres type (110). Les gaufres de silice sont découpées au moyen d'une pointe de diamant sur un papier optique propre. La face polie est tout d'abord déposée sur le papier optique et une rayure ferme de quelques millimètres est réalisée sur un bord du

disque dans le sens parallèle ou perpendiculaire à la troncature. Cette rayure profonde va permettre de fragiliser la gaufre et de faciliter le découpage. La gaufre est ensuite retournée, face polie vers soi, et une pression ferme est imposée au niveau de la rayure permettant une découpe du disque sur toute sa longueur.

Les gaufres de silice découpées sont soumises à un traitement oxydant permettant l'élimination des résidus organiques adsorbés, appelé solution « Piranha ». Cette solution consiste en un mélange d'acide sulfurique (99,8%) et de peroxyde d'hydrogène (30%) dans des proportions 70:30 v/v respectivement. Les gaufres de silice découpées sont insérées dans des tubes à essai propres (une surface par tube). La solution Piranha est ajoutée dans chaque tube de façon à recouvrir la surface entière. Les tubes sont placés dans un bain d'eau à 100°C pendant 30 min. A la fin du traitement, la solution Piranha est vidée et remplacée par de l'eau MilliQ à température ambiante pour rincer la surface (5 ajouts et vidages successifs du tube par de l'eau MilliQ). La surface est finalement sortie du tube et séchée à l'air libre sous flux laminaire.

Disques SFA : Une goutte de colle UV (Norland Products) est déposée sur le disque de silice puis étalée pour recouvrir l'ensemble du disque. Les surfaces de mica argentées sont déposées face argentée sur le disque. Les disques sont placés sur un réceptacle chauffant à une tension de 2,5 V sous lampe UV pendant 5 h. La référence (contact mica-mica) pour les expériences *SFA* est effectuée avant le traitement au plasma.

A.3 Activation des surfaces de mica au plasma

Les surfaces de mica sont activées grâce à un mélange de vapeur d'eau et d'argon à l'état plasma. Le plasma est un appareillage comprenant une pompe à huile (huile type PFPE), un panneau de contrôle des gaz et une chambre d'activation.

Préparation de la manipulation : La chambre d'activation en verre est tout d'abord nettoyée à l'éthanol et séchée au moyen d'un pistolet à azote. Après vérification du niveau d'huile dans la pompe et du niveau d'huile dans le filtre à rejet des gaz, la

pompe est préchauffée 30 minutes avant la mise en marche du plasma. Avant l'opération, vérifier la position des interrupteurs : « Vacuum » éteint, « RF Power » éteint, « Meter » activé, « RF power » au minimum et « Alarm » activé. L'appareil est ensuite mis en marche (alimentation principale « AC »). Après ouverture de la porte principale, une légère pression sur la chambre en verre amovible est appliquée pour écraser le joint d'étanchéité ; le vide est ensuite effectué dans la chambre en activant l'interrupteur « Vacuum ». La porte principale est ensuite refermée.

Préparation des gaz : Sous vide, le lecteur de pression relié à la chambre doit afficher une valeur proche de 15 mTorr. Le détendeur de la bouteille d'argon est ouvert de façon à obtenir un débit d'une bulle de gaz par seconde au niveau du bulleur en fin de ligne. La vanne d'argon sur le panneau de contrôle est ouverte. Le lecteur de pression doit afficher une valeur proche de 80 mTorr. Au besoin, réguler le débit d'argon à l'aide de la valve d'argon (réglage nécessaire une à deux fois par année). Après vérification du niveau d'eau dans l'éprouvette (rempli en eau MilliQ au 1/3 du volume de l'éprouvette), la vanne d'eau sur le panneau de contrôle est ensuite ouverte. Réguler le débit de vapeur d'eau à l'aide de sa valve (opération nécessaire avant chaque activation) afin d'obtenir la pression finale désirée : 300 ou 380 mTorr. Fermer les vannes d'argon et d'eau puis casser le vide au moyen de l'interrupteur « Vacuum ».

Activation au plasma : La chambre amovible en verre est déposée sous le cabinet à flux laminaire et les échantillons sont insérés au centre de cette chambre. La chambre amovible est remise en place. Une légère pression sur la chambre amovible est appliquée pour écraser le joint d'étanchéité et le vide est effectué dans la chambre (interrupteur « Vacuum »). Les opérations suivantes (jusqu'à l'obtention du plasma dans la chambre d'activation) doivent être effectuées très rapidement pour minimiser le temps de contact des surfaces de mica avec la vapeur d'eau. Les vannes d'argon et de vapeur d'eau sont ouvertes simultanément. Après stabilisation, le lecteur de pression doit afficher la pression finale (300 ou 380 mTorr) ; au besoin, réguler finement le débit de vapeur d'eau. Vérifier que le potentiomètre « Level RF » est au minimum et mettre en marche le plasma grâce à l'interrupteur « RF Power ». Ajuster l'intensité du plasma

entre 20 et 40 mA à l'aide du potentiomètre « Level RF ». Tourner le potentiomètre « Tuning » pour obtenir la valeur minimale d'intensité (puit d'intensité) permettant de générer le plasma dans la chambre. Ajuster l'intensité du plasma à 40 mA (équivalant à 40 W). Pendant l'activation au plasma, éteindre l'interrupteur « Meter » pour activer un système de protection du générateur RF. Si une alarme retentit durant l'activation, remettre en marche l'interrupteur « Meter », répéter les opérations d'ajustement des potentiomètres « Tuning » et « Level RF » et désactiver l'interrupteur « Meter » de nouveau. Après 5 min d'activation, mettre en fonction l'interrupteur « Meter », ajuster le potentiomètre « Level RF » au minimum, désactiver l'interrupteur « RF Power » et fermer les vannes de vapeur d'eau et d'argon. Après 5 min sous vide, remettre la chambre sous pression atmosphérique en ouvrant la vanne d'argon et en coupant l'interrupteur « Vacuum ». Fermer la vanne d'argon, ouvrir la porte principale et sortir la chambre amovible en verre sous le cabinet à flux laminaire. Finalement, éteindre l'alimentation principale du plasma (Bouton « AC »).

A.4 Préparation des solutions

Les solutions doivent être préparées avant l'activation des surfaces de mica au plasma et avant le nettoyage des surfaces de silice avec la solution Piranha. L'ensemble des manipulations sont réalisées sous des conditions anhydres grâce à une rampe d'argon de qualité 5.0. Toutes les solutions sont prélevées et injectées sous argon (débit d'argon : une bulle par seconde en tout temps).

Distillation : Les solvants et les réactifs sont distillés sous argon. Le ballon contenant le liquide à distiller doit être rempli au 2/3 de son volume. Le débit d'argon est ajusté pour obtenir un flux d'argon important. Le ballon de récupération des distillats et le kit de distillation sont assemblés rapidement, sécurisés par un clip et l'ensemble est connecté à l'argon. Le ballon contenant le liquide à distiller est ajouté au kit et sécurisé par un clip. Après insertion du thermomètre, réduire le flux d'argon pour obtenir un débit d'une bulle de gaz par seconde au niveau du bulleur en fin de ligne. Le ballon contenant

le liquide à distiller est placé sur un chauffe-ballon (puissance maximale) et sur une plaque agitatrice (agitation maximale). Arrêter la distillation quand le ballon contenant le liquide à distiller est rempli au quart de son volume. Pour les liquides dont le point d'ébullition dépasse celui de l'eau, il est nécessaire d'insérer un « pis de vache » permettant d'effectuer une distillation fractionnée et donc l'élimination des fractions d'eau contenues dans le solvant à distiller.

Solution d'alkylsilanes : La solution est préparée le jour même du greffage. Injecter le solvant anhydre puis l'alkylsilane sous argon à l'aide d'une seringue à usage unique dans un vial propre, sec et préalablement brûlé.

Solution de polystyrène fonctionnalisé : La solution est préparée la veille du greffage. Prélever le polystyrène fonctionnalisé sous une boîte à gant remplie d'argon et déposer le prélèvement dans un vial propre et sec contenant un agitateur magnétique. Fermer le vial avec un bouchon hermétique et le sortir de la boîte à gant. Injecter le solvant anhydre sous argon à l'aide d'une seringue à usage unique. La solution est laissée sous agitation magnétique une nuit (12 h). Juste avant l'injection dans les vials de réaction, une goutte de pyridine distillée par mL de solvant est ajoutée.

A.5 Greffage

Les vials qui serviront de vials de réaction sont brûlés sous argon afin d'éliminer toute trace d'eau. Pour cela, munir les vials sortis du four d'un capuchon à deux entrées. Insérer une aiguille connectée à la rampe d'argon (1 bulle d'argon par seconde en tout temps) dans une entrée et une aiguille connectée à une pompe à membrane dans l'autre entrée. Tenir le vial à l'aide d'une pince métallique et brûler chaque vial à l'aide d'un chalumeau. Déconnecter la seringue de vide et laisser refroidir à température ambiante sous argon.

Greffage chimique : Les surfaces de mica sont insérées dans les vials de réaction immédiatement après l'activation au plasma. Les surfaces de silice sont quant à elles insérées dans les vials de réaction une fois complètement sèche. Après insertion des surfaces, les vials sont refermés à l'aide d'un bouchon à deux entrées : une entrée est connectée à une seringue délivrant en continu de l'argon et l'autre entrée servant à l'insertion des solutions. Les solutions préalablement préparées sont prélevées à l'aide d'une seringue à usage unique. Un filtre de 0,2 μm en Nalgène est ajouté entre la seringue et l'aiguille. Le filtre est rincé en déversant 1 mL de la solution dans un bécher. Le reste du liquide réactionnel est distribué dans les autres vials. Après le temps de réaction désiré, les surfaces sont délicatement sorties des vials, séchées à l'air libre sous le cabinet à flux laminaire et déposés sur un Pétri en verre. Le Pétri est recouvert d'aluminium et placé dans le four à 120 °C sous pression atmosphérique. A la sortie du four, les surfaces sont rincées en les agitant manuellement à l'aide d'une pince, pendant quelques minutes, dans un bécher contenant du toluène fraîchement distillé. Les surfaces sont finalement laissées sous le cabinet à flux laminaire pour évaporer le solvant excédant et stockées sous vide dans un dessiccateur propre et sec.

A.6 Dépôt Langmuir-Schaefer

La cuve est nettoyée à l'aide d'un Kimwipes imbibé de tétrahydrofurane, séchée à l'air libre et rincée de nombreuses fois à l'eau MilliQ avant tout dépôt Langmuir-Schaefer.

Préparation de la solution d'épandage : Dans un vial propre et sec, le dibloc PS-*b*-PAA est dissout dans du THF anhydre pour obtenir une solution à 1,66 mg/mL. La solution est laissée sous agitation magnétique pour une durée minimale d'une nuit (12 h). La solution est filtrée (filtre 0,2 μm en Nalgène) et agitée magnétiquement 30 minutes à température ambiante avant son utilisation. Une solution d'épandage à 1 mg/mL est réalisée dans de petits vials propres et secs en prélevant 60 μL de la solution à

1,66 mg/mL et en ajoutant 40 μL de toluène anhydre. Après ajout du toluène, la solution est immédiatement épanchée à l'interface air/eau du bain Langmuir.

Isotherme de Langmuir : Le bain est rempli d'environ 500 mL d'une solution aqueuse composée d'eau MilliQ, de chlorure de sodium (NaCl 99,99%) pour une concentration de 100 mM et ajustée à un pH = 4,5 par ajout d'une solution d'acide chlorhydrique à 10% v/v. Les 100 μL de la solution d'épandage sont déposés délicatement goutte à goutte à l'interface air/eau. Après un temps d'attente de 30 min, le film est comprimé à une vitesse de 5 mm/min. Un isotherme contrôle est effectué avant chaque dépôt Schaefer (Figure A.1).

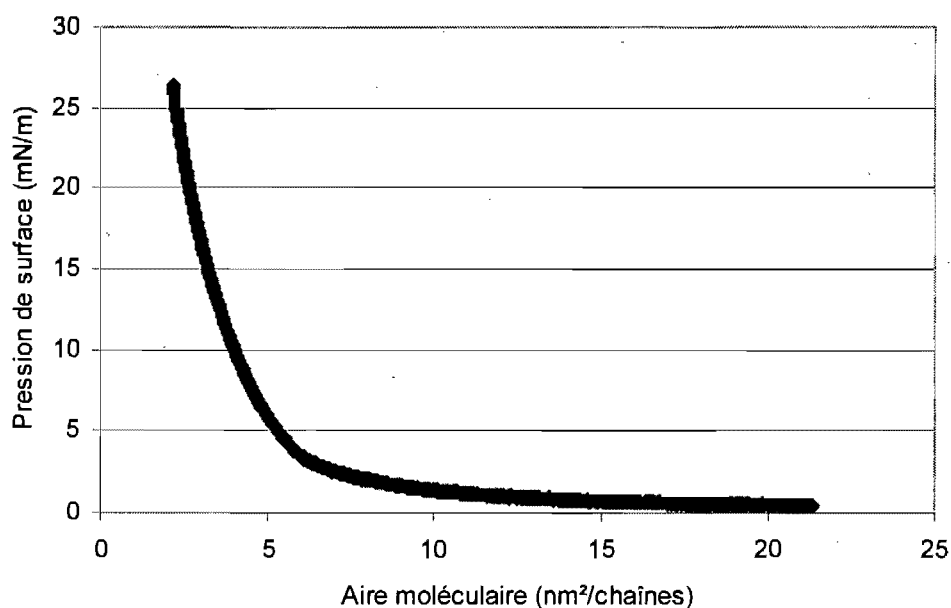


Figure A.1 : Isotherme de Langmuir du film PS-*b*-PAA. *Solution d'épandage* : 100 μL d'une solution à 1mg/mL de PS-*b*-PAA dissout dans un mélange THF:Toluène (60:40). *Sous-phase* : Eau MilliQ contenant 100 mM de NaCl à pH = 4,5. *Vitesse de compression* : 5 mm/min. *Température du bain* : 25 °C.

Dépôt Schaefer : Les surfaces recouvertes de polystyrène sont placées sur le support Schaefer. Après vérification de la parfaite horizontalité du support, la sous-phase est versée dans le bain Langmuir et 100 μL de la solution d'épandage est déposée à

l'interface eau/air. Après un temps d'attente de 30 minutes, le film est compressé à une vitesse de 5 mm/min. Une fois la pression désirée obtenue, le support Schaefer est descendu à la vitesse contrôlée de 1 mm/min. Une fois la surface horizontale en contact avec l'interface eau/air, la surface est remontée à une vitesse de 1 mm/min. Le taux de transfert est de l'ordre de 1,1. La surface remontée est ensuite laissée séchée à l'air libre sous un cabinet à flux laminaire, puis placée au four à 120 °C pendant 10 minutes sous pression atmosphérique. A la sortie du four, la surface est finalement rincée à l'eau MilliQ et une nouvelle fois laissée séchée à l'air libre sous un cabinet à flux laminaire avant son introduction dans la boîte *SFA*.