

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

**Nanostructures de surface obtenues par dépôt de
films minces à base d'assemblage
supramoléculaire de copolymères blocs**

par
Gaspard David

Département de chimie

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de maître en chimie

Mars 2008

© Gaspard David, 2008

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :

**Nanostructures de surface obtenues par dépôt de
films minces à base d'assemblage
supramoléculaire de copolymères blocs**

présenté par :

Gaspard David

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

président-rapporteur
Pr. Christian Pellerin

directeur de recherche
Pr. Robert E. Prud'homme

codirecteur
Pr. C. Géraldine Bazuin

membre du jury
Pr. Jean-François Masson



Résumé

Ce mémoire discute d'une nouvelle approche, permettant de créer des films nanoporeux, qui combine à la fois chimie supramoléculaire et auto-assemblage de copolymères blocs. Ce procédé très prometteur permet de maîtriser la taille et la morphologie des nanopores. Il consiste à déposer par « *dip-coating* », sur des substrats de silicium, des films minces fabriqués à partir de solutions contenant un copolymère bloc et une molécule de faible masse molaire capable d'interagir avec un des blocs par formation de liaisons hydrogène.

Au cours de ce travail, nous avons utilisé le copolymère bloc poly(styrène)-poly(4-vinylpyridine) (PS-P4VP), et les deux molécules qui lui ont été associées sont le 1-naphtol et l'acide 1-naphtoïque. L'élimination de la petite molécule par immersion dans un solvant approprié conduit à l'obtention de films nanoporeux. Deux types de morphologies ont été particulièrement observés. Dans le THF, le naphthol associé au copolymère permet l'obtention de cylindres verticaux, alors qu'avec l'acide naphthoïque, des cylindres verticaux ou horizontaux sont observés. La première partie de ce mémoire est consacrée à l'étude des paramètres influençant l'obtention de l'une ou l'autre des structures (vitesse de « *dip-coating* », solvant, masse molaire et composition du copolymère et taux de petites molécules). Les films obtenus, avant et après rinçage au méthanol, ont été caractérisés par microscopie (AFM et TEM).

Dans une deuxième partie, la spectroscopie infrarouge (FTIR) et la diffusion statique de la lumière ont été utilisées pour mieux comprendre les phénomènes mis en cause. Il a ainsi été possible de déterminer la quantité de petites molécules présente dans les films, et de connaître également les interactions entre les deux blocs du copolymère et les trois solvants utilisés.

Mots clés : copolymère bloc, PS-P4VP, nanostructure, film ultramince, dissolution sélective, naphthol, acide naphthoïque, dip-coating, AFM, FT-IRRAS, diffusion de la lumière.

Abstract

The aim of this work is obtaining and controlling long-range order and orientation of nanostructured patterns. A strategy that combines supramolecular chemistry with block copolymer self-assembly provides a simple technique for controlling the formation of well-defined nanostructures in bulk and in thin films. This approach associates low molar mass substances with one of the blocks by non-covalent interactions.

This process is applied to thin films of an asymmetric polystyrene-poly(4-vinylpyridine) block copolymer (PS-P4VP). The P4VP block is "complexed" in different solvents, THF, chloroform or 1,4-dioxane, with two monotopic molecules: 1-naphthol (HN) and 1-naphthoic acid (NA). These two molecules differ only by the hydrogen-bonding group, OH versus COOH. Dip-coated films from equimolar small-molecule:VP solutions of identical concentration and using identical dip-coating conditions lead to different film morphologies.

In THF, the copolymer with HN leads to a quasi-hexagonally ordered nodular film, whereas the use of NA leads to a fingerprint-like morphology of alternating ribbons of PS and (P4VP/NA). Furthermore, chloroform when using HN gives the fingerprint-like morphology, whereas 1,4-dioxane when using NA leads to the nodular morphology. On the other hand, when the substrate withdrawal speed is reduced, NA-containing THF solutions, leads to films with the nodular morphology. This indicates that the choice of small molecule, solvent and substrate withdrawal speed can all be used to control the morphology of the deposited film. Film characterization was done by AFM and TEM.

Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Static Light Scattering were helpful to understand the morphology differences. We could determine the small amount of molecule in the thin films and, also, we determined the affinity of each block with each solvent.

Keywords: block copolymer, PS-P4VP, nanostructure, ultrathin film, naphthol, naphthoic acid, dip-coating, AFM, FT-IRRAS, light scattering.

Table des matières

Résumé et mots clés en français	2
Résumé et mots clés en anglais	3
Table des matières	4
Liste des tableaux	6
Liste des figures	8
Liste des sigles et abréviations	11
Remerciements	14
Chapitre I : Introduction	15
1) Auto-assemblage des copolymères	16
2) Notion de transition ordre-désordre	18
3) Films minces nanostructurés et polymères nanoporeux	21
4) Films nanoporeux réalisés à l'aide de petites molécules et dissolution sélective	23
5) Objectifs	26
Chapitre II : Partie expérimentale	28
1) Produits utilisés et préparation des échantillons	28
2) Microscopie à force atomique	29
3) Spectroscopie infrarouge	33
4) Diffusion de la lumière	35
Chapitre III : Microscopie à force atomique	40
1) Rappels	40
2) Comparaison morphologique entre des films fabriqués en présence de naphthol (HN) et d'acide naphthoïque (NA)	42
a) Caractérisation par microscopie	42
b) Mise en évidence des liaisons hydrogène par spectroscopie infrarouge par transmission	47
3) Films fabriqués en présence des mélanges de naphthol et d'acide naphthoïque	50
4) Influence de la vitesse de « <i>dip-coating</i> »	52

5) Influence du taux de petites molécules	56
6) Influence de la masse molaire du copolymère	61
7) Influence de la concentration de la solution	63
8) Influence du solvant	65
9) Conclusion	67
Chapitre IV : Spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption	69
1) Introduction	69
2) Courbes d'étalonnage	71
3) Copolymère et petite molécule	73
a) Naphtol ou acide naphthoïque	73
b) Vérification de l'orientation	75
c) Mélanges de naphtol et d'acide naphthoïque	76
d) Autres proportions et autres vitesses	78
4) Conclusion	79
Chapitre V : Diffusion de la lumière	81
1) Polymère – solvant	81
2) Copolymère – solvant	86
3) Conclusion	90
Chapitre VI : Conclusion	92
Références	97
Annexe I : Images AFM de films fabriqués en présence de mélanges de naphtol et d'acide naphthoïque	100
Annexe II : Spectres infrarouges réalisés par FT-IRRAS sur des films de PS-P4VP/HN/NA réalisés par évaporation de solvant avec une polarisation P et un angle de 70 °	103
Annexe III : Spectres infrarouge réalisés par FT-IRRAS sur des films de PS-P4VP/HN réalisés par « <i>dip-coating</i> »	105
Annexe IV : Spectres infrarouges réalisé par FT-IRRAS sur des films de PS-P4VP/NA réalisés par « <i>dip-coating</i> »	107
Annexe V : Diagrammes de Zimm pour le P4VP associé au naphtol ou à l'acide naphthoïque dans le chloroforme	109

Liste des tableaux

Tableau 1 : paramètres géométriques des nanostructures obtenues par « <i>dip-coating</i> » sur des solutions de PS4VP-DHN à différents taux de DHN	42
Tableau 2 : Paramètres géométriques des nanostructures obtenues par « <i>dip-coating</i> » sur des solutions de PS4VP-HN et de PS4VP-NA	46
Tableau 3 : Orientation des nanostructures et paramètres géométriques en fonction du taux de la vitesse de « <i>dip-coating</i> » pour des films préparés à partir de solutions contenant différentes proportions de NA et de HN	52
Tableau 4 : Nature des nanostructures et épaisseurs des films de PS-P4VP/HN ou NA pour différentes vitesses de « <i>dip-coating</i> ».	54
Tableau 5 : Paramètres géométriques des nanostructures obtenues par « <i>dip-coating</i> » par des solutions de PS-P4VP/HN avec une vitesse de retrait de 2 mm/min	57
Tableau 6 : Influence de la masse molaire du copolymère et de la vitesse de « <i>dip-coating</i> » sur l'orientation des nanostructures pour le système PS-P4VP/NA	62
Tableau 7 : Paramètres géométriques des nanostructures obtenues par « <i>dip-coating</i> » sur des solutions de PS-P4VP/NA à différentes concentrations dans le THF et à différents vitesses de retrait	65
Tableau 8 : Ratio naphthol – acide naphthoïque présent dans le film tel que calculé par spectroscopie infrarouge	77
Tableau 9 : Proportions de PM dans le film pour différents rapports PM-VP en solution	79
Tableau 10 : Second coefficient du viriel (A_2), incrément de l'indice de réfraction (dn/dc) et rayon de giration (R_g) des couples polymère - petite molécule – solvant	83

Tableau 11 : Second coefficient du viriel (A_2), incrément de l'indice de réfraction (dn/dc), rayon de giration (R_g) et masse molaire en poids (M_w) des différents couples P4VP - petite molécule – solvant	85
Tableau 12 : Second coefficient du viriel (A_2), incrément de l'indice de réfraction (dn/dc) et rayon de giration (R_g) des couples P4VP - petite molécule – solvant	89

Liste des figures

Figure 1 : Transition d'une phase désordonnée vers des phases ordonnées.	16
Figure 2 : Schéma d'une vésicule obtenue à partir d'un copolymère bloc mis en solution.	17
Figure 3 : Effet de la composition du copolymère dibloc sur les morphologies.	18
Figure 4 : Diagramme de phase obtenu pour un copolymère dibloc.	21
Figure 5 : Schéma montrant l'obtention de films minces nanoporeux après extraction de deux blocs d'un copolymère tribloc PS-PI-PLA	23
Figure 6 : Schéma de la fabrication de films minces nanoporeux à partir de l'auto-assemblage d'un copolymère bloc	25
Figure 7 : Schéma de l'auto-assemblage d'un copolymère PS-P4VP/DHN.	26
Figure 8 : Image AFM d'un film mince de PS-P4VP/DHN	26
Figure 9 : Image d'une sonde Arrow de NanoWorld utilisée en microscopie AFM.	30
Figure 10 : Force entre une pointe et un échantillon en fonction de leur distance réciproque.	32
Figure 11 : Faisceau infrarouge en FTIR-RAS.	34
Figure 12 : Schémas montrant la diffusion d'une onde lumineuse polarisée dans le plan xz.	36
Figure 13 : Schéma d'un film nanostructuré de PS-P4VP/DHN.	41
Figure 14 : molécule de naphтол (HN) et d'acide naphthoïque (NA).	43
Figure 15 : Images AFM d'un film de PS-P4VP/HN.	44
Figure 16 : Images TEM d'un film PS-P4VP/HN.	44
Figure 17 : Images AFM d'un film PS-P4VP/NA.	45
Figure 18 : Images TEM d'un film PS-P4VP/NA.	45
Figure 19 : Schéma d'un film nanostructuré de PS-P4VP/NA.	47
Figure 20 : Spectres infrarouge du HN, du copolymère PS-P4VP	

et du complexe PS-P4VP/HN.	48
Figure 21 : Spectres infrarouge de l'acide naphthoïque, du copolymère PS-P4VP et du complexe PS-P4VP/NA.	49
Figure 22 : Spectres infrarouge de l'acide naphthoïque, du copolymère PS-P4VP et du complexe PS-P4VP/NA.	49
Figure 23 : Images AFM de films PS-P4VP/(0.975 NA/0.025 HN)	51
Figure 24 : Image AFM de films de PS-P4VP/NA préparés à différentes vitesses de « <i>dip-coating</i> ».	53
Figure 25 : Image AFM d'un film de PS-P4VP/HN réalisé à une vitesse de retrait de 8 mm/min.	54
Figure 26 : Évolution de l'épaisseur des films en fonction de la vitesse pour les deux systèmes PS-P4VP/HN et PS-P4VP/NA.	55
Figure 27 : Images AFM de films PS-P4VP/HN réalisés pour des ratios HN:VP de 2:1 et 3:1.	57
Figure 28 : Images AFM de films PS-P4VP/HN réalisés pour des ratios NA:VP de : 1:1, 2:1 et 3:1.	58
Figure 29 : Images AFM de films de PS-P4VP/NA pour un ratio de NA:VP de 2:1.	59
Figure 30 : Images AFM de films de PS-P4VP/NA pour un ratio de NA:VP de 3:1.	60
Figure 31 : Images AFM de films de PS-P4VP/NA pour un ratio de NA:VP de 1:1.	62
Figure 32 : Images AFM de films de PS-P4VP/NA pour un ratio de NA:VP de 1:1.	63
Figure 33 : Images AFM de films de PS-P4VP/NA pour un ratio de NA:VP de 1:1.	64
Figure 34 : Images des films obtenus à partir des solutions de PS-P4VP/NA dans le dioxane.	66
Figure 35 : images des films obtenus pour des solutions de PS-P4VP/HN dans le chloroforme.	67
Figure 36 : Schéma du parcours du faisceau lumineux et de	

l'orientation des deux polarisations S et P.	70
Figure 37 : Spectre infrarouge réalisé par FT-IRRAS sur un film de PS-P4VP+ 0.25 HN+ 0.75 NA préparé par évaporation de solvant.	71
Figure 38 : Courbe d'étalonnage permettant d'accéder au taux de naphthol dans les films de PS-P4VP/HN.	72
Figure 39 : Courbe d'étalonnage permettant d'accéder au taux d'acide naphthoïque dans les films de PS-P4VP/NA.	72
Figure 40 : Comparaison de spectres obtenus par FT-IRRAS et par transmission.	73
Figure 41 : Comparaison de spectres obtenus par FT-IRRAS et par transmission.	73
Figure 42 : Spectres infrarouge réalisé par FT-IRRAS sur un film, fait par « <i>dip-coating</i> », de PS-P4VP/HN.	75
Figure 43 : Spectres infrarouge réalisé par FT-IRRAS sur un film de PS-P4VP/NA à une polarisation et un angle de P_70.	76
Figure 44 : Spectre infrarouge réalisé par FT-IRRAS sur un film fait par « <i>dip-coating</i> » de PS-P4VP contenant, en solution, 25 % de naphthol et 75 % d'acide naphthoïque.	77
Figure 45 : diagramme de Zimm pour le polystyrène dans le THF.	82
Figure 46 : diagramme de Zimm pour le P4VP + NA dans le chloroforme.	84
Figure 47 : graphique du second coefficient du viriel en fonction du pourcentage de petites molécules en solution.	86
Figure 48 : diagramme de Zimm pour le copolymère dans le chloroforme.	87
Figure 49 : diagramme de Zimm pour le copolymère PS-P4VP et le naphthol dans le chloroforme.	88
Figure 50 : Image AFM de PS-P4VP/HA dans le dioxane et de PS-P4VP/HN dans le chloroforme.	91
Figure 51 : diagramme de phase obtenu pour un copolymère dibloc.	94

Listes des sigles et abréviations

A : constante de Hamaker

A_2 : second coefficient du viriel

A_3 : troisième coefficient du viriel

AFM : microscopie à force atomique

c : concentration massique

CMC : concentration micellaire critique

d : distance

DHN : 1,5-dihydroxynaphtalène

dn/dc : incrément d'indice de réfraction de la solution

e : épaisseur

E_x et E_z : contributions des composantes du champ électrique de la radiation polarisée

E_y : contribution de la composante du champ électrique de la radiation s-polarisée

ϕ : diamètre

f : fraction volumique

F_{es} : force électrostatique

F_{Pauli} : force de Pauli

FT-IRRAS : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier par réflexion-absorption

F_{vdw} : force de van der Waals

h : hauteur des nodules

HABA : acide 2-(4-hydroxyphenylazo) benzoïque

HN : naphтол

I : intensité non absorbée

I_0 : intensité incidente

IP : indice de polymolécularité

l : distance moyenne entre deux centres de gravité

M_w : masse molaire moyenne en poids
 N : nombre de motifs de répétition
 NA : acide naphthoïque
 N_A : constante d'Avogadro
 n_o : indice de réfraction du solvant
 p : profondeur des nodules
P4VP : poly(4-vinylpyridine)
PDMS : poly(diméthyl siloxane)
PEO : poly(oxyde d'éthylène)
PI : poly(isoprène)
PLA : polylactide
PMMA : poly(méthacrylate de méthyle)
PS : polystyrène
 R : intensité lumineuse réfléchie par l'échantillon
 R^0 : intensité lumineuse réfléchie par le substrat
 R_g : rayon de giration
RMN : résonance magnétique nucléaire
 R_θ : rapport de Rayleigh de la solution
SAXS : diffusion des rayons X aux petits angles
 T : température
TEM : microscopie électronique à transmission
 T_g : température de transition vitreuse
THF : tétrahydrofurane
 W : fraction massique
 δ : paramètre de solubilité
 ϵ_0 : la permittivité du vide
 θ : angle de diffusion
 λ : longueur d'onde de la lumière
 χ : paramètre d'interaction thermodynamique

Remerciements

Je tiens d'abord à remercier tout particulièrement mes directeurs de recherche, le Professeur Robert E. Prud'homme et le Professeur C. Géraldine Bazuin pour leur soutien tant académique que matériel qu'ils ont su me prodiguer. Leurs patiences, leurs conseils, leurs disponibilités, leurs écoutes et la grande latitude qu'ils m'ont accordés durant ces recherches m'ont aidé à surmonter les difficultés de la réalisation de ce travail.

Je suis également reconnaissant envers le Professeur Christian Pellerin pour ses nombreux conseils avisés concernant la spectroscopie infrarouge et sa disponibilité.

Je tiens également à remercier vivement certaines personnes pour leurs participations directes à ce sujet au cours de mes deux années de recherches. Tout d'abord, je tiens à remercier la Docteure Carole Fraschini qui est toujours prête à m'accorder de son temps pour me donner de précieux conseils sur toutes mes interrogations. Également, que soient remerciés ici Julie Boivin et Damien Mauran qui ont passé beaucoup de temps avec moi pour travailler sur la diffusion de la lumière et sur la spectroscopie infrarouge.... rien n'aurait été possible sans eux. Enfin, je voudrai vivement remercier le Docteur Alexis Laforgue qui s'est montré très présent au cours des premiers mois de ma recherche, et qui m'a permis de bien démarrer sur ce sujet.

Mes remerciements vont aussi aux membres du groupe du Professeur Prud'homme, qu'ils soient anciens ou actuels. Tout particulièrement, je tiens à remercier Damien Maillard et Matthieu Jalabert pour la bonne ambiance qu'ils ont fait régner dans ce groupe, les nombreux conseils qu'ils m'ont prodiguée et, surtout, pour les nombreux fou rires et les bons moments que l'on a pu avoir ensemble, au sein ou en dehors de notre bureau. Je remercie également tous les autres membres du groupe. Frédéric, Jié, Sylvain, Bilonda, Sébastien, Jian et Yongri, veuillez trouver ici mes remerciements les plus sincères et amicaux.

Ma reconnaissance va également aux membres anciens et actuels du groupe du Professeur Bazuin. Je remercie donc ici Ximin, Irina, Maksym, Qian, Xavier, Xin, Pierre et Amine.

Ma vive reconnaissance s'adresse aussi à tous les membres du groupe du Professeurs Zhu avec lesquels j'ai passé de très bons moments, que ce soit au travail, lors de la tablée du midi ou en dehors du laboratoire. Je veux citer particulièrement Gwen, Héloïse, Yu-Juan, Guillaume, Marc, Julien et Claire.

Je terminerai en adressant mes remerciements les plus chaleureux à tout ceux (amis, collègues, familles) que j'ai un peu délaissés ces derniers mois pour produire ce rapport. Je leur promets d'être un peu plus présent maintenant.

Chapitre I

Introduction

L'utilisation de nanomatériaux s'avère particulièrement intéressante en regard d'applications potentielles telles que le stockage de données magnétiques, les dispositifs nano-optiques ou encore les senseurs. De telles applications nécessitent une distribution régulière et périodique de nanoparticules monodispersées, et ce sur des surfaces importantes relativement à la taille des objets. Il a ainsi été démontré que la modification contrôlée des forces actives dans le procédé d'auto-assemblage de particules colloïdales permet la préparation de "vastes" nanostructures ordonnées, avec des particules de taille inférieure à 100 nm.

L'auto-assemblage, une des voies explorées en nanotechnologie pour fabriquer des composants par l'approche «*bottom-up*», est l'obtention de structures organisées à partir de composants élémentaires qui se lient spontanément sous l'effet d'interactions physiques ou chimiques, en formant en général des liaisons chimiques faibles comme des liaisons hydrogène ou des liaisons hydrophile – hydrophobes ou encore des liaisons fortes comme des liaisons ioniques; il y a création d'un ordre qui n'existait pas auparavant. L'auto-assemblage permet de développer des processus de fabrication en parallèle, donc relativement rapides; comme technique de fabrication, il est souvent dirigé pour être plus efficace, par exemple à l'aide de champs électriques ou magnétiques.

La transition d'un état désordonné vers un état ordonné se fait généralement en changeant les propriétés thermodynamiques du système, par exemple la température et le potentiel chimique (concentration, pH...), le champ mécanique (pression, cisaillement...) mais également les champs électriques ou magnétiques. Par exemple, le diagramme de phases de la figure

Il présente, schématiquement, les différents états d'ordre qui peuvent exister en fonction de la température et d'un champ extérieur E .

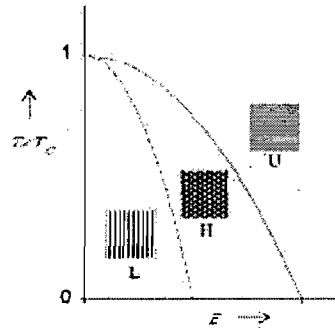


Fig. 1 : Transition d'une phase désordonnée (U) vers des phases ordonnées (hexagonale, H, ou lamellaire, L) en variant la température ou le champ extérieur E . T_c est la température au-dessus de laquelle les phases ordonnées ne sont plus obtenues. La transition $U \rightarrow H$ ou L correspond à une auto-organisation.¹

Sur l'axe des températures, la température critique (T_c) indique la température au-dessus de laquelle le système demeure toujours désordonné. En dessous de cette température, le système peut passer d'une phase désordonnée à une phase ordonnée (lamellaire ou hexagonale). Cette transition de phases induit l'auto-organisation du système. Ce graphique montre également que, pour un même système, plusieurs types de structures ordonnées peuvent être obtenues, ce qui constitue un réel avantage pour la production de matériaux nanostructurés de différentes sortes. Les phases lamellaires et hexagonales de la figure 1 sont des exemples de systèmes binaires avec une distribution spatiale périodique de deux états A et B. La distribution des phases ordonnées du système est caractérisée par une certaine amplitude et une échelle de longueur d . Au niveau mésoscopique (i.e. $1 < d < 100$ nm), les propriétés d'un matériau dépendent fortement de cette longueur.¹

1) Auto-assemblage des copolymères

Un copolymère bloc se définit comme l'association d'au moins deux homopolymères A et B de nature chimique différente, liés entre eux par une

liaisons covalentes. D'une manière générale, le mélange de deux homopolymères A et B immiscibles conduit à une séparation de phases donnant lieu à la coexistence de deux phases, l'une très riche en homopolymère A et l'autre en homopolymère B. Dans le cas des copolymères blocs, la liaison chimique existant entre les blocs limite cette séparation de phase et conduit à des domaines de taille nanoscopique. On parle alors de microséparation de phases.

Lorsqu'en solution, les copolymères blocs forment des micelles, si le solvant utilisé est un solvant sélectif pour l'un des deux blocs, c'est-à-dire s'il a une forte affinité avec ce bloc, alors le second bloc a une certaine répulsion vis-à-vis de ce solvant et aura tendance à se cacher à l'intérieur de la micelle.

Le cœur de la micelle est constitué de blocs non solubilisés et l'écorce est formée des blocs gonflés par les molécules de solvant. Ces systèmes sont généralement caractérisés par une concentration micellaire critique (CMC). En dessous de cette CMC, chaque molécule de copolymère est dissoute; dans cet état, le bloc peu soluble est replié sur lui-même. Au-dessus de la CMC, un mécanisme associatif conduit les chaînes de copolymères à se regrouper sous forme de micelles ou de vésicules (fig. 2). Le nombre de chaînes constituant la micelle (nombre d'agrégation) est fonction des caractéristiques moléculaires du copolymère et des différents paramètres d'interaction polymère/ solvant.²

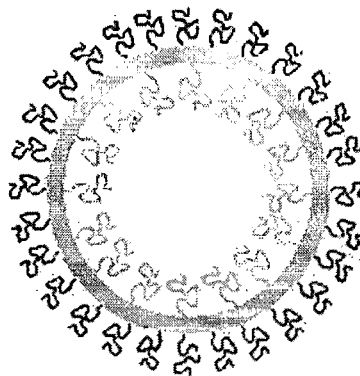


Fig. 2: Schéma d'une vésicule obtenue à partir d'un copolymère bloc mis en solution.²

Si on augmente encore la concentration, on passe d'un régime dilué à un régime semi-dilué. Celui-ci se caractérise par un recouvrement des blocs extérieurs de la micelle, miscibles dans le solvant. Plus la concentration est élevée, plus on se rapproche du comportement des copolymères blocs en masse. Une inversion de la sélectivité du solvant revient logiquement à une inversion des micelles : le bloc initialement au cœur constitue alors l'écorce. Ce phénomène est observable lorsqu'on modifie le rapport d'un mélange de deux solvants.

2) Notion de transition ordre-désordre à l'état solide

En phase solide, les microdomaines s'organisent de manière régulière pour former des structures périodiques. Pour un copolymère dibloc AB, les morphologies les plus couramment obtenues sont données à la figure 3. Les sphères, les cylindres et les lamelles sont les plus vus dans la littérature³.

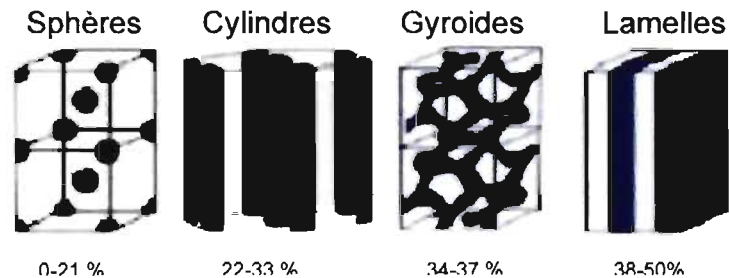


Fig. 3: Effet de la composition du copolymère dibloc sur les morphologies. En bleu, le bloc minoritaire.⁴

L'état de ségrégation provient de deux contributions : la contribution enthalpique qui se traduit par le paramètre thermodynamique d'interaction entre les deux motifs A et B (χ_{AB}), et la contribution entropique, inversement proportionnelle au nombre total de motifs de répétition N par chaîne. Le produit χN définit le pouvoir de ségrégation du système.

Dans le cas d'un copolymère dibloc AB symétrique (où les volumes molaires des blocs A et B sont identiques), la répulsion entre A et B contraint

les chaînes à s'organiser pour minimiser ces contacts. Le lien chimique entre le bloc A et le bloc B se localise à l'interface entre les domaines tandis que les autres parties de la chaîne tentent de s'en éloigner. Les blocs A et B se déploient donc perpendiculairement à l'interface afin qu'elle soit la plus réduite possible. L'équilibre entre répulsion et étirement conduit à une morphologie lamellaire. Si on introduit une dissymétrie dans la longueur des blocs (A plus long que B), les blocs s'étirent de façon égale afin de conserver une interface plane. Les contraintes entropiques pour l'étirement sont d'autant plus grandes que le bloc A est long. Afin de limiter ces contraintes, un moyen simple est d'autoriser plus de conformations de ce bloc A, l'interface devant ainsi se courber. Les multiples morphologies obtenues proviennent de ce phénomène.⁵

En fonction du produit χN , plusieurs organisations sont obtenues. Pour un copolymère dibloc symétrique, si χN est faible ($\chi N \ll 10$), l'effet entropique domine et le mélange est favorisé : c'est l'état désordonné. À mesure que χN augmente, le terme enthalpique de l'énergie libre devient de plus en plus important et conduit au développement de fluctuations de concentrations à des échelles proportionnelles au rayon de giration du copolymère.

Dans un régime de faible ségrégation, les chaînes sont peu perturbées. Elles demeurent proches de l'état gaussien qu'elles adoptent dans un mélange homogène. La périodicité des domaines est par conséquent de l'ordre du rayon de giration de la chaîne dans la phase désordonnée.

Dans le régime de ségrégation forte ($\chi N \gg 10$), les copolymères s'ordonnent pour former des structures périodiques sphériques, cylindriques ou lamellaires (fig. 3). La théorie développée par Helfand⁶ a permis de déterminer l'énergie libre associée à ces morphologies en fonction de l'épaisseur des domaines d et de la fraction volumique du bloc A, f_A . Cette approche repose sur deux hypothèses :

- Les interfaces entre les domaines sont franches et les interphases étroites.
- L'état désordonné pris comme référence est homogène.

Les domaines de stabilité des morphologies sont obtenus en calculant l'énergie libre associée à chacune d'elles et en déterminant, pour chaque fraction volumique, f_A , celle qui minimise l'énergie libre du système.

Jusque dans les années 90, la zone intermédiaire entre faible et forte ségrégation était mal connue et n'était mentionnée qu'en termes vagues, aucun critère précis n'existant pour délimiter ces régimes.

En 1996, Matsen et Bates⁷ se sont intéressés plus particulièrement à cette zone et ont réussi à unifier les théories de faible et fortes ségrégations en s'affranchissant des approximations qui rendaient les théories valables seulement dans l'un ou l'autre régime. Ils ont également définis les zones de stabilité de morphologies complexes telles que les morphologies bicontinues et ont obtenues alors un diagramme de phases complet, très proche des résultats expérimentaux. Celui-ci est donné à figure 4. On voit alors l'influence de la fraction massique sur les structures pouvant être obtenues (cylindres, lamelles....). En effet, au dessus d'une valeur limite de χN de 10, diverses structures sont réalisables suivant la fraction massique des deux blocs. Par exemple, pour un χN de 30, le copolymère donnera des sphères pour une fraction massique de A comprise entre 15 et 20 %, des cylindres entre 20 et 33 %, des structures gyroïdales entre 33 et 38 % et, enfin, des lamelles entre 38 et 50%.

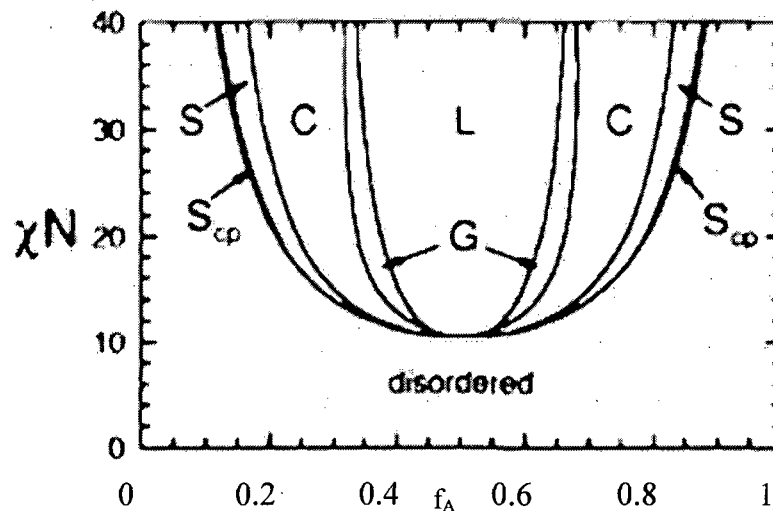


Fig. 4: Diagramme de phases obtenu pour un copolymère dibloc. Les phases sont identifiées comme suit : S : sphère ; C : cylindre ; G : gyroïde ; L : lamelle.⁷

L'auto-assemblage de copolymères blocs est utilisé pour de nombreuses applications, que ce soit en solution ou sous forme solide. On peut citer, par exemple, l'utilisation de micelles pouvant notamment servir pour le transport thérapeutique⁸. Les copolymères peuvent également être utilisés comme membranes nano-structurées en choisissant de manière adéquate les deux blocs⁹. Ils peuvent être également utilisés comme motifs pour l'organisation spatiale de nanoparticules en insérant des particules inorganiques au sein d'un assemblage nanostructuré.¹⁰

3) Films minces nanostructurés et polymères nanoporeux

Deux moyens d'obtenir des films minces nanostructurés sont couramment utilisés : l'auto-assemblage de copolymères, méthode que nous avons choisie, et le mélange de polymères. Les premiers travaux réalisés sur l'utilisation de copolymères datent de 1988 par Lee et coll.¹¹ Les copolymères permettent d'obtenir des structures bien définies. Une fois la nano ou la méso-structuration établie, on peut extraire un des blocs pour obtenir des films nanoporeux. Il existe plusieurs techniques d'extraction : la thermodégradation (lorsqu'un des blocs est thermostable et l'autre pas), l'attaque chimique (acide ou basique; un polylactide, par exemple, est très sensible aux attaques basiques), l'utilisation des UV [par exemple, avec le poly(méthacrylate de méthyle), PMMA], l'ozonolyse, et la dissolution sélective (technique qui sera expliquée plus en détail que les autres).

Le groupe de Hedrick a publié un nombre important de travaux au milieu des années 90 portant sur la préparation de nanomousses. Pour ce faire, l'idée générale est la suivante : un copolymère tribloc asymétrique (de type ABA) est synthétisé, comprenant un bloc thermostable (la matrice) et deux blocs thermolabiles (qui forment la phase dispersée). Dans ce procédé, il faut tenir compte de la stabilité thermique de la matrice, mais également de la Tg, car il faut, dans la mesure du possible, que la dépolymérisation du bloc thermolabile se fasse en dessous de la Tg de la matrice¹²; ensuite, il faut choisir des

conditions de dégradation optimales afin que la concentration en monomère lors de la décomposition du bloc labile ne soit pas trop importante, sinon ce dernier peut jouer un rôle de plastifiant et faire s'effondrer la structure nano ou mésoporeuse. Après la décomposition des blocs, une réduction de 10 à 20 % de la densité est observée. La mousse de poly(phenylquinoxaline) ainsi formée a une constante diélectrique de 2,4 comparativement à une valeur initiale de 2.8 (polymère dense). Par diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) et microscopie électronique à transmission (TEM), des pores d'environ 10 nm de diamètre ont été caractérisés¹³.

Cette méthode fut également appliquée à des matrices thermostables en polyimide qui présentent l'avantage d'avoir une Tg comprise entre 350 et 450 °C, avec une température de décomposition d'environ 500 °C, alors que les blocs thermolabiles ont des températures de dépolymérisation d'environ 300-350 °C.

Une autre technique utilisée pour générer de la porosité dans les polymères est l'extraction par attaque chimique. Par exemple, Hillmyer et coll. ont appliqué cette technique à un copolymère polystyrène-poly lactide, PS-PLA.^{14,15} Une structure nanoporeuse de PS est formée par cisaillement afin d'extraire le bloc PLA du film de copolymère. Les techniques de SAXS et TEM, cette équipe ont montré que la structure obtenue est de type cylindrique avec des pores de 16 nm de diamètre après extraction du bloc PLA dans une solution eau-éthanol.

Quelques années plus tard, cette équipe s'est intéressée au copolymère poly(styrène)-poly(oxyde d'éthylène) (PS-PEO). Par un traitement à l'iode d'hydrogène, une structure poreuse de type cylindrique de 15 nm de diamètre a été générée.¹⁶ En 2006, sur un copolymère tribloc poly(styrène)-poly(isoprène)-poly(lactide) PS-PI-PLA, des films nanostructurés de morphologie cylindrique ont été obtenus par « *spin-coating* ». ¹⁷ Lorsque le PI est extrait par ozonolyse, un matériau poreux avec des porosités de type cylindrique est obtenu. La figure 5 résume de façon schématique le mode d'obtention de ces structures nanoporeuses.

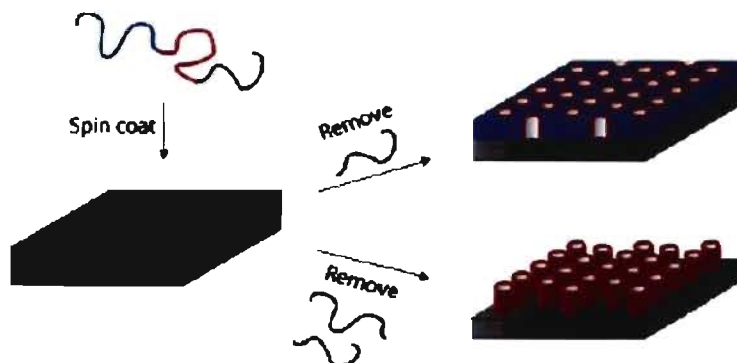


Fig. 5: Schéma montrant l'obtention de films minces nanoporeux après extraction de deux blocs d'un copolymère tribloc PS-PI-PLA¹⁷.

Le groupe de Russell a travaillé, entre autres, avec des copolymères diblocs asymétriques de PS et de PMMA, générant ainsi des nanodomains de PMMA au sein d'une matrice de PS dans des films minces.^{18,19} En contrôlant les interactions interfaciales et en appliquant un champ électrique, les domaines cylindriques peuvent être orientés perpendiculairement à la surface. Une radiation UV permet de dégrader le bloc PMMA nanoségrégré et, en même temps, de réticuler la matrice poly(styrène).

Le groupe de Berg a utilisé un copolymère poly(diméthyl siloxane)-b-poly(styrène) (PDMS-PS).²⁰ En modifiant la fraction massique de PDMS dans le copolymère, ils obtiennent soit des morphologies sphériques, soit des morphologies gyroïdales. Ces auteurs notent, par analyse RMN après attaque à l'acide fluorhydrique (HF), que la totalité du PDMS est extraite.

4) Films nanoporeux réalisés à l'aide de petites molécules et dissolution sélective

Des films nanoporeux peuvent aussi être obtenus en ajoutant des molécules de faible masse molaire qui s'associent, par liaisons covalentes, avec un des deux blocs. Après formation du film nanostructuré, ces molécules peuvent être facilement enlevées par un solvant sélectif, laissant ainsi des

nanopores dans le film. Deux exemples particuliers de cette méthode seront ici présentés, le travail de Stamm et coll.²¹ tout d'abord, suivi de celui de Laforgue et coll.²²

Dans ces deux études, des molécules possédant une fonction hydroxy et/ou acide carboxylique ont été liées par liaison hydrogène à la fonction pyridine d'un copolymère bloc poly(styrène)-poly(4-vinylpyridine) (PS-P4VP). Cette méthode résulte en un gonflement du bloc P4VP et, donc, influe grandement sur les morphologies obtenues.

Dans leur étude, Stamm et coll. utilisaient une molécule possédant deux groupements capables de faire une liaison hydrogène avec la pyridine, l'acide 2-(4-hydroxyphenylazo) benzoïque (HABA). Deux types de morphologies cylindriques étaient alors obtenues, orientées parallèlement ou perpendiculairement par rapport au substrat dépendamment du solvant utilisé (fig. 6). Cette équipe a ainsi prouvé que le solvant est l'un des principaux facteurs d'influence de cette orientation.

Le principal avantage de cette technique est que la petite molécule peut être facilement éliminée de la structure par dissolution sélective et, ainsi, il est facile de générer une structure nanoporeuse. L'équipe de Stamm utilise pour cela le méthanol, qui est un bon solvant de la molécule HABA, afin de la retirer des films, tout simplement en trempant quelques minutes le film dans ce solvant.

Trois solvants ont été utilisés durant cette étude : le chloroforme, le 1,4-dioxane et le THF. Une étude par spectroscopie infrarouge a permis de montrer que, lorsque le chloroforme est le solvant, le groupement fonctionnel qui fait la liaison avec la pyridine est le groupement alcool et ceci permet l'observation de cylindres horizontaux alors que, si le dioxane est le solvant, la liaison se fait préférentiellement avec le groupement carboxylique pour donner des cylindres verticaux. Le THF, lui, permet d'obtenir les deux types de structure en même temps.

Ce travail de Stamm est résumé à la figure 6, qui explique comment l'orientation des nanostructures dépend du solvant utilisé. Ce schéma explique

également de quoi est faite la matrice (PS) et que les cylindres sont formés par l'association P4VP-HABA. Après rinçage au méthanol, des cylindres creux sont obtenus avec des parois de P4VP à l'intérieur desquels du nickel est déposé par voie électrochimique.

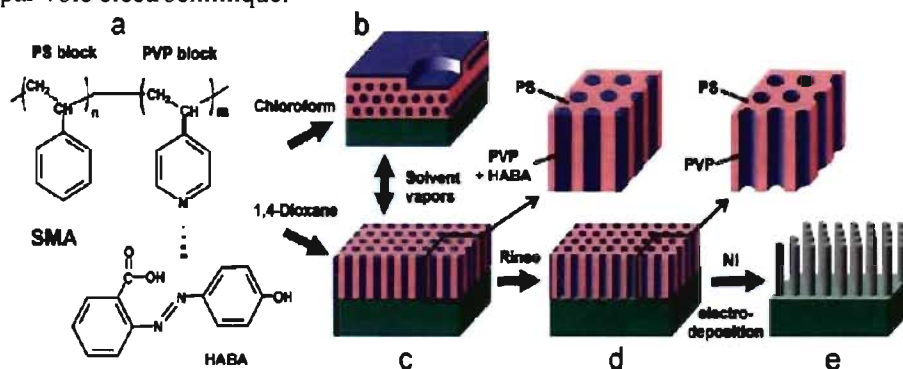


Fig. 6 : Schéma de la fabrication de films minces nanoporeux à partir de l'auto-assemblage d'un copolymère bloc²¹.

Inspiré par les travaux du groupe de Stamm, Laforgue et coll. ont utilisé la même technique, le même copolymère, le PS-P4VP, mais avec une autre masse molaire (35 500-3 680) g/mol pour le copolymère du groupe Stamm, et (71 900-30 200) g/mol pour celui de Laforgue et coll.) et une autre petite molécule, le 1,5-dihydroxynaphtalène (DHN), qui possède deux groupements OH. L'assemblage supramoléculaire est présenté à la figure 7. Une différence entre les deux copolymères est la fraction massique du bloc P4VP. En effet, celui utilisé par le groupe de Stamm a un bloc P4VP qui représente 8 % du copolymère, alors que celui de Laforgue et al. a une fraction massique de 27.7 %. Ce qui fait que, à l'état fondu, le premier se trouve dans une zone où la morphologie sphérique est privilégiée, alors que le second se trouve dans une zone où des cylindres sont observés.

Au cours de ce travail, seul le THF a été utilisé comme solvant. Plusieurs ratios de copolymère et de DHN ont été utilisés, mais seules des structures verticales ont été observées avec ce solvant. Des films minces nanoporeux ont été obtenus comme on peut le voir à la figure 8, qui présente un film nanoporeux obtenu par dissolution sélective de la DHN dans un film auto-

assemblé de PS-P4VP. Une transformée de Fourier de l'image AFM est donnée en aparté et montre un arrangement quasi-hexagonal des nanostructures.

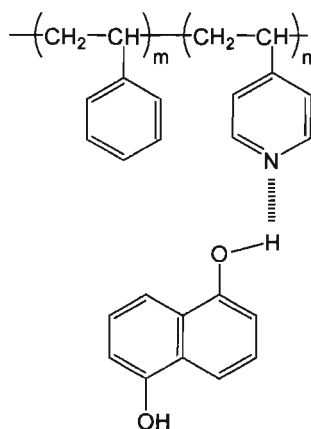


Fig. 7 : Schéma de l'auto-assemblage d'un copolymère PS-P4VP/DHN.

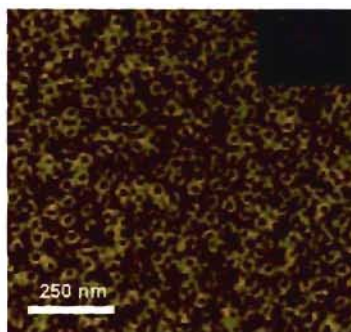


Fig. 8 : Image AFM d'un film mince de PS-P4VP/DHN fait par « *dip-coating* » sur un substrat de silicium après rinçage au méthanol pour éliminer la DHN²². Échelle de hauteur : 0 - 20 nm.

5) Objectifs

Dans cette étude, notre objectif est, dans un premier temps, de comparer l'emploi de deux autres petites molécules, le naphtol (HN) et l'acide naphtoïque (NA) avec la DHN. Ces trois molécules se ressemblent fortement, étant formées chacune de deux cycles benzéniques. La différence provient des groupements capables de faire le lien hydrogène avec la pyridine. La DHN possèdent deux groupements alcools capables de faire ce lien, alors que le HN n'en possède

qu'un. Le NA, quant à lui, possède un groupement acide carboxylique. La comparaison entre le NA et le HN permet de distinguer clairement et de comprendre les effets de OH et de COOH, contrairement à la HABA où les deux groupements sont présents au sein de la même molécule.

Après l'introduction générale, le second chapitre décrira les détails expérimentaux. Les caractéristiques des produits seront données ainsi que les conditions des expériences. Un bref rappel théorique des techniques d'analyses utilisées sera également donné.

Le troisième chapitre décrira les morphologies observées par microscopie à force atomique (AFM) pour nos deux systèmes pour différentes conditions de préparation des films minces. Également, les paramètres géométriques des structures obtenues seront déterminés.

Le quatrième chapitre sera consacré à l'étude par spectroscopie infrarouge des films minces de PS-P4VP-HN et PS-P4VP-NA afin de déterminer la quantité de petites molécules présente dans les films.

Dans le cinquième chapitre, nous présenterons les résultats obtenus par diffusion de la lumière sur des solutions de copolymère et d'homopolymère dans les solvants utilisés durant ce travail, afin de connaître les affinités entre les solvants et les deux blocs du copolymère.

Le dernier chapitre présentera une discussion sur les conclusions pouvant être tirées de ce travail.

Chapitre II

Partie expérimentale

1) Produits utilisés et préparation des échantillons

Trois copolymères de poly(styrène)-poly(4-vinyl pyridine) (PS-P4VP) de masses molaires différentes ont été utilisés. Les masses molaires moyennes en poids des deux blocs et l'indice de polymolécularité (IP) du copolymère sont donnés ci-dessous:

Copolymère A : 78 900 (PS) - 30 300 (P4VP), IP = 1.22;

Copolymère B : 71 900 (PS) - 30 200 (P4VP), IP = 1.13;

Copolymère C : 31 900 (PS) - 13 200 (P4VP), IP = 1.08.

Tous les trois proviennent de chez *Polymer Source Inc.*, Dorval, Qc.

Le 1-naphtol (>99%) et l'acide 1-naphtoïque (>99%) proviennent respectivement de chez *Aldrich* et *Fluka*, et ont été utilisés tels que reçus. Les solvants utilisés, le THF (pureté : 99.96 %, $T^{\circ}_{eb} = 66^{\circ}\text{C}$), le chloroforme (pureté : 99.9 %, $T^{\circ}_{eb} = 61^{\circ}\text{C}$), le 1,4-dioxane (pureté : 99.9 %, $T^{\circ}_{eb} = 101^{\circ}\text{C}$) et le méthanol (pureté 99.9 %) ont été achetés chez *VWR* et ont été filtrés à 0.2 μm (par *VWR* pour le THF). Les substrats utilisés sont en silicium (Si (100)) de dimensions de 10 x 5 mm², et ont été obtenus chez *University Wafer*, Pittsburgh, Pa.

Pour obtenir l'assemblage supramoléculaire désiré, le copolymère et la petite molécule sont dissous ensemble dans le solvant (THF, chloroforme ou 1,4-dioxane). La concentration des solutions varie entre 0.25 et 1 %. Le ratio petite molécule : pyridine varie quant à lui de 1:2 à 4:1. Chaque solution est agitée et chauffée durant toute une nuit à 70 °C dans des vials fermés, puis filtrée avec des filtres en téflon de 0.45, puis 0.2 μm . Les solutions sont conservées dans des vials fermés hermétiquement et gardés dans l'obscurité.

Les films sont obtenus par dip-coating. Le substrat en silicium, préalablement nettoyé au THF puis séché à l'aide d'un Kimwipe et d'un jet d'azote, est attaché à un moteur KSV 3000, d'un bain Langmuir, contrôlé par ordinateur. Puis celui-ci est immergé dans la solution à une vitesse de 5 mm/min, suivi d'une pause de 30 s et d'une remontée à des vitesses variant de 0.1 à 10 mm/min. Les temps d'immersion et de pause n'influent pas sur les structures obtenues,²² donc seule la vitesse de remontée variera au cours des différentes expériences.

Les films ainsi réalisés sont ensuite séchés dans une boîte de pétri fermée pour une nuit. Afin d'en retirer la petite molécule, les films, sur leur substrat, sont plongés dans du méthanol pendant 30 min, puis séchés sous un flux d'azote et, enfin, mis à 70 °C dans un four à vide durant 5 min afin de s'assurer de l'évaporation complète du méthanol.

Lorsque les conditions ne sont pas précisées, les films ont été obtenus dans les conditions standards suivantes :

- Solvant : THF ;
- Concentration : 0.5 % ;
- Vitesse de remontée du dip-coating : 2 mm/min ;
- Ratio molaire petite molécule : pyridine : 1:1.

2) Microscopie à force atomique

Le microscope à force atomique (Atomic Force Microscope - AFM)²³ a pour élément central une pointe dont l'extrémité est de moins de 10 nm à son extrémité. La figure 9 montre une image réelle des sondes utilisées lors d'expériences AFM. Cette pointe balaye la surface à examiner à une distance suffisamment proche pour que la force entre la pointe et l'échantillon, ou son gradient, puisse servir de moyen de régulation. Dans le mode d'opération de contact, par exemple, on maintient une force constante pendant le balayage en faisant varier la distance entre la pointe et l'échantillon. La tension à fournir au piézo-électrique du scanner pour faire varier cette distance est alors enregistrée et fournit ainsi une image qui peut être associée à la topographie.

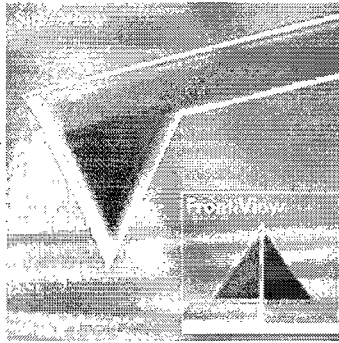


Fig. 9 : Image d'une sonde Arrow de NanoWorld utilisée en microscopie AFM.²⁴

En AFM, la pointe est placée à l'extrémité d'un levier (fig. 9) dont la déflexion fournit un signal proportionnel à la force $F(x, y)$. L'échantillon est placé sur un scanner possédant une piézo-céramique qui subit un déplacement en x et y (le balayage), ainsi qu'un déplacement perpendiculaire à la surface (en z). Une boucle de réglage électronique maintient la pointe tel que $F = \text{constante}$ (déflexion d'un levier constante), ou tel que $\delta F/\delta z = \text{constante}$ (amplitude de l'oscillation du levier constante ou déphasage entre l'excitation et l'oscillation du levier constante). On appelle le premier mode d'opération le mode contact et le deuxième mode non-contact. Dans le mode non-contact, la pointe est attirée par la surface et oscille au-dessus de l'échantillon.

Un troisième mode d'opération, le mode contact intermittent,²⁵ est intermédiaire entre les deux précédents : lors d'oscillations de grande amplitude, la pointe entre dans le régime répulsif lorsqu'elle s'approche de la surface; la pointe entre donc périodiquement en contact avec la surface. Néanmoins, la durée du contact est très courte, minimisant le temps d'interaction.

La force totale entre une pointe et un échantillon est principalement composée de trois contributions:²⁶ la force attractive de van der Waals, la force électrostatique, également attractive, et une force répulsive. Pour des atomes de niveaux électroniques entièrement remplis, la troisième force est due au principe d'exclusion de Pauli. Lorsque les orbitales des électrons de valence de la pointe et de l'échantillon se recouvrent suffisamment, ce principe donne lieu

à une répulsion. Si les atomes de la pointe et/ou de l'échantillon n'ont pas de niveaux électroniques entièrement remplis, leurs orbitales électroniques peuvent former des liaisons chimiques. Dans ce cas, la troisième force est attractive à grandes distances et elle devient répulsive pour des distances plus petites que la position d'équilibre. Dans le cas d'une liaison chimique, la pointe sera probablement endommagée lors de l'approche. Lorsque les mesures sont effectuées à l'ambiante, les forces capillaires du ménisque d'eau qui se forme entre la pointe et l'échantillon, par suite de la condensation de l'humidité de l'air, s'additionnent à la force totale.

Entre une pointe, dont l'extrémité peut être approximée par une sphère de rayon R , et une surface plane éloignée d'une distance z , la force de van der Waals, F_{vdw} , est donnée par :

$$F_{vdw}(z) = -6AR / z^2 \quad z \ll R \quad (1)$$

où A , la constante de Hamaker, dépend des matériaux de la pointe et de l'échantillon. Pour des matériaux typiques, $A = 10^{-19}$ J est une bonne approximation. La force électrostatique, F_{es} , entre une sphère conductrice (représentant l'extrémité de la pointe) et une surface plane soumise à une différence de potentiel U , est calculée à partir des lois de l'électrostatique :

$$F_{es}(z, U) = -\epsilon_0 R^2 U^2 / z^2 \quad z \ll R \quad (2)$$

avec ϵ_0 , la permittivité du vide.

La répulsion due au principe d'exclusion de Pauli entre deux atomes de niveaux électroniques entièrement remplis, par exemple entre K^+ et Cl^- (situé à une distance z_0 l'un de l'autre), peut être estimée par :

$$F_{Pauli}(z) = \text{const. } 10^{-(z-z_0)/0.1} \quad (3)$$

Les forces électrostatiques et de van der Waals étant à longue portée, ceci implique que la forme macroscopique de la pointe joue un rôle beaucoup plus important en microscopie à force atomique que dans la microscopie à effet tunnel, par exemple. Un AFM fonctionne de façon stable lorsque $F_{vdw} + F_{es} \approx 1$ nN, l'ordre de grandeur de la force exposée sur la pointe lors d'un contact atomique.

La figure 10 montre la relation entre la force (entre la pointe et l'échantillon) et la distance, $F(z)$. Lorsque la pointe est montée sur un levier de constante de rappel k (dont la force est représentée par une ligne droite inclinée à la figure 10), une instabilité se produit lors de l'approche de la pointe vers la surface dès que $\delta F/\delta z \geq k$. La pointe ne suit pas la courbe force-distance mais saute au point où la droite de pente k coupe la courbe. Les deux régimes d'opération d'un AFM se trouvent à droite (non-contact) et à gauche (contact) de cette instabilité. En mode contact, la hauteur de la pointe est réglée de telle façon que la déflexion du levier reste constante.

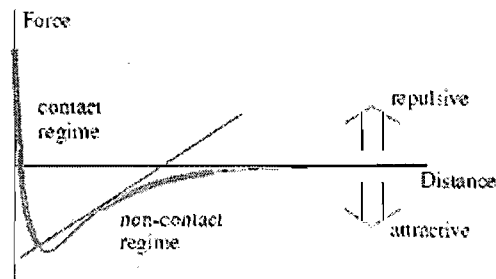


Fig. 10 : Force entre une pointe et un échantillon en fonction de leur distance réciproque. La ligne droite inclinée représente la force du levier possédant une constante de rappel k .²⁷

En mode non-contact, le levier est excité, soit par excitation thermique, soit par une piézocéramique, à la fréquence propre du levier et à une amplitude d'environ 150 Å. Des mesures à haute résolution sont effectuées à seulement 8 Å et, donc, très près de la surface.²⁸ L'interaction pointe-échantillon réduit la fréquence propre de l'oscillateur harmonique ($\Delta\omega = \omega \Delta k / 2k$, $\Delta k / k \ll 1$) ainsi que son amplitude. Ces deux quantités peuvent servir de signal d'entrée pour la boucle de réglage, laquelle maintient la pointe pendant son balayage sur des lignes de $\delta F/\delta z = \text{constante}$. Le mode non-contact est bien adapté aux échantillons sensibles aux forces latérales apparaissant pendant le balayage en mode contact.

Dans ce mémoire, les mesures ont été effectuées à l'aide d'un AFM « multimode » fonctionnant en mode intermittent. Le contrôleur est un Nanoscope III de la compagnie *Digital Instrument*, Santa Barbara, Ca. Les sondes sont du modèle Arrows NC (f_0 : 285 kHz, k : 42 N/m) provenant de la

compagnie *Nanoworld*, Neuchâtel, Suisse. Les expériences ont été répétées plusieurs fois pour chaque échantillon (entre 2 et 10 fois). Les données géométriques rapportées sont des moyennes réalisées sur plusieurs images (au moins 4) provenant d'au minimum quatre films d'une même composition, et ce d'une même solution. Deux solutions, au minimum, ont été utilisées pour chaque composition. Pour chaque film, les observations ont eu lieu à plusieurs endroits différents. Seuls les bords des films ne donnaient pas de structures visibles. Les structures verticales sont généralement visibles sur tout le film. Par contre, les structures horizontales présentées plus loin dans ce mémoire sont moins facilement repérables, se trouvant pour l'essentiel entre deux terrassements. En effet, les films de PS-P4VP/NA ont la particularité de démouiller. L'épaisseur des films a été mesurée, après avoir effectué trois rayures sur le film à l'aide d'une lame de rasoir, sur les images AFM ($30 \times 30 \mu\text{m}^2$) enregistrées aux abords de ces rayures, à raison de deux ou trois mesures par rayures; les valeurs données sont des moyennes réalisées généralement sur quatre films. Les films montrent une bonne uniformité au niveau de l'épaisseur ; jamais il n'a été observé un écart supérieur à 2 nm d'un endroit à l'autre d'un film pour des films de moins de 25 nm. Cet écart peut monter jusqu'à 5 nm pour des épaisseurs plus importantes.

Les images TEM ont été réalisées grâce à un *Jeol Jem 2000FX* à 80 kV. Pour ce faire, le substrat utilisé pour les dépôts par « *dip-coating* » était du mica. Au préalable, une couche de carbone est déposée à l'aide d'un évaporateur de carbone à vide (*Cressington 108 Carbon/A*) afin de faciliter le retrait du film du substrat dans de l'eau, le lien du film avec le carbone étant plus faible qu'avec le mica seul.

3) Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est utilisée pour mesurer l'absorption infrarouge de groupements moléculaires spécifiques. Les spectres infrarouges sont exprimés en absorbance (A) tel que décrit par l'équation (4) :

$$A = -\log(I/I_0) \quad (4)$$

où I_0 représente l'intensité incidente et I l'intensité non absorbée, transmise par l'échantillon. Dans notre cas, à cause de la faible épaisseur des films, nous avons dû travailler en réflexion avec la technique de spectroscopie à transformée de Fourier par réflexion-absorption (FTIR-RAS),²⁹ l'intensité obtenue lors des essais en transmittance étant trop faible.

En FTIR-RAS, le faisceau infrarouge est dirigé sur un substrat avec un angle d'incidence θ par rapport à la surface, tel qu'illustré à la figure 11. La couche de surface qui absorbe la lumière (pour les fréquences d'intérêt) induit des changements de réflectivité $-\log(R/R^0) = (R^0 - R)/R^0$,³⁰ où R est l'intensité lumineuse réfléchie par l'échantillon et R^0 est l'intensité lumineuse réfléchie sur le substrat (sans échantillon). Les changements de réflectivité dépendent de la polarisation de la radiation (s ou p) et de l'angle d'incidence. La figure 21 illustre les contributions des composantes du champ électrique de la radiation polarisée s selon la composante E_y et polarisée p selon les composantes E_x et E_z du faisceau infrarouge réfléchi sur un substrat en direction du détecteur.

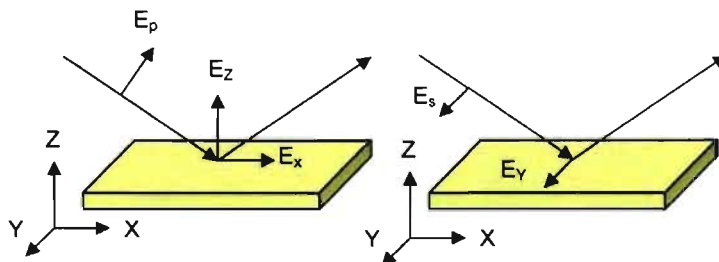


Fig. 11 : Faisceau infrarouge en FTIR-RAS; contribution des composantes du champ électrique de la radiation p-polarisée (E_x et E_z) et s-polarisée (E_y).³¹

Pour les mesures en réflexion-absorption, l'appareil utilisé est un FT-IR *Bruker Vertex 70*, avec un détecteur MCT (tellurure de mercure et cadmium), contrôlé par le logiciel OPUS. L'accessoire utilisé pour la polarisation est un Seagul de Harrick, équipé d'un polariseur en ZnSe de Sperar. Les échantillons, pour les films préparés par « *dip-coating* », ont été fabriqués dans les mêmes conditions que ceux utilisés pour les mesures AFM : mêmes solutions, mêmes conditions de « *dip-coating* ». La seule différence provient de la taille du substrat de silicium utilisée qui était plus grande, de 18 x 15 mm² en FTIR. Les

courbes d'étalonnage ont été réalisées sur des films préparés par dépôt de la solution, suivie d'une évaporation de solvant sur des substrats de même taille. Pour chaque spectre, 1000 scans ont été nécessaires, avec une résolution de 2 cm^{-1} . Une purge à l'air séché permet de contrôler l'atmosphère du compartiment contenant l'échantillon.

En ce qui concerne les spectres infrarouges obtenus par transmission, pour vérifier la présence des ponts hydrogènes, ils ont été réalisés par l'intermédiaire d'un spectromètre Digilab Excalibur 3100 HE, avec un détecteur DGTS (tri-glycine sulfate deutéré). Pour ces spectres, 64 scans étaient nécessaires, la résolution étant de 4 cm^{-1} . Les échantillons étaient préparés par évaporation de solvant sur des pastilles de KBr et étaient séchés sous vide à 70°C pendant toute une nuit. Du méthanol est déposé sur ces films pour obtenir les spectres du système après rinçage.

4) Diffusion de la lumière

Quand la lumière traverse un milieu non absorbant, une partie de la radiation électromagnétique est transmise et une partie est diffusée. La diffusion résulte de l'interaction du champ électrique du rayon incident avec les nuages électroniques des atomes dans le milieu. Lorsque le vecteur électrique (E) de la lumière frappe une molécule, les oscillations du champ électrique induisent un dipôle électrique dans le même plan que le vecteur électrique incident. Le mouvement oscillatoire des électrons produit à son tour un courant (émetteur de hertz), c'est-à-dire un champ électromagnétique qui rayonne (la lumière diffusée) dans toutes les directions et à la même longueur d'onde que la radiation incidente. Une diffusion intense résulte en une forte turbidité du milieu.

Il existe deux types de techniques de diffusion de la lumière : la diffusion statique (Static Light Scattering), aussi connue comme diffusion de Rayleigh, et la diffusion dynamique (Dynamic Light Scattering) ou spectroscopie de corrélation de photons. La principale différence entre ces deux techniques est la

durée du temps de mesure pendant l'expérience. Lorsque les fluctuations de l'intensité de la lumière diffusée sont mesurées dans un temps de l'ordre de la microseconde, elles sont directement reliées aux mouvements Brownien des molécules du milieu. Par contre, si l'intégration est faite sur des temps de l'ordre de la seconde, la valeur moyenne qui en résulte ne contient plus d'information sur les propriétés dynamiques du système, d'où les appellations, respectivement, de diffusion dynamique ou statique.

Dans notre cas, c'est la diffusion statique qui est utilisée. Cette technique permet de déterminer, entre autre, le second coefficient du viriel, qui, comme expliqué au paragraphe suivant, permettra de connaître les affinités entre les solvants et les polymères.

La diffusion statique de la lumière

Cette méthode permet de mesurer la quantité de lumière diffusée par une solution à différents angles, comparativement au rayon incident, et de déterminer, notamment, le rayon de giration, la masse molaire moyenne en poids et le second coefficient du viriel.³²

Lorsque les molécules sont plus petites que la longueur d'onde du rayon lumineux utilisé, elles se comportent comme des points de diffusion (fig. 12a). L'intensité de la lumière diffusée dépend alors de la concentration massique du soluté mais est indépendante de l'angle de détection.

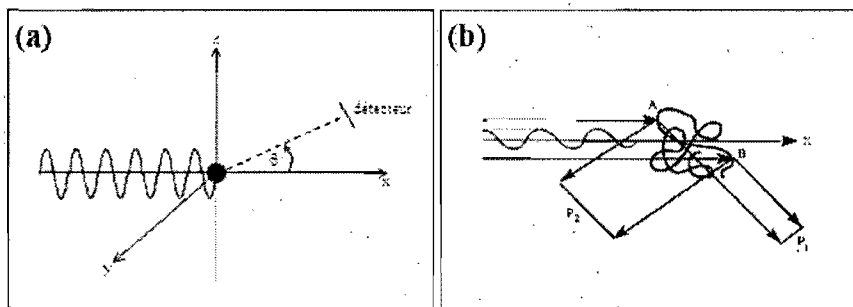


Fig. 12 : Schémas montrant la diffusion d'une onde lumineuse polarisée dans le plan xz par (a) une particule ponctuelle et (b) une macromolécule.³³

En solution diluée, l'intensité de la lumière diffusée par de petites molécules non-uniformes est exprimée par :

$$(Kc/ R(\theta)) = (1/M_w) + 2 A_2 C + (3 A_3 C^2 + \dots) \quad (8)$$

où la constante optique, K, pour une onde lumineuse polarisée est :

$$K = 4\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2 / N_A \lambda^4 \quad (9)$$

n_0 : indice de réfraction du solvant,

dn/dc : incrément d'indice de réfraction de la solution,

λ : longueur d'onde de la lumière,

N_A : constante d'Avogadro,

M_w : masse molaire en poids,

c : concentration massique,

A_2 : deuxième coefficient du viriel, relié aux interactions inter-particules,

A_3 : troisième coefficient du viriel,

R_θ : $(I_s/I_0)(d^2/\sin^2\theta_z)$: rapport de Rayleigh de la solution,

I_0 : intensité de la lumière incidente (polarisée verticalement),

I_s : intensité de la lumière diffusée,

d : distance de l'échantillon au détecteur,

θ : angle de diffusion.

Lorsque la taille de la particule est similaire ou plus grande que la longueur d'onde utilisée, la lumière peut être diffusée par différentes parties de la même molécule et il y a des interférences constructives ou destructives dans l'intensité de la lumière diffusée (fig. 12b). Pour une solution de macromolécules en régime dilué, l'intensité de la lumière diffusée dépend donc de l'angle de mesure et de la concentration massique. Dans ce cas, le facteur de forme $P(\theta)$, doit être pris en compte et on écrit :

$$Kc/R(\theta) = 1/[M_w P(\theta)] + 2A_2 c + (3A_3 c^2 + \dots) \quad (10)$$

$$P(\theta) = 1 - [(16\pi^2 n^2 R_g^2) \sin^2(\theta/2) / 3\lambda^2] \quad (11)$$

En définissant le vecteur d'onde $q = 4\pi n \sin(\theta/2)/\lambda$, où θ est l'angle de diffusion, R_g le rayon de giration n l'indice de réfraction, et en réarrangeant l'équation (10), on obtient l'équation de Rayleigh-Gans-Debye:³⁴

$$Kc/R(\theta) = (1/M_w) [1 + (1/3) (4\pi n/\lambda)^2 R_g^2 \sin^2(\theta/2)] + 2A_2 c \quad (12)$$

Les paramètres M_w , R_g et A_2 pour des grandes particules peuvent être déterminés à l'aide de cette équation, si des mesures à plusieurs concentrations sont faites. On met alors en graphique (appelé graphique de Zimm) l'équation Kc/R_θ vs $\sin^2 \theta/2 + kc$, et on fait des extrapolations à $\theta = 0$ et à $c = 0$. L'ordonnée à l'origine commune donne $1/M_w$. La pente de l'extrapolation à $c = 0$ est reliée à R_g et la pente de l'extrapolation à $\theta = 0$ est reliée à A_2 .

Un élément clé pour la détermination d' A_2 et de M_w est la connaissance de l'incrément de l'indice de réfraction en fonction de la concentration (dn/dc) du système analysé. Pour beaucoup de molécules, cette valeur est constante sur une grande gamme de masses molaires.

Le cas des copolymères est quelque peu particulier en ce qui concerne la diffusion de la lumière. En effet, si un homopolymère est considéré comme une entité avec un seul centre de gravité, le copolymère bloc possède deux (ou plus, dépendamment du nombre de blocs) centres de gravité.

Benoît et Froelich³⁵ ont montré que la variation de l'incrément de l'indice de réfraction en fonction de la concentration (dn/dc) dans le cas d'un copolymère di-bloc AB peut être obtenue par l'addition des dn/dc des deux blocs, pondérés par leur fraction massique W et $(1-W)$.

$$dn/dc = W(dn/dc)_A + (1-W)(dn/dc)_B \quad (13)$$

avec $(dn/dc)_A$ et $(dn/dc)_B$ les incréments d'indice de réfraction respectifs des blocs A et B.

De la même façon, la masse molaire apparente d'un copolymère bloc M^* , et son rayon de giration apparent (R_g^*), dépendent de la fraction massique de chaque bloc :

$$M^* = (1/(dn/dc))^2 [W(dn/dc)_A^2 M_{A,w} + (1-W) (dn/dc)_B^2 M_{B,w}] \quad (14)$$

et

$$(R_g^*)^2 = 0.5 ((R_g^*)_A^2 + (R_g^*)_B^2 + l^2) \quad (15)$$

où $(R_g^*)_A$ et $(R_g^*)_B$ sont les rayons de giration apparents des blocs A et B, et l la distance moyenne entre les deux centres de gravité. Dans le cas d'un copolymère bloc AB, l^2 est égal à ³⁵ :

$$I^2 = 2 ((R_g^*)_A)^2 + (R_g^*)_B^2 \quad (16)$$

Dans ce mémoire, les expériences de diffusion de la lumière ont été effectuées avec un appareil Dawn EOS (fonctionnant avec une cellule K5) détectant la diffusion de la lumière à 18 angles différents, un QELS (Quasi Elastic Light Scattering) qui mesure la fonction d'autocorrélation du signal envoyé par le Dawn et un Optilab permettant de mesurer l'indice de réfraction, tous provenant de la compagnie *Wyatt Technology, Santa Barbara, CA*. Le système est piloté par le logiciel ASTRA (version 5.3.2.15).

Pour ces expériences, une solution mère d'homopolymère ou de copolymère avec ou sans petites molécules était tout d'abord préparée, puis divisée et diluée en huit solutions de concentrations différentes. Les solvants utilisés (THF, chloroforme, et 1,4-dioxane) étaient, au préalable, filtré à 0.2 μm . Ces solutions étaient injectées dans le système à l'aide de seringues, auxquelles deux filtres de 0.45 et 0.2 μm étaient associés, par l'intermédiaire d'une boucle d'injection de 2 mL. Une pompe HPLC, de marque *Waters*, permettait de contrôler la vitesse à laquelle les solutions étaient injectées vers le détecteur (à une vitesse constante de 0.2 mm/min).

Chapitre III

Microscopie à force atomique

La première partie de ce projet consiste à vérifier si d'autres petites molécules peuvent être employées à la place de la DHN et, ainsi, à déterminer leur influence sur les structures obtenues (orientation, dimensions, densité...) en comparant nos résultats avec ceux de Laforgue et coll.²² Comme point de départ, on fera un résumé de ces derniers. Dans un deuxième temps, nos résultats obtenus avec deux autres molécules et les différents paramètres influençant les structures seront traités individuellement.

1) Rappels

Au cours de leur travail, Laforgue et coll. ont préparé des films nanostructurés à base du copolymère PS-P4VP et de DHN, tel que montré à la figure 8 en Introduction. Des images TEM ont permis de déterminer la structure interne des films avant et après élimination de la DHN.

Le copolymère utilisé est un copolymère bloc PS-P4VP de masses molaires respectives de 71 900 et 30 200 g/mol, correspondant à une fraction massique de P4VP de 29.5 %. Avec l'ajout de la DHN à un rapport molaire de 1:1 vis-à-vis de la pyridine, la fraction de la phase P4VP/DHN grimpe à 52%. D'après la figure 3 en introduction, avec 48 % de PS, des structures lamellaires auraient dû être obtenues. Or, quelque soit le ratio de DHN utilisé, seules des nodules répartis de façon quasi hexagonales sont obtenus, et ce, même avec un copolymère symétrique qui, après ajout de la DHN en solution, a un rapport de P4VP/DHN de 70 %. Ce résultat s'explique par le fait que le solvant (le THF) a une affinité préférentielle pour le PS et est donc un bien meilleur solvant pour

celui-ci. Par conséquent, la phase PS est beaucoup plus gonflée que la phase P4VP au moment du «*dip-coating*», et devient donc la phase majoritaire. La présence de la DHN dans le bloc PVP, quelle qu'en soit la concentration, ne semble pas avoir d'effet sur ce phénomène.

La figure 13 montre de quelle manière s'agencent les deux blocs et la petite molécule dans les films. Des cylindres sont formés par la P4VP et la DHN. L'élimination de la petite molécule permet donc d'obtenir un trou à l'intérieur des cylindres de P4VP. La matrice, quant à elle, est formée par le PS. Les pores ainsi obtenus ont un diamètre de 18 nm en moyenne, la distance entre chaque pore étant près de 50 nm. Les films ont une épaisseur d'une dizaine de nanomètres.

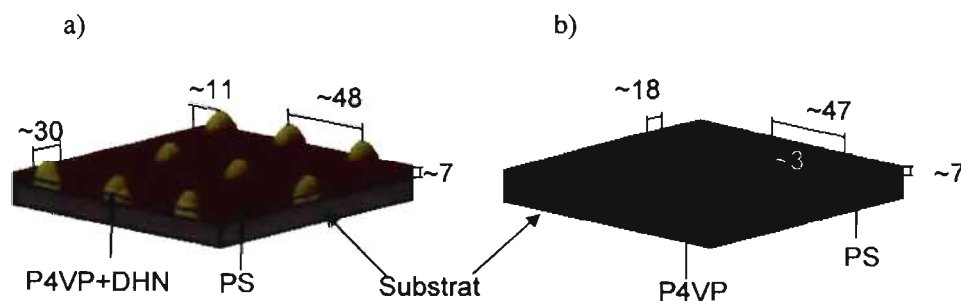


Fig. 13 : Schéma d'un film nanostructuré de PS-P4VP/DHN, avant (a) et après (b) élimination de la DHN par le méthanol. Toutes les valeurs sont en nanomètre.

Différents ratio de DHN ont été utilisés dans ce travail, afin d'influer sur la taille des structures, comme le montre le tableau 1, qui donne les paramètres géométriques des nanostructures.

Le tableau 1 indique que le diamètre des pores s'accroît avec l'augmentation de la quantité de DHN. Pour un rapport de 1:1, les pores ont un diamètre moyen de 18 nm, alors qu'il augmente à 20 nm, puis à 26 nm, pour des ratio respectifs de DHN de 2:1 et de 4:1. Ce résultat peut être attribué à la plus grande quantité de DHN éliminée par l'immersion dans le méthanol. La distance entre les pores est également plus grande avec un ratio de DHN plus

élevé. Pour un ratio de 1:1, la distance entre les pores est de 47 nm, mais elle augmente à 60 nm pour un ratio de 4:1. De plus, la profondeur des pores est égale à l'épaisseur du film, indiquant ainsi une complète pénétration au sein du film.

Tableau 1 : paramètres géométriques des nanostructures obtenues par «*dip-coating*» sur des solutions de PS4VP-DHN à différents ratio de DHN. Les mesures ont été effectuées avant et après immersion dans le méthanol. Les mesures ont été faites par AFM ou TEM (caractères gras). Toutes les valeurs sont en nm.

^a : mesures non effectuées; ϕ : diamètre des nodules ou des pores ; d : distance nodule-nodule ou pore-pore ; h : hauteur des nodules ; p : profondeur des pores ; e : épaisseur du film.

DHN:VP ratio molaire	Tels que déposés				Après immersion dans le méthanol			
	ϕ	d	h	e	ϕ	d	p	e
sans DHN	25 ± 5	45 ± 5	4 ± 1	15 ± 1	15 ± 5	47 ± 3	4 ± 2	14 ± 2
	27 ± 3	47 ± 5			16 ± 4	48 ± 7		
1:2	22 ± 13	40 ± 22	9 ± 2	^a	13 ± 10	40 ± 15	7 ± 2	^a
1:1	31 ± 3	48 ± 6	11 ± 2	7 ± 2	18 ± 3	47 ± 6	7 ± 1	7 ± 2
	25 ± 5	50 ± 4			18 ± 4	45 ± 6		
2:1	31 ± 6	51 ± 6	11 ± 2	9 ± 2	20 ± 3	47 ± 5	9 ± 1	11 ± 2
	20 ± 2	56 ± 6			^a	56 ± 11		
4:1	31 ± 4	64 ± 6	7 ± 2	16 ± 2	25 ± 5	60 ± 5	18 ± 2	18 ± 2
	24 ± 3	72 ± 11			26 ± 5	70 ± 10		

La première partie de notre étude consiste donc à comparer deux autres petites molécules à la DHN : le naphtol (HN) et l'acide naphtoïque (NA).

2) Comparaison morphologique entre des films fabriqués en présence de naphtol (HN) et d'acide naphtoïque (NA)

a) Caractérisation par microscopie

Le naphtol est une molécule qui ressemble à la DHN, à la différence près que le naphtol possède une seule fonction alcool au lieu de deux pour la DHN. En ce qui concerne l'acide naphtoïque, la fonction alcool est remplacée par une fonction acide carboxylique. La figure 14 présente les structures de ces deux molécules.

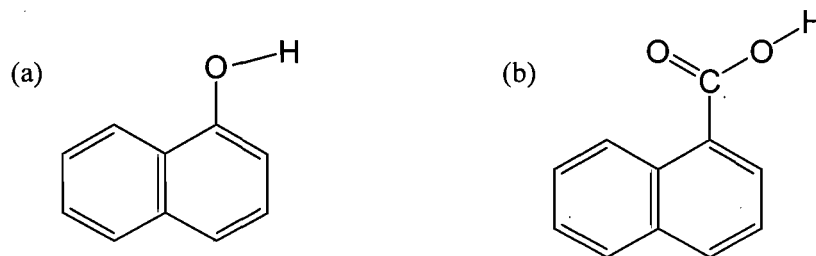


Fig. 14 : (a) molécule de naphthol (HN) et (b) d'acide naphthoïque (NA).

Des films de PS-P4VP ont alors été préparés par «dip-coating», tel que décrit dans la partie expérimentale, à partir de solutions contenant du naphthol (HN) ou de l'acide naphthoïque (NA), et après séchage, ils ont été étudiés par AFM. Les conditions dans lesquelles ont été préparés les échantillons ayant servis pour obtenir les figures 15 et 16 sont les mêmes que celles utilisées pour le complexe avec la DHN, sauf pour la vitesse de retrait de «dip-coating» qui était de 2 mm/min au lieu de 5 par Laforgue et coll.²²

Les figures 15 et 16 présentent les structures obtenues avec le complexe PS-P4VP/HN observées par AFM (fig. 15) et par TEM (fig. 16), avant et après rinçage au méthanol. Ces structures sont similaires à celles obtenues avec la DHN, c'est-à-dire qu'elles sont constituées de nodules (cylindres ou micelles) organisés de manière quasi-hexagonale, comme le prouvent les transformées de Fourier placées en haut à droite des images AFM. L'image TEM du film avant rinçage montre que les nodules sont constitués par la phase P4VP/HN (partie sombre dû à la teinture d'iode), alors que la phase PS constitue la matrice (partie claire). La structure de ces films est donc équivalente à celle montrée à la figure 13 pour le complexe PS-P4VP/DHN, si ce n'est des différences de dimensions qui seront détaillées et discutées plus loin dans cette section.

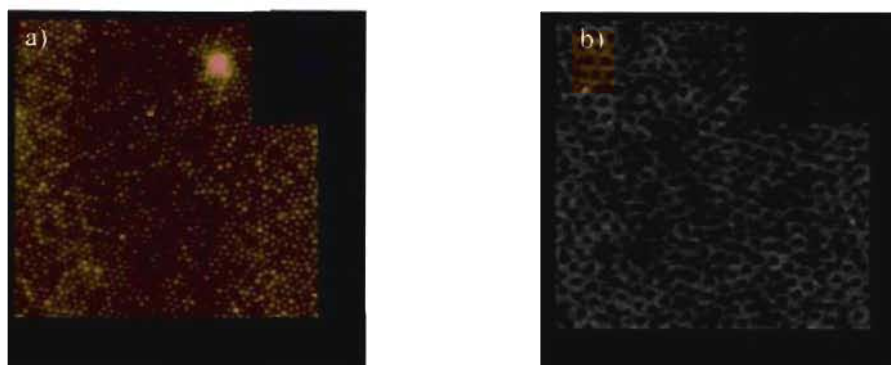


Fig. 15 : Images AFM d'un film de PS-P4VP/HN avant (a) et après (b) rinçage au méthanol à une vitesse de 2 mm/min (solvant : THF). Copolymère utilisé : PS-P4VP : (71 900 – 30 200). Échelle de hauteur : a) 0 – 12 nm et b) 0 – 20 nm.

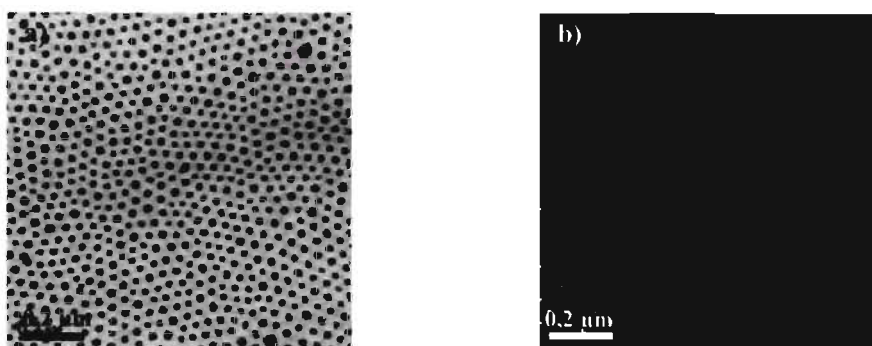


Fig. 16 : Images TEM d'un film PS-P4VP/HN avant (a) et après (b) rinçage au méthanol à une vitesse de 2 mm/min (solvant : THF) Copolymère utilisé : PS-P4VP : (71 900 – 30 200).

Des films de PS-P4VP/NA ont également été préparés dans les mêmes conditions. Les résultats sont radicalement différents de ceux obtenus avec le naphтол, comme l'indiquent les figures 17 et 18 qui présentent les structures obtenues par AFM (fig. 17) et par TEM (fig. 18), avant et après rinçage au méthanol. Nous ne sommes plus en présence de nanopores, mais de nanostries. La morphologie observée ressemble fortement à des empreintes digitales. Ces nanostries peuvent être soit des cylindres horizontaux, soit des lamelles verticales. Il n'est pas possible, par AFM, de faire la distinction entre les deux. Une étude par diffraction des rayons X pourrait être très utile dans ce cas.

Toutefois, si l'on se réfère à des études déjà mené sur ce copolymère associé a ce solvant, et en particulier à l'étude de Stamm et coll.,²¹ il est raisonnable de supposer que les nanostries observées sont des cylindres horizontaux. En effet, dans son travail, cette équipe observe le même type d'image pour ce copolymère associée à une molécule faisant un pont hydrogène comme l'acide naphtoïque et dans le même solvant. Leur étude montre qu'il s'agit de cylindres horizontaux. De plus, les données géométriques du tableau 3 nous aident dans cette affirmation. En effet, après rinçage au méthanol, les films ont une épaisseur de 26 nm, or les nanostries ont une profondeur de 9 nm. S'il s'agissait de lamelles, la pénétration dans le film des canaux serait probablement plus importante. Il ne nous ait malheureusement pas possible de déterminer si les lamelles se forment sur toutes l'épaisseurs de notre film. Ces structures horizontales peuvent être schématisées comme cela est représenté à la figure 19.

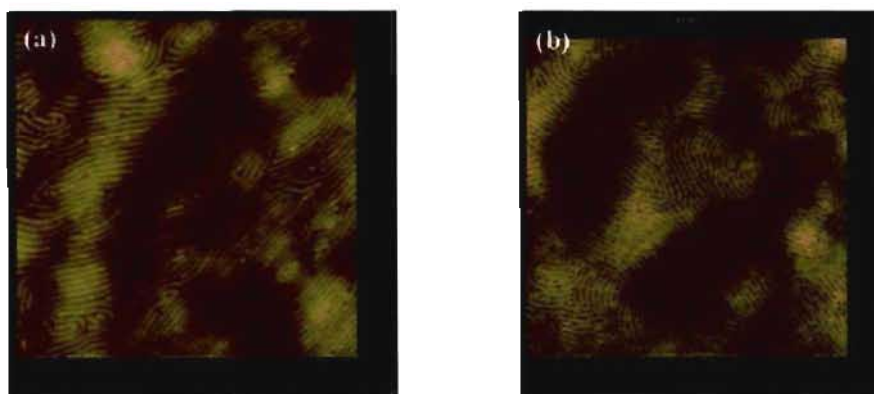


Fig. 17 : Images AFM d'un film PS-P4VP/NA avant (a) et après (b) rinçage au méthanol à une vitesse de 2 mm/min (Solvant : THF). Copolymère utilisé : PS-P4VP : (71 900 – 30 200). Échelle de hauteur : a) 0 – 11 nm et b) 0 – 20 nm.

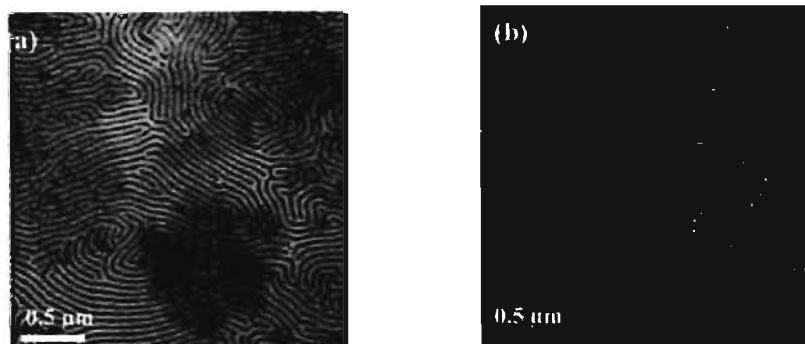


Fig. 18 : Images TEM d'un film PS-P4VP/NA avant (a) et après (b) rinçage au méthanol à une vitesse de 2 mm/min (Solvant : THF). Copolymère utilisé : PS-P4VP : (71 900 – 30 200).

Il est intéressant de noter que, pour le système PS-P4VP/HN, les mesures effectuées sur les nanostructures (avant et après rinçage au méthanol) donnent des valeurs du même ordre de grandeur que celles pour les films fabriqués avec la DHN (tableau 1). Ceci est présenté au tableau 2.

De même, une série de mesures a été effectuée sur des films de PS-P4VP/NA, tel que représenté sur le même tableau. Deux résultats sont marquants. Tout d'abord, dans des conditions similaires, l'épaisseur du film de PS-P4VP/NA est un peu plus grande que celle du film de PS-P4VP/HN. Autre fait notable, la distance moyenne entre les structures et le diamètre des structures sont les mêmes dans les deux cas.

Tableau 2 : Paramètres géométriques des nanostructures obtenues par «dip-coating» sur des solutions de PS-P4VP/HN et de PS-P4VP/NA. Les mesures ont été effectuées par AFM, avant et après immersion dans le méthanol. ϕ : diamètre des nodules ou des pores ; d : distance nodule-nodule ou pore-pore, mesurée centre à centre ; h : hauteur des nodules ou des stries ; p : profondeur des pores ou des stries ; e : épaisseur du film. Copolymère utilisé : PS-P4VP : 71900 – 30200. Toutes les valeurs

molécule:4VP ratio (1:1)	h / p	d	ϕ	e
HN Avant rinçage	3 ± 1	53 ± 5	32 ± 3	18 ± 2
HN Après rinçage	13 ± 2	53 ± 5	22 ± 3	17 ± 3
NA Avant rinçage	2 ± 1	52 ± 3	30 ± 4	28 ± 2
NA Après rinçage	9 ± 2	52 ± 4	24 ± 2	26 ± 3

Ces résultats sont en accord avec ceux de Stamm et coll.²¹ avec la molécule HABA; ils rapportent que les deux types de structure peuvent être obtenus dans le THF. Mais, puisque le HABA possède une fonction alcool et une fonction acide carboxylique, on ne peut pas attribuer clairement l'une ou l'autre fonction avec l'une ou l'autre des structures. Notre travail, par contre, permet d'associer la fonction alcool à l'obtention des nodules et la fonction acide carboxylique aux nanostries. Néanmoins, nous verrons plus loin que d'autres paramètres peuvent rendre la situation plus complexe.

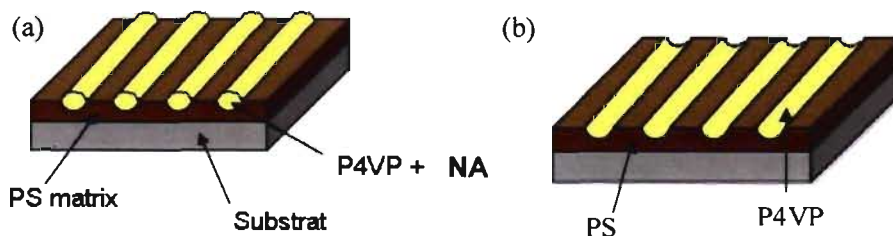


Fig. 19 : Schéma d'un film nanostructuré de PS-P4VP/NA avant (a) et après (b) élimination du NA par le méthanol.

b) Mise en évidence des liaisons hydrogène par spectroscopie infrarouge par transmission

Tout comme pour le complexe PS-P4VP/DHN,²² une étude de spectroscopie infrarouge a été menée sur les complexes PS-P4VP/HN et PS-P4VP/NA, préparés par déposition de solutions équimolaires du complexe dans le THF, afin de prouver l'existence des liaisons hydrogène.

La figure 20, réalisée pour le système PS-P4VP/HN, met en évidence les déplacements des bandes de la pyridine libre lorsque le complexe est formé. En effet, les deux bandes de la pyridine libre, situées à 993 et 1415 cm^{-1} avant la formation du complexe, sont déplacées de quelque cm^{-1} après formation de celui-ci à, respectivement, 1007 et 1420 cm^{-1} . Cela démontre que la liaison hydrogène a bien lieu.

De même, les pics caractéristiques du naphthol, à 1386 et 1515 cm^{-1} , disparaissent après rinçage au méthanol, démontrant ainsi l'efficacité du rinçage pour éliminer la petite molécule.

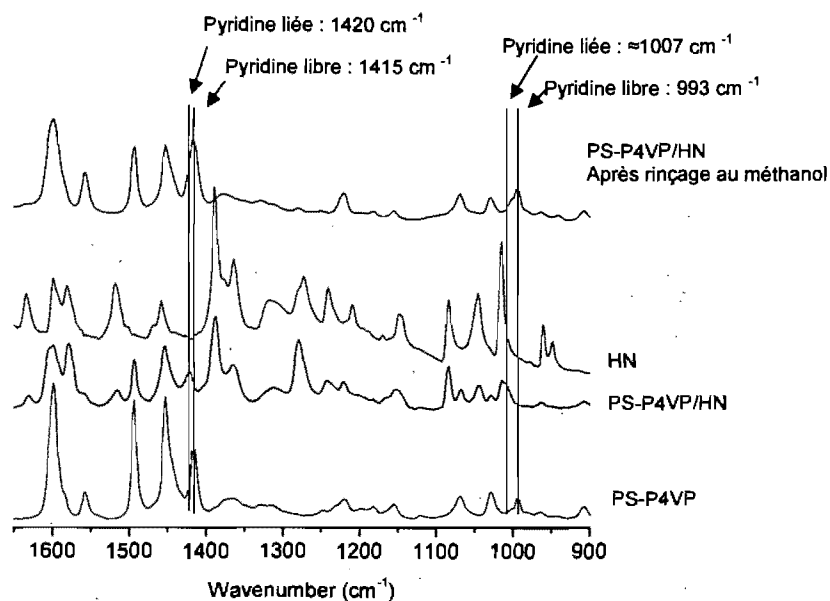


Fig. 20 : Spectres infrarouge du HN, du copolymère PS-P4VP et du complexe PS-P4VP/HN avant et après rinçage au méthanol. Copolymère utilisé : PS-P4VP : (71 900 – 30 200).

La même expérience a été réalisée avec l'acide naphthoïque. Les spectres des figures 21 et 22 démontrent la présence de ponts hydrogène entre l'acide et la pyridine. En effet, sur la première série, comme pour la figure 20, les bandes caractéristiques de la pyridine sont quelque peu déplacées, ce qui est caractéristique d'une liaison hydrogène. Les bandes à 993 et 1415 cm⁻¹ sont déplacés à respectivement de 1015 et 1417 cm⁻¹. La seconde série présente également un effet caractéristique de la présence d'un pont hydrogène. En effet, les deux bosses autour de 2500 et 1950 cm⁻¹ sont caractéristiques des ponts hydrogène entre l'acide carboxylique et la pyridine.³⁶ Tout comme pour le naphthol, le rinçage au méthanol a bien l'effet escompté avec l'acide naphthoïque. En effet, les pics caractéristiques de cet acide à 1700 et 1515 cm⁻¹ ainsi que les bosses vers 2500 et 1950 cm⁻¹ ont disparus après rinçage au méthanol, prouvant ainsi que l'acide a disparu.

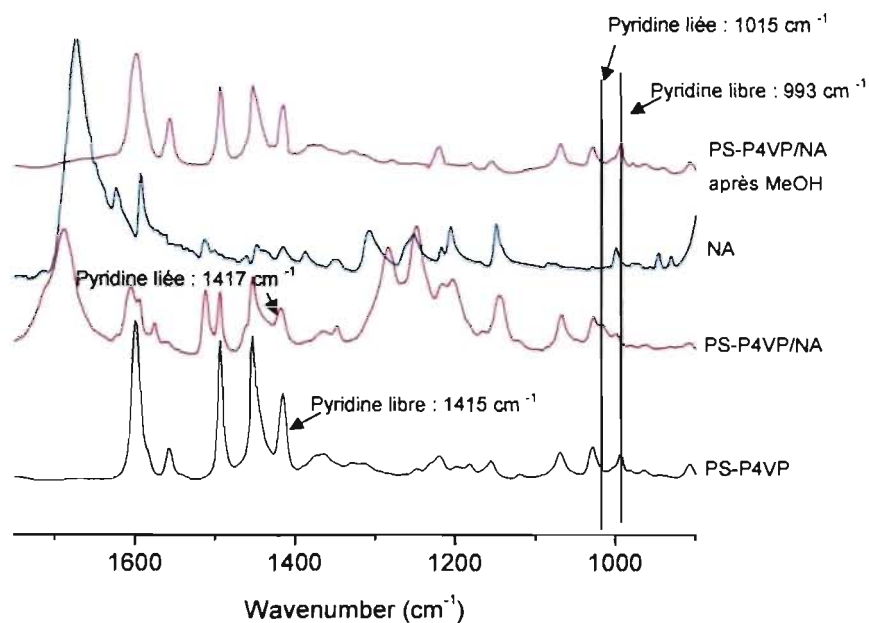


Fig. 21 : Spectres infrarouge de l'acide naphthoïque (NA), du copolymère PS-P4VP et du complexe PS-P4VP/NA avant et après rinçage au méthanol. Copolymère utilisé : PS-P4VP (71 900 – 30 200).

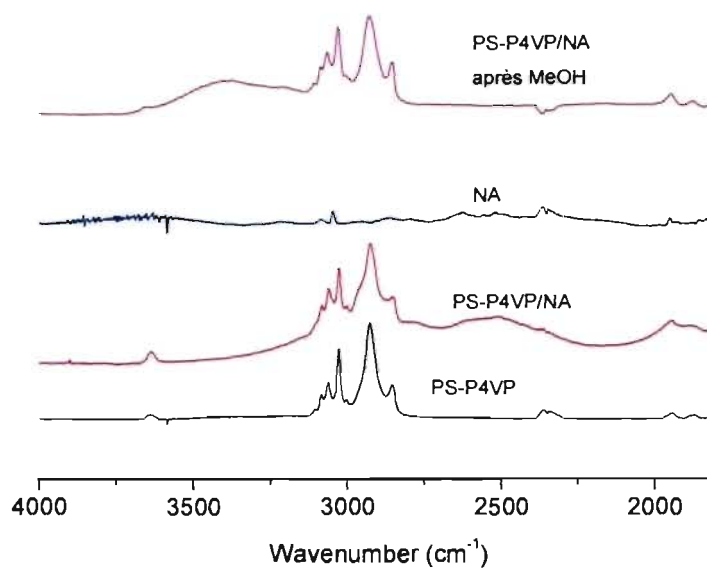


Fig. 22 : Spectres infrarouge de l'acide naphthoïque, du copolymère PS-P4VP et du complexe PS-P4VP/NA avant et après rinçage au méthanol. Copolymère utilisé : PS-P4VP : (71 900 – 30 200).

3) Films fabriqués en présence des mélanges de naphtol et d'acide naphthoïque

Des mélanges des deux petites molécules, le naphtol et l'acide naphthoïque, avec le copolymère ont été réalisés à trois vitesses de «*dip-coating*» et différents rapports de mélange. Dans cette série, il y a toujours un rapport 1:1 entre la pyridine et la totalité des petites molécules. Les résultats sont résumés au tableau 3, et des exemples de structures sont également montrés à la figure 23, qui présente les images AFM d'un film de PS-P4VP complexé avec 97.5 % d'acide naphthoïque et 2.5 % de naphtol à différentes vitesses de retrait en «*dip-coating*». Le tableau 3 donne les structures obtenues, ainsi que la profondeur des pores, après rinçage au méthanol, pour les films réalisés à une vitesse de retrait de 2 mm/min.

Le mélange des deux petites molécules entraîne la formation uniquement de structures verticales jusqu'à un pourcentage de 75 % d'acide naphthoïque, et ce, à des vitesses de remontée de 0.5, 2 et 3 mm/min. Au-delà de ce pourcentage, des structures horizontales sont obtenues à des vitesses de 2 et 3 mm/min. Il faut toutefois noter une exception pour les solutions à 95 et 97.5 % d'acide naphthoïque, à une vitesse de remontée de 2 mm/min. En effet, celles-ci donnent des structures verticales au lieu de donner des structures horizontales comme attendu (ce phénomène n'est pas encore compris mais est reproductible). On constate, de plus, pour une vitesse de 0.5 mm/min, uniquement des nodules, et ce, même pour une composition à 100 % de NA. Cet effet sera traité spécifiquement dans la prochaine section.

Le ratio d'acide naphthoïque joue également un rôle sur la profondeur des pores, lorsque la morphologie en nodules est obtenue. En effet, à une vitesse de 2 mm/min, la profondeur des pores est de 2 à 3 nm pour des films préparés à partir des solutions contenant 75 % et plus d'acide naphthoïque, alors que ceux préparés avec une solution contenant 50 et 25 % de cette petite molécule ont des pores de 10 et 12 nm de profondeur, ce qui représente une diminution d'un

facteur de 4 à 5. Cet effet se retrouve aussi pour la vitesse de 0.5 mm/min et dans une moindre mesure pour la vitesse de 3 mm/min.

L'épaisseur de tous les films (mesurée seulement sur ceux préparés à 2 mm/min) contenant les mélanges des deux petites molécules se rapproche davantage de celle des films de PS-P4VP/HN que celle des films de PS-P4VP/NA. En effet, celle-ci est autour de 20 nm pour des proportions d'acide naphthoïque variant de 25 à 90 %, alors que l'épaisseur des films de PS-P4VP avec le naphthol est de 18 nm et celle des films de PS-P4VP avec l'acide naphthoïque est de 28 nm.

Si on considère de plus que les structures verticales sont privilégiées, même à un fort ratio d'acide naphthoïque, on est tenté de conclure que la pyridine établit des liaisons préférentielles avec le naphthol plutôt qu'avec l'acide naphthoïque. Cette possibilité sera explorée au chapitre 4 portant sur l'étude infrarouge des films.

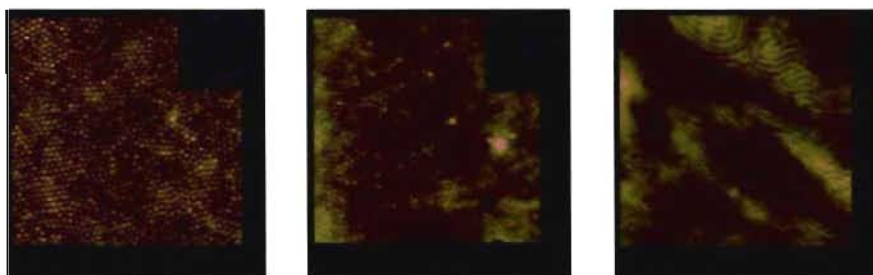


Fig. 23 : Images AFM de films PS-P4VP/(0.975 NA/0.025 HN) préparés à différentes vitesses de «dip-coating». (a) 0.5, (b) 2 et (c) 3 mm/min (Solvant : THF). Copolymère utilisé : PS-P4VP (71 900-30 200). Échelle de hauteur : 0 – 6 nm.

Tableau 3 : Orientation des nanostructures et paramètres géométriques en fonction du ratio de la vitesse de «dip-coating» pour des films préparés à partir de solutions contenant différentes proportions de NA et de HN. La totalité HN+NA est équimolaire avec le VP. Toutes les valeurs sont en nm. O : orientation verticale (V) ou horizontale (H) des cylindres; e : épaisseur; p_{perc}: profondeurs des pores; *: mesures non effectuées. Copolymère utilisé : PS-P4VP (71 900 – 30 200).

Vitesse de retrait	0.5 mm/min		2 mm/min			3 mm/min	
	O	p (nm)	O	e (nm)	p (nm)	O	p (nm)
100	V	2	H	28 ± 4		H	
97.5	V	2	V	*	2	H	
95	V	2	V	*	2	H	
90	V	3	H	20 ± 2		H	
85	V	3	H/V	20 ± 4	3	H/V	
80	V	5	H/V	19 ± 1		H/V	
75	V	5	V	22 ± 3	3	V	3
50	V	10	V	20 ± 3	10	V	5
25	V	11	V	17 ± 3	12	V	8
0	V	14	V	18 ± 2	13	V	11

4) Influence de la vitesse de «dip-coating»

Comme cela a été montré précédemment, la vitesse de retrait du substrat semble avoir une influence sur le type de nanostructures obtenues. Une étude a donc été menée sur les systèmes PS-P4VP/HN et PS-P4VP/NA. La figure 24 montre le passage des structures verticales vers les structures horizontales en fonction de la vitesse de «dip-coating» pour le système PS-P4VP/NA. En effet, pour le copolymère utilisé (78 900 – 30 300) et à une vitesse de retrait de 2 mm/min, des nodules ont été obtenus, alors que, pour des vitesses plus rapides, allant jusqu'à 8 mm/min, des structures horizontales ont été observées. Ces structures commencent à apparaître à partir de 4 mm/min, une cohabitation entre les deux types de structures existant à des vitesses entre 4 et 5 mm/min. Ceci diffère de ce qui a été obtenu initialement, et qui est montré à la figure 17, où seule des structures horizontales sont présentes. Cette expérience a été menée avec ce copolymère car celui qui était utilisé jusqu'à ce moment n'était plus disponible chez le fournisseur. L'influence de la masse molaire et de la fraction massique des deux blocs sera examinée plus en détail dans la section 6.

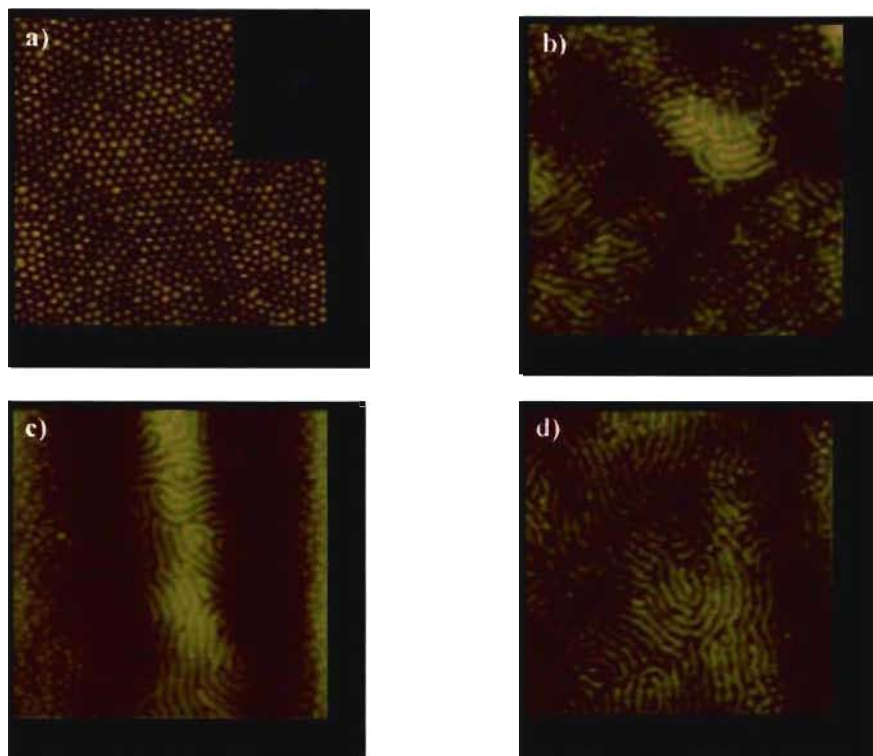


Fig. 24 : Image AFM de films de PS-P4VP/NA préparés à différentes vitesses de «*dip-coating*» (solvant : THF). a) 2 mm/min, b) 4 mm/min, c) 4.5 mm/min et d) 5 mm/min. Copolymère utilisé : PS-P4VP (78 900 - 30 300). Échelle de hauteur : a) 0 - 12 nm b) 0 - 10 nm c) 0 - 15 nm et d) 0 - 18 nm.

En ce qui concerne le système PS-P4VP/HN, seuls des nodules ont été obtenus (testé jusqu'à une vitesse de remontée de 20 mm/min, image non présentée), montré à la figure 25 pour une vitesse de 8 mm/min. Ce résultat est en accord avec les résultats de Laforgue et coll. (résultats non publiés) qui avaient fait la même observation avec le système PS-P4VP/DHN.

La vitesse de retrait joue également un rôle sur l'épaisseur des films (voir tableau 4). En effet, celle-ci augmente avec la diminution de la vitesse de retrait pour les deux systèmes, HN et NA. Par exemple, pour une vitesse de retrait de 1 mm/min pour le système avec NA, l'épaisseur du film obtenu est de 50 nm alors que pour une vitesse de 8 mm/min, l'épaisseur est de 8 nm. L'épaisseur diminue rapidement en même temps que la vitesse de retrait augmente puis atteint une épaisseur à peu près constante pour des vitesses de 5 et 8 mm/min. Ce phénomène se retrouve dans les deux cas.

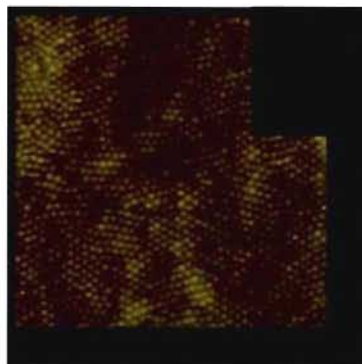


Fig. 25 : Image AFM d'un film de PS-P4VP/HN réalisé à une vitesse de retrait de 8 mm/min. Copolymère utilisé : PS-P4VP (78 900 - 30 300). Échelle de hauteur : 0 – 8 nm.

Tableau 4 : Nature des nanostructures et épaisseur des films de PS-P4VP/HN ou NA pour différentes vitesses de «dip-coating». Copolymère utilisé : (78 900 – 30 300). d_{c-c} : distance centre à centre en nm.

		Vitesse de «dip-coating» (mm/min)								
		1	2	3	4	5	6	7	8	
PS-P4VP/HN	Orientation	V	V	V	V	V	V	V	V	
	d_{c-c}	50±5	56±5	61±6	66±8	70±7	71±6	74±7	75±8	
	épaisseur (nm)	40±4	25±2	17±3	13±2	10±3	8 ± 2	7 ± 1	8 ± 1	
PS-P4VP/NA	Orientation	V	V	V	H/V	H/V	H	H	H	
	d_{c-c}	60±4	70±6	74±5						
	épaisseur (nm)	50±4	36±3	20±4	15±3	11±2	9±1	10±2	8±1	

Mis sous forme de graphique, il est beaucoup plus évident de voir cette épaisseur limite pour les vitesses rapides. La figure 26 présente l'évolution de l'épaisseur en fonction de la vitesse de retrait pour les deux systèmes. Les deux courbes montrent une diminution rapide de l'épaisseur en même temps que la vitesse de retrait augmente, puis une stabilisation de celle-ci pour des vitesses plus rapides. Ces résultats vont à l'encontre de l'étude menée par Meiners et coll.³⁷ où, au contraire, une vitesse de retrait de plus en plus lente entraîne une épaisseur plus faible de leur film. La vitesse semble donc bien jouer un rôle sur la formation des structures pour le système PS-P4VP/NA. Toutefois les deux systèmes diffèrent encore l'un de l'autre, nous empêchant de conclure

pleinement, les deux fonctions alcool et acide jouant des rôles apparemment différents.

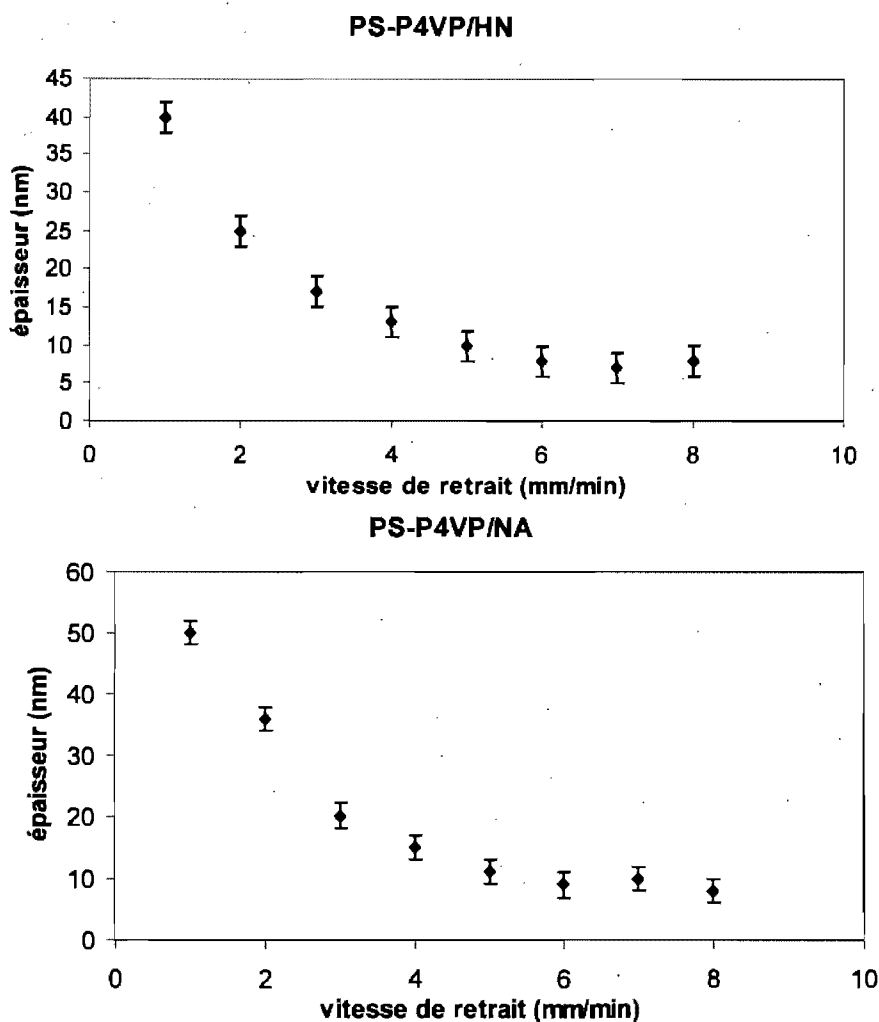


Fig. 26 : Évolution de l'épaisseur des films en fonction de la vitesse de retrait pour les deux systèmes PS-P4VP/HN et PS-P4VP/NA. Copolymère utilisé : PS-P4VP (78 900 – 30 300)

Aucune structure horizontale n'étant présente pour le système PS-P4VP/HN, quelque soit l'épaisseur du film, il ne semble pas y avoir de relation entre l'épaisseur du film et la morphologie obtenue. En effet, pour des épaisseurs de moins de 10 nm, là où le système PS-P4VP/HN donne des nodules, le système PS-P4VP/NA donne lui des nanostries, et ce, même pour des vitesses de retrait élevées dans le cas du PS-P4VP/HN. Dans les deux cas, seul diffère la fonction faisant la liaison avec la pyridine, et donc, il semble bien

que la fonction acide soit responsable de l'obtention des nanostructures horizontales.

5) Influence du ratio de petites molécules

Dans les travaux de Laforgue et coll.,²² le ratio de petites molécules par rapports aux groupements pyridine était connu en solution, mais ne l'était pas une fois le film fabriqué. Cette question se pose également pour les films contenant le naphthol et l'acide naphthoïque. Pour y répondre, diverses expériences ont été menées. Dans cette section-ci, nous rapporterons les différentes morphologies obtenues à partir de solutions contenant différents ratios de naphthol ou d'acide naphthoïque. Dans le chapitre suivant, une étude de spectroscopie infrarouge sera présentée afin de discuter de la quantité réelle de HN ou de NA dans les films.

Tout d'abord, le système PS-P4VP-HN a été testé. Des solutions contenant un rapport de HN:VP de 2:1 et de 3:1 ont été réalisées, et plusieurs films ont été préparés à des vitesses de retrait variant de 1 à 5 mm/min afin de compléter les résultats obtenus avec les solutions de ratio 0:1 et 1:1. Tout comme au paragraphe précédent, seules des structures verticales ont été observées pour ce système. Le tableau 5 résume les résultats pour ces solutions. La figure 27 présente des images obtenues sur des films de PS-P4VP/HN fabriqués avec des solutions contenant du naphthol à des rapports de 2:1 et de 3:1 avec la pyridine. Que l'on considère l'orientation des nanostructures ou les paramètres géométriques, il n'y a pas de changements notables entre ces deux solutions. Des cylindres verticaux sont obtenus et ont toujours une organisation hexagonale. Toutefois, on peut noter une très légère augmentation du diamètre des nodules, ce qui peut laisser sous-entendre qu'il y a bien un peu plus de matière à l'intérieur des cylindres verticaux dans ce deuxième cas. Cependant, la faible augmentation du diamètre laisse penser que toutes les pyridines du copolymère ne sont pas liées par une molécule de naphthol dans les films de PS-P4VP/HN présentés jusqu'ici.

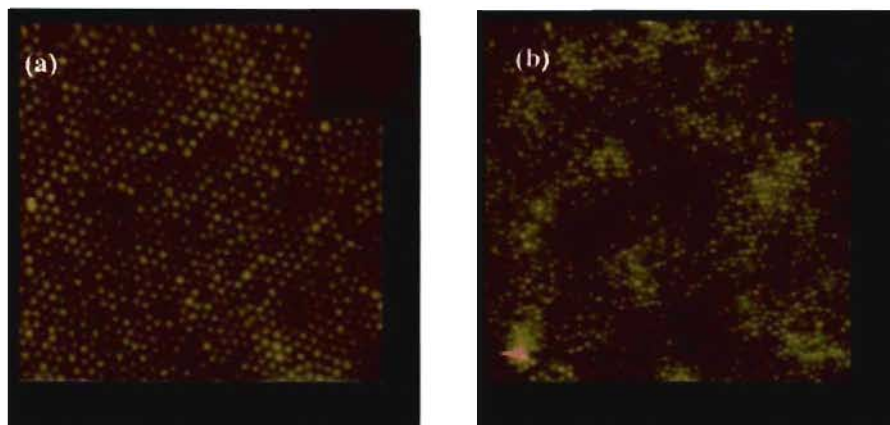


Fig. 27 : Images AFM de films PS-P4VP/HN réalisés à des ratios HN:VP de : (a) 2:1 et (b) 3:1. Vitesse de retrait de «*dip-coating*» de 2 mm/min. Copolymère utilisé : PS-P4VP (78 900 – 30- 300). Échelle de hauteur : a) 0 - 15 nm et b) 0 – 12 nm.

Tableau 5 : Paramètres géométriques des nanostructures obtenues par «*dip-coating*» par des solutions de PS-P4VP/HN avec une vitesse de retrait de 2 mm/min. Les mesures ont été effectuées par AFM. Copolymère utilisé : PS-P4VP (78 900-30 300). av : avant rinçage au méthanol. ap : après rinçage au méthanol. Les distances sont calculées centre à centre. Φ : diamètre, d : distance nodule-nodule, h : hauteur, e : épaisseur.

HN : VP	Φ (nm)		d (nm)		h (nm)		e (nm)	
	av	ap	av	ap	av	ap	av	ap
0 : 1	25 ± 5	17 ± 3	47 ± 5	45 ± 6	5 ± 1	6 ± 2	16 ± 3	14 ± 2
1 : 1	31 ± 3	23 ± 4	56 ± 6	55 ± 5	6 ± 1	10 ± 2	18 ± 4	17 ± 3
2 : 1	35 ± 4	25 ± 5	60 ± 6	61 ± 8	4 ± 2	11 ± 2	21 ± 3	22 ± 4
3 : 1	36 ± 3	28 ± 4	59 ± 3	60 ± 7	3 ± 1	11 ± 4	22 ± 5	21 ± 5

Pour l'acide naphthoïque, les résultats sont différents, tel que montré à la figure 28. Ces images ont été réalisées sur des films de PS-P4VP/NA à différents rapports de NA, et tous à la même vitesse de retrait (2 mm/min).

Il paraît évident, en regardant ces photos, que le rapport d'acide naphthoïque influence grandement les structures obtenues. Le fait de passer d'un rapport de 1:1 (fig. 28.a) à un de 2:1 (fig. 28.b) permet d'obtenir des structures horizontales au lieu de structures verticales, et ce, pour une même vitesse de retrait de «*dip-coating*».

Avec un rapport encore plus grand, 3:1, de nouvelles structures inattendues sont obtenues (fig. 28.c). Celles-ci ont été obtenues pour deux

solutions de même composition. Avant rinçage, il semble y avoir des structures horizontales, mais après rinçage, les structures observées sont différentes, mal définies.

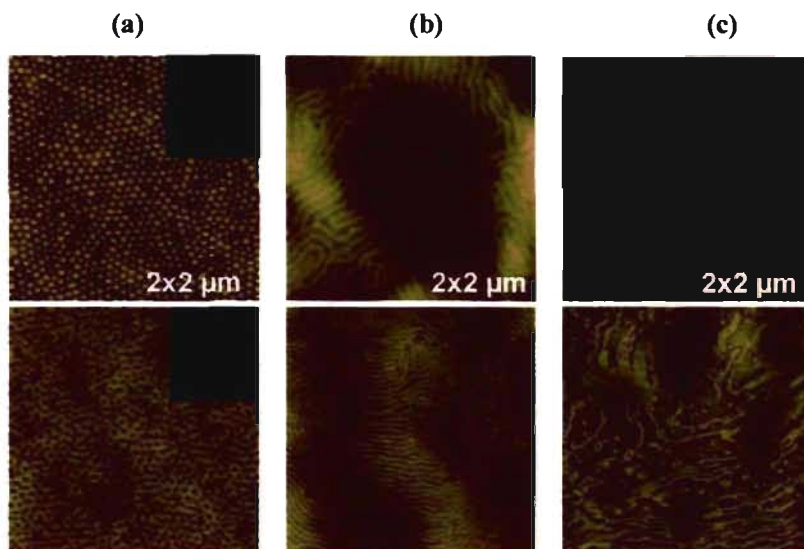


Fig. 28 : Images AFM de films PS-P4VP/HN réalisés pour des ratios NA:VP de : (a) 1:1, (b) 2:1 et (c) 3:1. Vitesse de retrait de «*dip-coating*» de 2 mm/min. La première ligne montre les échantillons avant le rinçage au méthanol; la seconde montre les mêmes images après le rinçage au méthanol. Échelle de hauteur : a) 0 - 12 nm et 0 - 10 nm, b) 0 - 10 nm et 0 - 15 nm, c) 0 - 10 nm et 0 - 25 nm.

Comme pour le rapport de 1:1, présenté dans les paragraphes précédents, la vitesse de retrait de «*dip-coating*» a une influence non négligeable aux rapports de 2:1 et de 3:1. Les images des figures 29 et 30 présentent l'évolution des morphologies en fonction de la vitesse de retrait pour des systèmes contenant des rapports NA:VP de 2:1 et 3:1.

En passant d'une vitesse de 1 à 3 mm/min, les structures varient d'une orientation verticale (fig. 29.a et 30.a), avant et après rinçage au méthanol, à une orientation horizontale (fig. 29.b et 30.b) avant et après rinçage, puis, enfin, à ces structures non définies après rinçage pour la figure 28.c. Ce phénomène s'accroît d'autant plus qu'il y a de l'acide naphthoïque dans les solutions. En effet, à 1 mm/min et à un ratio de NA:VP de 2:1, des structures verticales sont observées. Puis, en passant à 2 mm/min, des structures horizontales sont de nouveau obtenues. Pour un rapport de NA:VP encore supérieur, les vitesses

plus importantes donnent des structures non attendues et non définissables (fig. 30.c après rinçage).

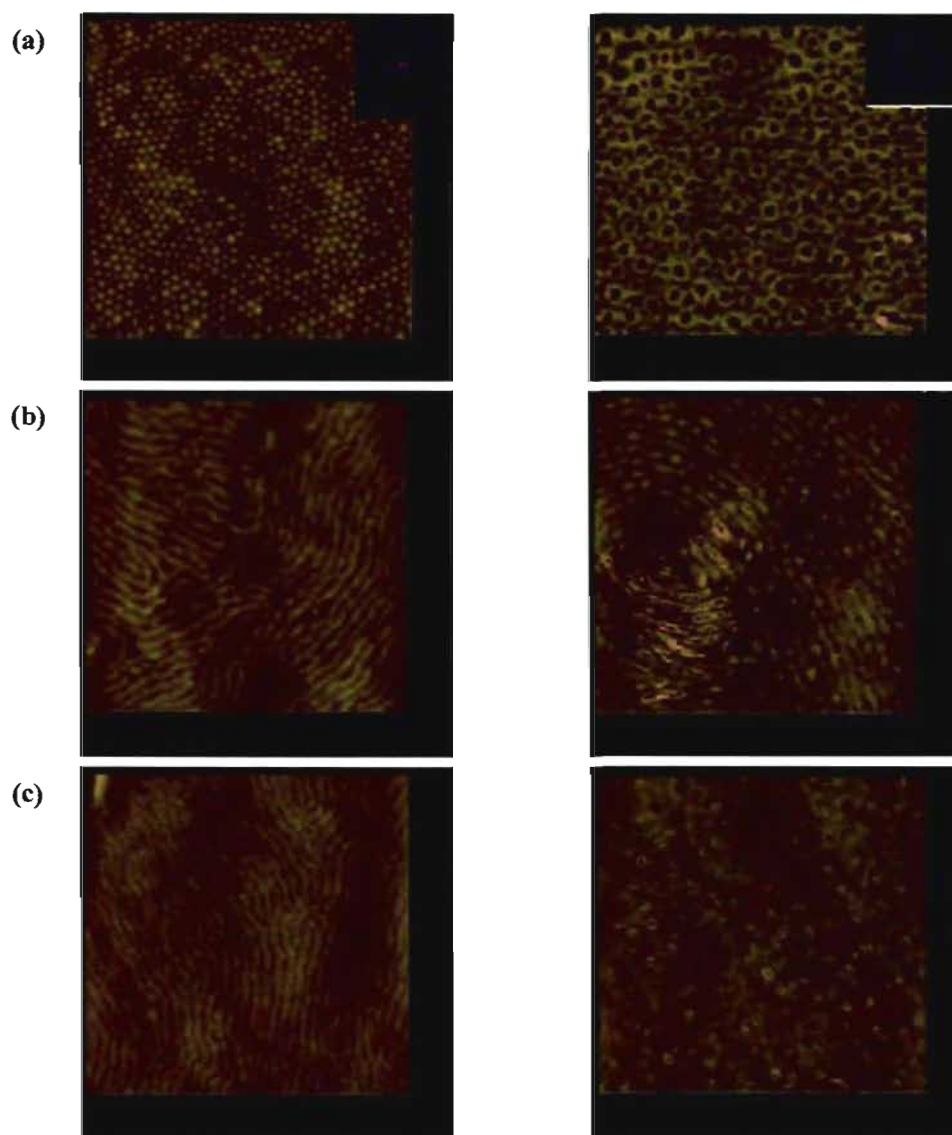


Fig. 29 : Images AFM de films de PS-P4VP/NA à un ratio de NA:VP de (2:1) avant (première colonne) et après passage au méthanol (deuxième colonne), à des vitesses de «*dip-coating*» de a) 1, b) 2 et c) 3 mm/min. Copolymère utilisé : PS-P4VP (78 900 – 30 300). Échelle de hauteur : a) 0 – 10 nm et 0 – 12 nm, b) 0 – 10 nm et 0 – 20 nm, c) 0 – 15 nm et 0 – 25 nm.

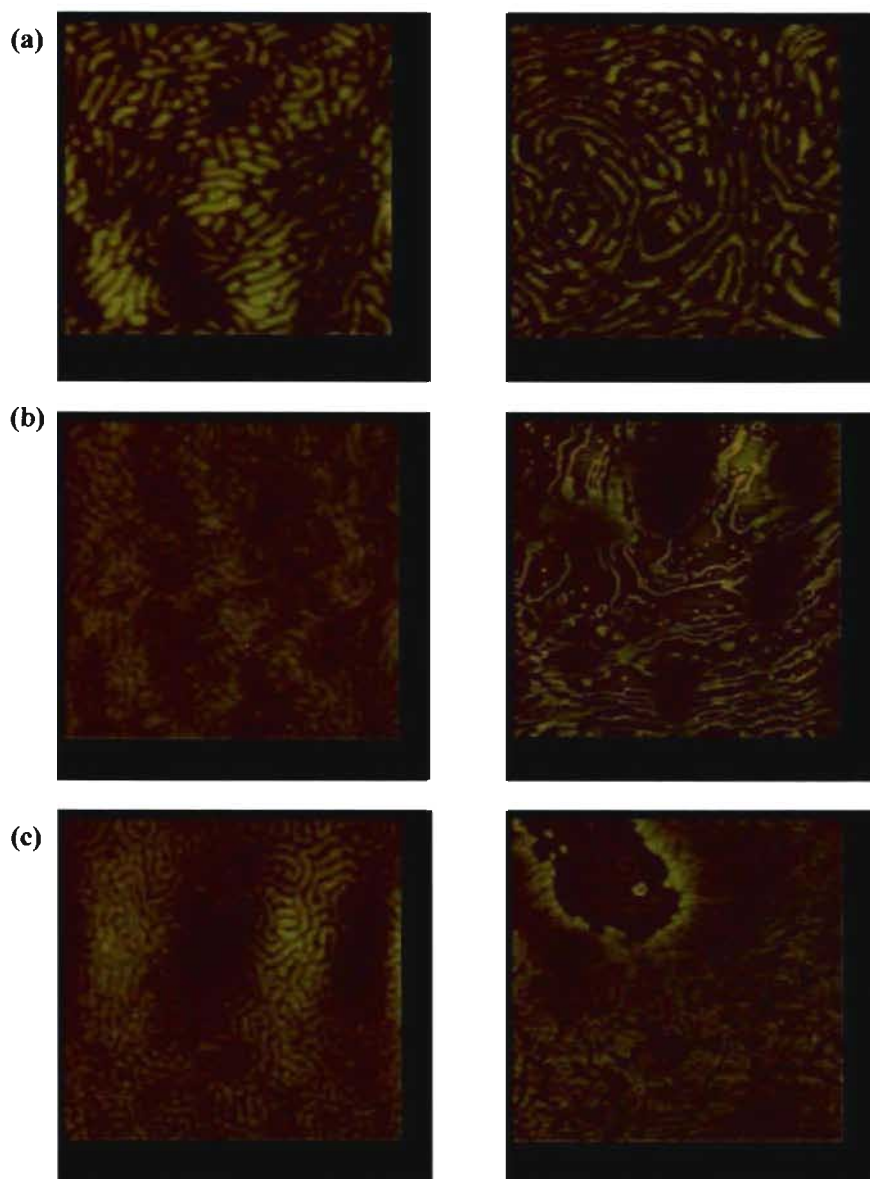


Fig. 30 : Images AFM de films de PS-P4VP/NA à un ratio de NA:VP de 3:1 avant (images de gauche) et après rinçage au méthanol (images de droite), à des vitesses de «dip-coating» de a) 1, b) 2 et c) 3 mm/min. Copolymère utilisé : PS-P4VP (78 900 – 30 300). Échelle de hauteur : a) 0 – 15 nm et 0 – 20 nm, b) 0 – 10 nm et 0 – 25 nm, c) 0 – 12 nm et 0 – 30nm.

6) Influence de la masse molaire du copolymère

Un autre facteur d'influence donné par la littérature est la masse molaire du copolymère. Cela est notamment discuté par Papadakis et coll.³⁸

On note effectivement que transition entre les structures verticales et horizontales a lieu entre 1 et 2 mm/min pour le copolymère PS(71 900)-P4VP (30 200) et entre 4 et 5 mm/min pour le copolymère PS(78 900)-P4VP(30 300) lorsque ceux-ci sont associés à l'acide naphthoïque. Afin de voir plus clairement l'effet des masses molaires, un essai a été réalisé avec un copolymère de plus faible masse molaire que ceux utilisés précédemment, mais possédant un ratio PS-P4VP du même ordre que les deux autres copolymères (31 900 – 13 200, fraction massique PS/P4VP : 29.3%). Pour ce troisième copolymère, le «*dip-coating*» a été fait à plusieurs vitesses différentes (0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4 et 5 mm/min), tout comme les deux premiers. Les images AFM de la figure 31 montrent que la transition entre les structures verticale et horizontale a lieu à des vitesses de retrait beaucoup plus lentes qu'avec les deux premiers copolymères. En effet, d'après la figure 31, la transition entre les structures verticale et horizontale se situe entre 0.5 et 1 mm/min.

Le tableau 6, résumant l'orientation des structures en fonction de la vitesse de retrait et de la masse molaire du copolymère, permet de voir que la transition entre les structures horizontale et verticale dépend de plusieurs paramètres. La vitesse de retrait du substrat et la masse molaire du copolymère jouent sur cette transition. Cette transition a lieu à des vitesses de plus en plus lentes quand la masse molaire du copolymère diminue. On remarque aussi que l'épaisseur des films évolue de la même façon pour les trois copolymères, tel que décrit dans la section 4 de ce chapitre; c'est-à-dire qu'elle diminue rapidement pour des vitesses lentes jusqu'à atteindre une épaisseur plancher pour des vitesses rapides. Par contre, elle ne semble pas influencer directement sur la morphologie, puisque l'épaisseur à laquelle la transition morphologique a lieu n'est pas la même pour les trois copolymères. Le fait que les différences d'épaisseurs et la vitesse de retrait soient plus petites pour les deux copolymères

ayant les proportions des deux blocs les plus similaires, même si leur masse molaire totale est différente, suggère que ce paramètre (exprimé dans le tableau 6 par le pourcentage en poids de VP) est aussi important que la masse molaire totale. Toutefois, par manque de temps, il ne nous a pas été permis de faire plus d'essais pour appuyer cette conclusion. Il serait bon dans le futur que des essais soient menés sur des copolymères permettant de confirmer celle-ci.

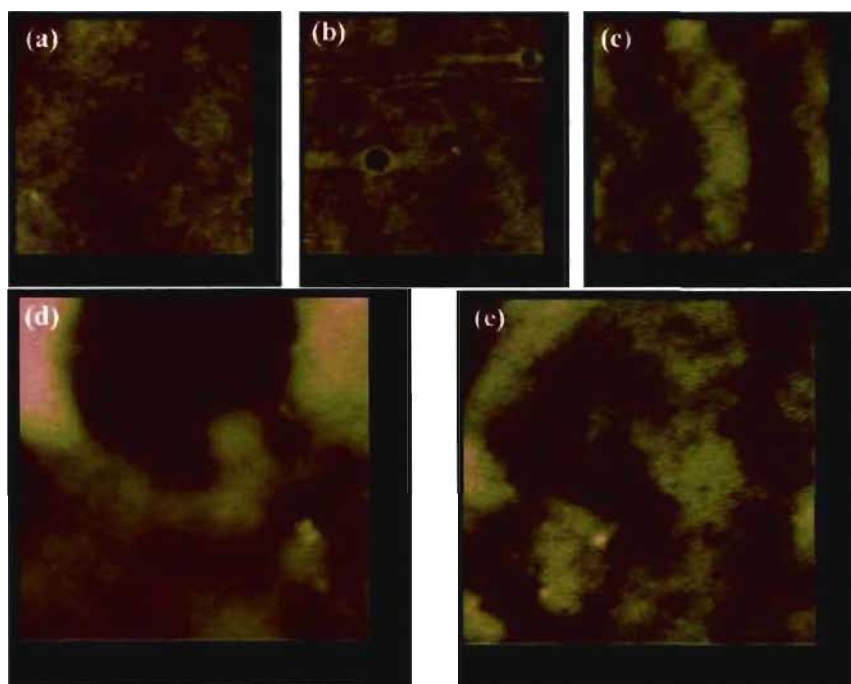


Fig. 31 : Images AFM de films de PS-P4VP/NA à un ratio de NA:VP de 1:1, à une vitesse de retrait de «dip-coating» de (a) 0.1, (b) 0.5, (c) 1, (d) 2 et (e) 3 mm/min. Copolymère utilisé : PS-P4VP (31 900 – 13 200). Échelle de hauteur : a) 0 – 10 nm, b) 0 – 8 nm, c), d) et e) 0 - 25 nm.

Tableau 6 : Influence de la masse molaire du copolymère et de la vitesse de «dip-coating» sur l'orientation des nanostructures pour le système PS-P4VP/NA. Les chiffres indiquent l'épaisseur des films en nm. La ligne bleue délimite les structures horizontales et verticales. Rapport NA:VP est de 1:1.

Vitesse de retrait (mm/min)	0.1	0.5	1	1.5	2	3	4	4.5	5
Masse molaire %P4VP									
78.9K–30.3K 109.2 K 27.7%			V 50 ± 4		V 36 ± 3	V 20 ± 4	H/V 15 ± 2	H/V 12 ± 2	H/V 11 ± 1
71.9K–30.2K 102.1 K 29.6%		V 65 ± 6	V 45 ± 4	H/V 33 ± 5	H 28 ± 3	H 14 ± 2	H		H
31.9K–13.2K 45.1 K 29.3%	V 150 ± 9	V 60 ± 5	H 35 ± 5		H 21 ± 3	H 8 ± 2	H 8 ± 1		H 7 ± 1

7) Influence de la concentration de la solution

Tous les résultats des paragraphes précédents ont été obtenus à partir de solutions dont la concentration en polymère était de 0.5%. Afin de vérifier si la concentration des solutions a une influence sur l'orientation des structures, de nouvelles solutions de PS4VP-NA dans le THF ont été réalisées à des concentrations de 0.25 et 1%. L'analyse AFM des films préparés à partir de ces solutions est présentée aux figures 32 et 33. Plusieurs vitesses de retrait ont été utilisées pour ces deux solutions.

Avec une concentration de 0.25 %, seules des structures verticales ont été obtenues, même à une vitesse de retrait de 5 mm/min. Or pour ce copolymère, PS (78 900)-P4VP (30 300), à une concentration de 0.5 %, des structures horizontales sont observées à partir d'une vitesse de retrait de 4 mm/min. En dessous de 4 mm/min, des structures verticales sont obtenues dans les deux cas.

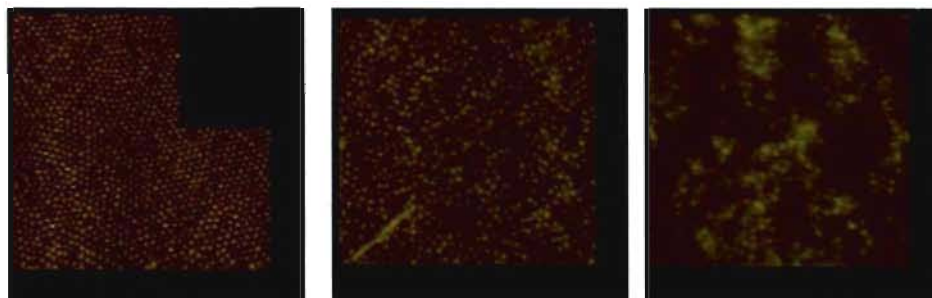


Fig. 32 : Images AFM de films de PS-P4VP/NA à un ratio de NA:VP de 1:1, à une vitesse de retrait du substrat de (a) 1, (b) 2 et (c) 3 mm/min. Copolymère utilisé : PS-P4VP (78 900 – 30 300). La concentration de la solution initiale est de 0.25%. Échelle de hauteur : 0 - 20 nm.

Pour une concentration plus importante, 1%, les structures horizontales sont obtenues à des vitesses plus lentes. En effet, à 3 mm/min, les structures horizontales sont clairement visibles (Fig. 33.c et c'), avant et après rinçage au méthanol. Pour une vitesse de 2 mm/min (fig. 33.b), il y a une grande majorité de nodules. Toutefois, quelques traces de structures horizontales sont observables.

Le fait qu'il y ait plus de matière, par unité de volume dans cette solution et, donc, probablement dans les films aussi, rejoint ce qui a été vu lorsque l'acide naphthoïque se retrouve en proportion plus importante. En effet, plus il y a de matière, plus les structures horizontales se retrouvent à des vitesses de retrait de «*dip-coating*» plus lentes.

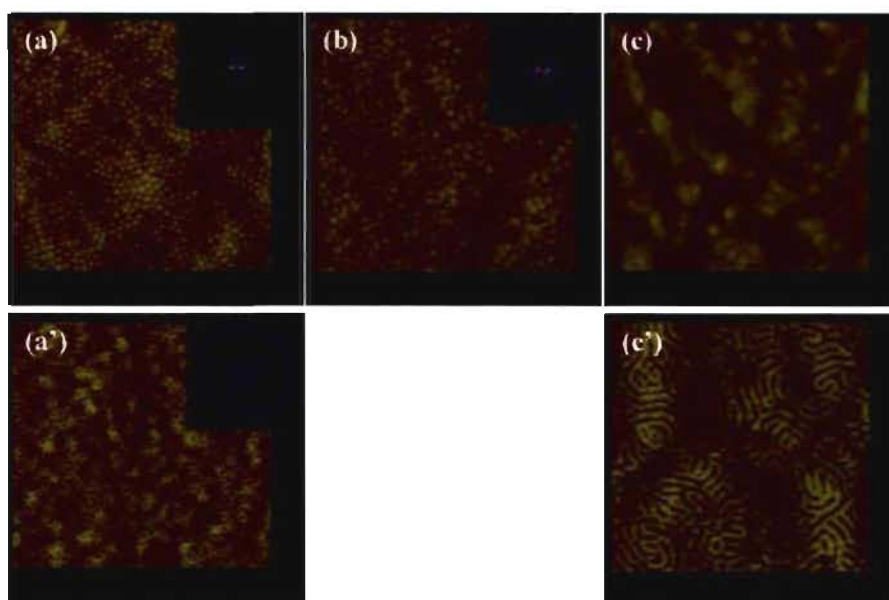


Fig. 33 : Images AFM de films de PS-P4VP/NA à un rapport de NA:VP de 1:1, à une vitesse de retrait du substrat de (a) 1, (b) 2 et (c) 3 mm/min. Copolymère utilisé : PS-P4VP (78 900 - 30 300). La concentration de la solution est de 1%. Les images (a') et (c') sont obtenus après rinçage au méthanol de (a) et (c). Échelle de hauteur : a) 0 - 12 nm, b) 0 - 18 nm, c), a') et c') 0 - 20 nm.

Les données géométriques ont également été mesurées sur les films présentant une morphologie nodulaire. Celles-ci sont résumées dans le tableau 7. Pour la solution à 1%, seul le film réalisé avec une vitesse de retrait de 1 mm/min a pu permettre de faire des mesures. Pour les solutions à 0.25 %, on constate que la distance entre deux nodules s'accroît en même temps que la vitesse de retrait, passant de 54 à 77 nm pour la solution à 0.25% et de 58 à 79 nm pour la solution à 0.5%.

Tableau 7 : Paramètres géométriques des nanostructures obtenues par «*dip-coating*» sur des solutions de PS-P4VP/NA à différentes concentrations dans le THF et à différents vitesses de retrait. Les mesures ont été effectuées par AFM avant immersion dans le méthanol. ϕ : diamètre des nodules. d : distance nodule-nodule, mesurée centre à centre. h : hauteur des nodules. * Mesures effectuées sur un seul film.

	d (nm)	ϕ (nm)	h (nm)
0.25 % (1 mm/min) *	54 ± 8	33 ± 5	8 ± 2
0.25 % (2 mm/min) *	63 ± 12	29 ± 4	3 ± 1
0.25 % (3 mm/min) *	76 ± 9	34 ± 6	3 ± 1
0.25 % (5 mm/min) *	77 ± 10	36 ± 7	2 ± 1
0.5 % (1 mm/min)	58 ± 10	27 ± 4	4 ± 2
0.5 % (2 mm/min)	66 ± 12	37 ± 8	7 ± 2
0.5 % (3 mm/min)	79 ± 13	36 ± 5	6 ± 1
1 % (1 mm/min) *	70 ± 10	24 ± 3	3 ± 1

8) Influence du solvant

Jusqu'ici, uniquement le THF a été utilisé comme solvant pour préparer les solutions pour le «*dip-coating*». Or, comme indiqué en introduction, Stamm et coll. ont montré que le chloroforme pouvait donner des structures horizontales avec la fonction alcool, et le 1,4-dioxane pouvait, lui, créer des structures verticales avec la fonction acide. Nous avons donc procédé à quelques expériences de «*dip-coating*» avec des solutions préparées dans ces mêmes solvants. Pour chacun de ces solvants, le copolymère a été mélangé avec une des deux petites molécules, le naphтол et l'acide naphтоïque. Les premiers essais ont été effectués avec une concentration de 0.5 % massique pour chacune des quatre solutions. Aucune structure n'étant observées avec cette concentration, d'autres solutions ont été préparées, à 0.25 et 1 % massique.

Dans le dioxane, l'association copolymère-naphтол n'a pas permis l'obtention de morphologies bien définies, quelque soit la concentration (le copolymère utilisé est le PS-P4VP (71 900 – 30 200)). Au contraire, les films réalisés à partir du copolymère et de l'acide naphтоïque dissous dans ce solvant ont présenté une morphologie nodulaire pour une concentration de 1% massique (et pas de morphologie particulière pour une concentration plus petite), tel que présenté à la figure 34. Dans le THF, ce système présentait des morphologies

verticales ou horizontales suivant les paramètres choisis; dans le dioxane, seuls des nodules sont obtenus.

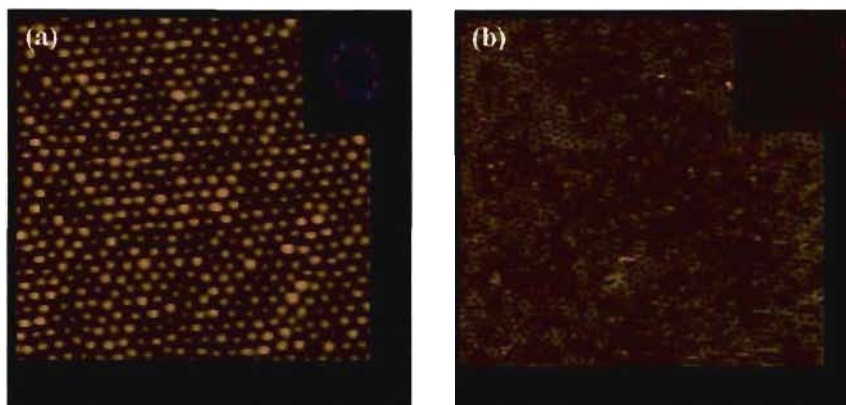


Fig. 34 : Images des films obtenus à partir des solutions de PS-P4VP/NA dans le dioxane avant (a) et après (b) rinçage au méthanol. Copolymère utilisé : PS-P4VP (71 900 -30 300). Vitesse de retrait des substrats : 2 mm/min. Concentration de la solution : 1 %. Échelle de hauteur : 0 - 15 nm.

Les mêmes expériences ont été menées avec le chloroforme. Tout comme avec le dioxane, un seul système permet l'obtention d'une morphologie bien définie. Cette fois, il s'agit du système PS-P4VP/HN. Toutefois, seules des structures horizontales ont été obtenues, et ce, quelque soit la vitesse de retrait de «*dip-coating*» utilisée (de 1 à 3 mm/min). Ici aussi, les structures n'ont été observées que pour une seule concentration, 0.25 % massique.

La figure 35 montre que les structures horizontales sont moins facilement observables sur une grande surface, bien que présentes sur différents endroits du film. Cela est vrai pour le chloroforme, comme pour le THF. Ces structures horizontales sont très nettes sur les images faites sur les films réalisés à 3 mm/min (fig. 35.c), mais sur les autres (fig. 35.a et b), elles le sont beaucoup moins. Toutefois, elles apparaissent régulièrement sur les différents films réalisés à ces vitesses.

Ces résultats rejoignent donc ceux obtenus par Stamm et coll.²¹ Nos molécules possédant une seule fonction permettant la liaison hydrogène, il est donc plus facile pour nous de donner les fonctions responsables des ponts hydrogènes.

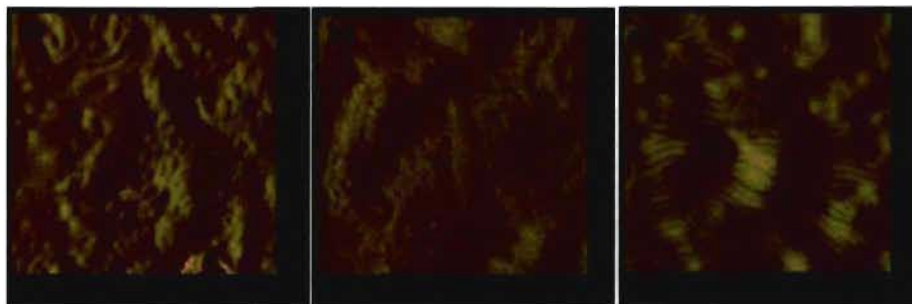


Fig. 35 : Images des films obtenus pour des solutions de PS-P4VP/HN dans le chloroforme. Copolymère: PS-P4VP (78 900 – 30 300). Vitesse de retrait des substrats : a) 1, b) 2 et c) 3mm/min. Concentration de la solution : 1 %. Échelle de hauteur : 0 - 25 nm.

9) Conclusion

Deux systèmes ont été particulièrement étudiés. Il s'agit des systèmes PS-P4VP/HN et PS-P4VP/NA. Après avoir prouvé que des liaisons hydrogènes étaient présentes au sein de nos systèmes, nous nous sommes attachés à étudier l'influence de plusieurs paramètres sur ceux-ci. Deux types de morphologies ont été particulièrement observés, des nodules (cylindres verticaux) ou des stries (cylindres horizontaux). Toutefois, en cherchant à faire varier les paramètres d'influences, nous avons également observé d'autres morphologies, non attendues et non identifiées.

Nous avons montré que les deux systèmes avec lesquels nous travaillons ne fonctionnent pas de la même façon. En effet, dans le THF, le système PS-P4VP/HN ne donne que des cylindres verticaux, contrairement au système PS-P4VP/NA qui donne, lui, soit une morphologie horizontale, soit une morphologie verticale, suivant les conditions choisies. La seule façon de faire varier le type de morphologie avec ce système a été de changer le solvant. Dans le dioxane, celui-ci n'a présenté aucune morphologie particulière, alors que dans le chloroforme, des cylindres horizontaux ont été observés.

Pour le système PS-P4VP/NA, le changement de solvant n'est pas le seul paramètre influençant le type de morphologie observée. En effet, il a été montré que la vitesse de «*dip-coating*», le ratio de petites molécules ou encore la masse molaire peuvent influencer les morphologies. En effet, des vitesses plus petites

de « *dip-coating* » permettent d'obtenir des nodules, alors que pour des vitesses plus rapides, des cylindres horizontaux sont observés. La transition entre ces deux morphologies varie avec la masse molaire et la fraction massique du copolymère. Plus la masse molaire est faible, plus cette transition aura lieu à des vitesses plus petites.

Des expériences de diffusion de lumière et de spectroscopie infrarouge ont été réalisées afin d'essayer de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu dans la réalisation et l'orientation des nanostructures. Celles-ci sont présentées dans les deux chapitres suivants.

Chapitre IV

Spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption

Dans ce chapitre, la spectroscopie infrarouge sera utilisée pour déterminer la quantité de petites molécules présentes dans les films. La technique choisie est la spectroscopie infrarouge par réflexion-absorption (FT-IRRAS) plutôt que la technique infrarouge par transmission à cause de la faible épaisseur des films qui ne permettait pas, par transmission, d'obtenir des spectres utilisables.

Dans un premier temps, des courbes d'étalonnage ont été établies sur des films réalisés par évaporation de solvant sur des substrats de silicium. Dans un second temps, des spectres FT-IRRAS ont été enregistrés sur des films préparés par «*dip-coating*» et les résultats sont présentés dans la deuxième partie du chapitre.

1) Introduction

Par évaporation de solvant, si la solution est bien homogénéisée, la quantité de molécules que contiennent les films est connue de manière exacte. Par exemple, si une solution contenant une quantité égale de naphтол et d'acide naphтоïque pour une concentration équimolaire de petites molécules vis à vis de la pyridine est déposée sur un substrat de silicium, la même proportion de ces deux espèces se retrouve dans les films après évaporation de solvant.

Par contre, pour des films réalisés par «*dip-coating*», il est possible que la proportion de petites molécules retenues dans le film soit différente de ce qu'elle est en solution. La question se pose lorsqu'une seule petite molécule est en solution avec le copolymère mais, aussi, lorsque les deux petites molécules sont mélangées car il est possible que l'une ou l'autre des petites molécules se retrouve préférentiellement dans les films. La spectroscopie FT-IRRAS nous

aidera à répondre à ces questions. Afin de déterminer la quantité de chaque molécule dans les films, quatre bandes caractéristiques ont été sélectionnées pour le naphthol, l'acide naphthoïque et le copolymère. Les bandes choisies sont les suivantes : 1387 cm^{-1} pour le naphthol, 1495 cm^{-1} pour le copolymère et 1510 et 1700 cm^{-1} pour l'acide naphthoïque. Ces bandes ont été choisies à partir des spectres infrarouges réalisés sur des pastilles KBr pour ces trois composés. Ce sont des bandes qui n'apparaissent que pour un seul de ces trois polymères. Ces spectres sont donnés aux figures 20 et 21 de la section 2 du chapitre 3.

Deux polarisations du faisceau lumineux sont possibles par cette technique : l'orientation s (perpendiculaire, de l'allemand Senkrecht) et l'orientation p (de l'allemand Paralel) (fig. 36). L'angle avec lequel le faisceau lumineux touche l'échantillon peut également varier. Ainsi, en variant ces deux paramètres, il est possible de déterminer si les chaînes sont orientées. Dans notre cas, nous avons supposé que l'effet d'orientation des chaînes dans les films est faible et seuls des résultats pris avec une orientation p et un angle de 70° seront rapportés. Toutefois, des spectres des systèmes PS-P4VP/HN et PS-P4VP/NA pris à deux angles et à deux polarisations différentes. Ces résultats sont discutés dans la section 2.b de ce chapitre.

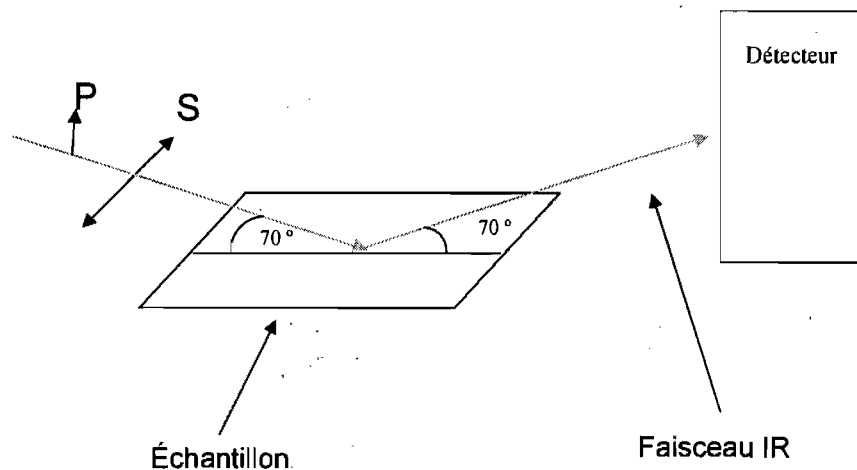


Fig. 36 : Schéma du parcours du faisceau lumineux et de l'orientation des deux polarisations s et p.

2) Courbes d'étalonnage

Les courbes d'étalonnage ont été obtenues à partir de films préparés par évaporation de solvant. Cinq solutions de THF ont été utilisées : une solution copolymère/naphtol, une solution copolymère/acide naphtoïque, et trois solutions de copolymère/naphtol/acide naphtoïque à différents taux HN/NA (25/75, 50/50, 75/25). Le copolymère utilisé est le PS-P4VP (71 900 – 30 300).

La figure 37 présente le spectre obtenu par évaporation de solvant sur un film de copolymère contenant 75 % d'acide naphtoïque et 25 % de naphtol. Sur ce spectre, il est possible de distinguer clairement les bandes qui servent de référence, c'est-à-dire la bande caractéristique du naphtol à 1387 cm^{-1} , celles du copolymère à 1417 , 1445 , 1495 et 1600 cm^{-1} et, enfin, celle de l'acide naphtoïque à 1700 cm^{-1} . Les quatre autres spectres ayant servis à l'étalonnage se trouvent en annexe II. Les traits noirs sous les pics indiquent la limite des aires, au niveau de la ligne de base, ayant servis aux calculs.

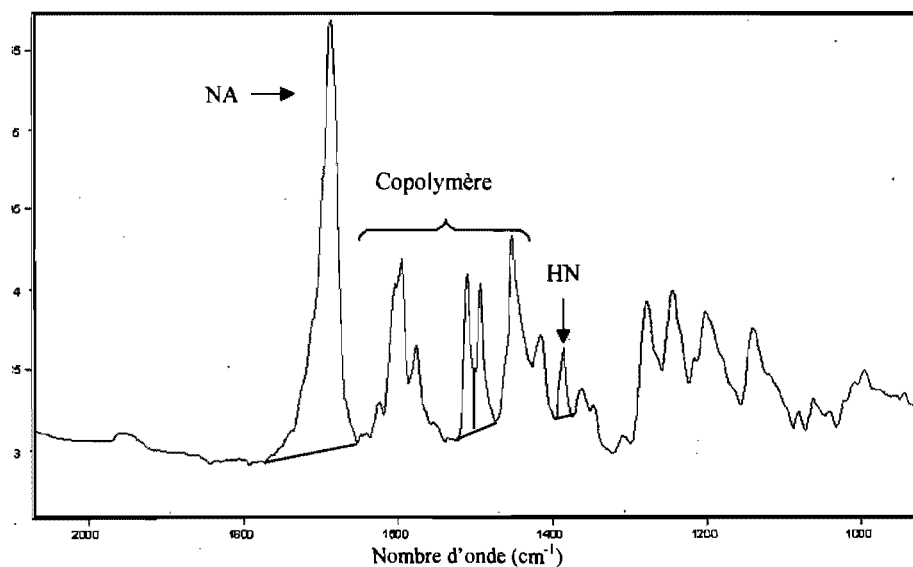


Fig. 37 : Spectre infrarouge réalisé par FT-IRRAS sur un film de PS-P4VP+ 0.25 HN+ 0.75 NA préparé par évaporation de solvant. Les bandes caractéristiques sont soulignées par une flèche rouge. Ce spectre a été obtenu pour une polarisation P et un angle de 70° . Copolymère utilisé : PS-P4BP (71 900 – 30 300)

Puisque le système contient trois composés, deux courbes d'étalonnage ont dû être réalisées, en calculant, deux par deux, le rapport des aires des trois pics caractéristiques. Les deux premiers graphiques permettent donc de déterminer la quantité de naphтол (fig. 38) ou d'acide naphтоïque (fig. 39) présent dans les films. Chacun des graphiques est suivi de l'équation accompagnant la courbe.

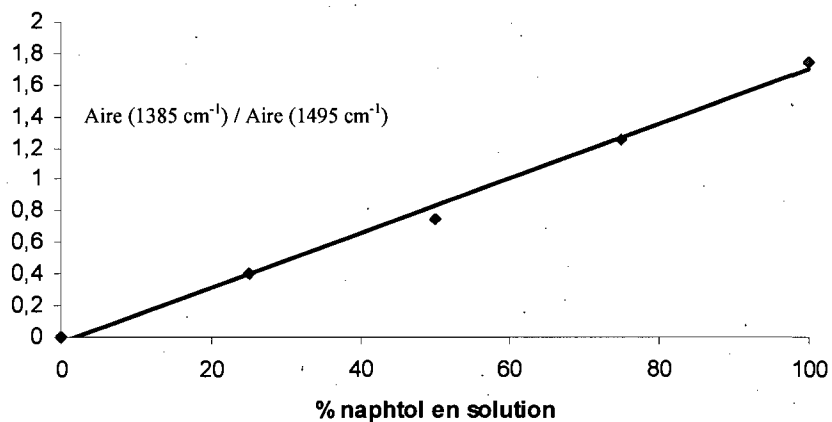


Fig. 38 : Courbe d'étalonnage permettant d'accéder au taux de naphтол dans les films de PS-P4VP/HN.

L'équation de la courbe est la suivante : $y = 0.0173x - 0.038$ (17)

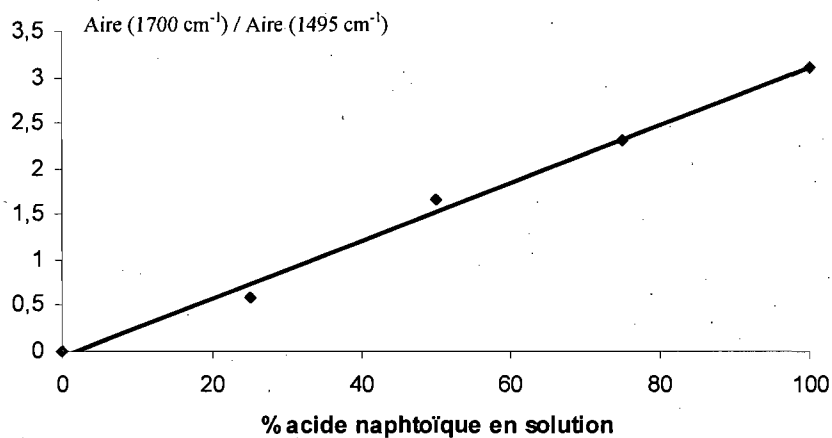


Fig. 39 : Courbe d'étalonnage permettant d'accéder au taux d'acide naphтоïque dans les films de PS-P4VP/NA.

L'équation de la courbe est la suivante : $y = 0.0317x - 0.056$ (18)

A partir de ces graphiques, nous pouvons déterminer la quantité de petites molécules présentes dans les films. Pour ce faire, il suffit, sur les structures obtenues par « dip-coating » de prendre le ratio entre les aires des bandes caractéristiques et de se référer aux courbes d'étalonnage. Dans un premier temps, l'étude a porté sur des films de copolymères associés à une seule des deux petites molécules.

3) Copolymère et petite molécule

a) Naphtol ou acide naphthoïque

Afin de démontrer la qualité des spectres obtenus par FT-IRRAS, une comparaison de spectres enregistrés de différentes manières a été réalisée. Les figures 40 et 41 présentent, chacune, deux spectres obtenus par FT-IRRAS pour les systèmes PS-P4VP/HN et PS-P4VP/NA à des rapports HN :VP et NA :VP de 1 :1 (orientation P et angle 70°) déposés sur silicium (un par évaporation de solvant et l'autre par «*dip-coating*») et deux spectres réalisés par transmission sur des films préparés par évaporation de solvant sur une pastille de KBr, un pour le copolymère seul et un pour la petite molécule seule. Les bandes caractéristiques apparaissent sur les spectres pris par FTIR-RAS, certes moins intenses, mais elles sont toutefois suffisamment nettes pour être utilisées.

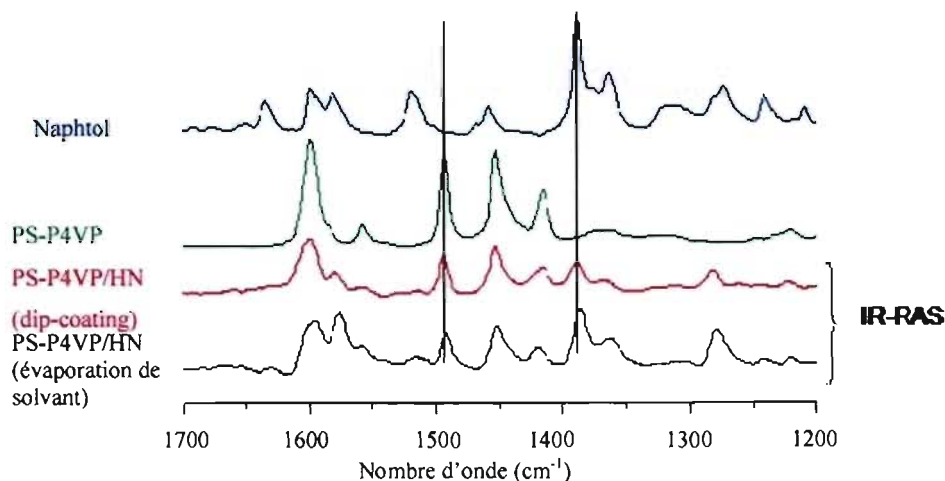


Fig. 40 : Comparaison de spectres obtenus par FT-IRRAS et par transmission sur des films préparés par évaporation de solvant et par « dip-coating ».

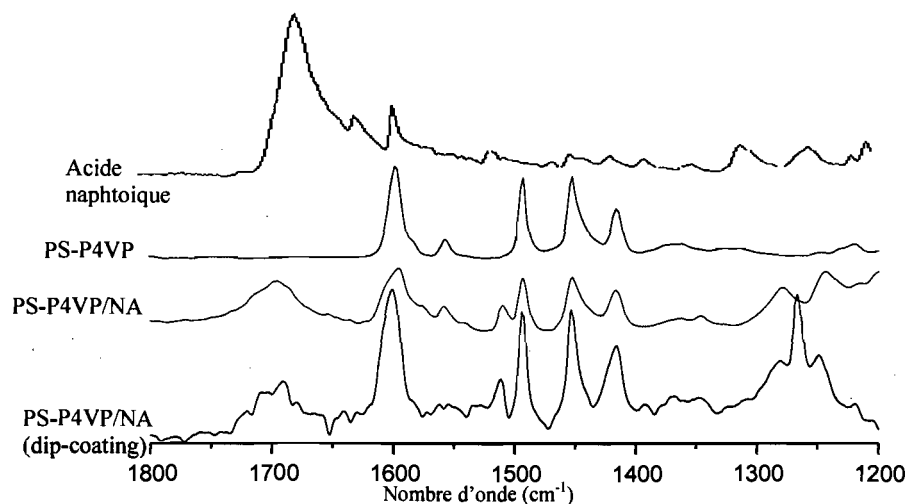


Fig. 41 : Comparaison de spectres obtenus par FT-IRRAS (en noir et en rouge) et par transmission (en bleu et en vert) sur des films préparés par évaporation de solvant et par « *dip-coating* » (en rouge).

Les bandes caractéristiques du naphthol à 1387 cm^{-1} et du copolymère à 1495 cm^{-1} sont indiquées à l'aide d'un trait sur les graphiques (fig. 40). Pour chaque méthode, les pics caractéristiques apparaissent aux mêmes longueurs d'onde. En prenant comme référence la courbe d'étalonnage adéquate (fig. 38), et en utilisant l'équation qui en découle, il apparaît que la quantité de naphthol calculée est de $42 \pm 3\%$.

Tout comme pour les spectres avec le naphthol, les bandes caractéristiques de l'acide naphthoïque et du copolymère sont bien présentes dans les différents cas. En se rapportant à la courbe d'étalonnage correspondante (fig. 39), il est possible de déterminer la quantité d'acide naphthoïque présente dans le film. Le résultat est de $40 \pm 2\%$. Cette valeur est, de plus, égale à celle observée pour le naphthol. Cela démontre que les deux petites molécules se déposent à concentration égale lorsque les conditions de « *dip-coating* » sont identiques. De plus, la quantité de petites molécules entraînées dans le film par « *dip-coating* » est un peu moins que la moitié de ce qui se trouve dans la solution.

b) Vérification de l'orientation

Une solution de copolymère, mélangé à du naphтол dans des proportions copolymère/naphтол de 1 :1, a été réalisée par «*dip-coating*» dans les conditions standard. Quatre spectres ont été réalisés à deux polarisations différentes et à deux angles différents, afin de déterminer le taux de naphтол présent dans le film. Le spectre pour le couple P_70 est présenté sur la figure 42, les autres se trouvent en annexe III. Sur ces quatre spectres, on peut très bien voir les pics caractéristiques du copolymère à 1417, 1445, 1495 et 1600 cm^{-1} (accolade) ainsi que la bande caractéristique du naphтол à 1387 cm^{-1} (flèche).

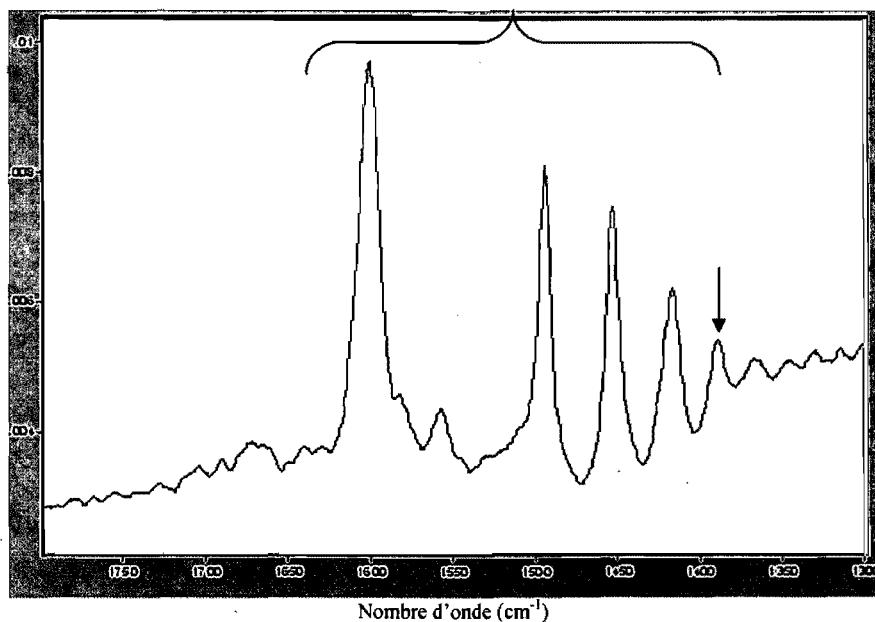


Fig. 42 : Spectres infrarouge réalisé par FT-IRRAS sur un film, fait par «*dip-coating*», de PS-P4VP/HN à une polarisation et un angle de P_70.

Les quatre spectres, pris à différentes conditions, ne présentent pas de différences majeures du point de vue de l'intensité relative entre la bande caractéristique du naphтол à 1387 cm^{-1} et celle choisie pour le copolymère à 1495 cm^{-1} comme cela est montré dans l'annexe IV.

La même série de manipulations a été menée pour une solution de copolymère et d'acide naphтоïque. Quatre spectres enregistrés à différents

couples polarisation-angle ont été réalisés sur un même échantillon. Les bandes caractéristiques du copolymère à 1417, 1445, 1495 et 1600 cm^{-1} , et celle de l'acide naphthoïque à 1700 cm^{-1} sont parfaitement visibles, comme on peut le voir sur la figure 43, présentant le spectre pris à une polarisation P et un angle de 70° ou sur les autres spectres présentés en annexe. Nous pouvons donc affirmer, suite à ces deux séries d'observations qu'il n'y a pas d'orientation préférentielle des chaînes à l'intérieur de nos films.

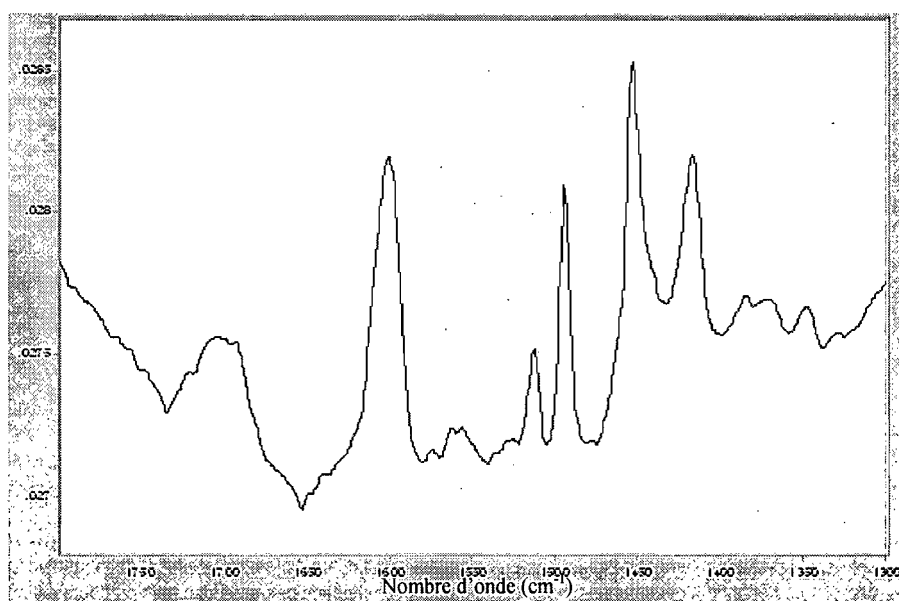


Fig. 43 : Spectres infrarouge réalisé par FT-IRRAS sur un film, préparé par « dip-coating », de PS-P4VP/NA à une polarisation et un angle de P_70.

c) Mélanges de naphthol et d'acide naphthoïque

Une série d'expériences a également été menée sur des films où le naphthol et l'acide naphthoïque étaient simultanément présents. Trois proportions différentes ont été testées, l'une avec 75 % d'acide naphthoïque et 25 % de naphthol liées à une molécule de pyridine, une autre avec 50 % de chacune et, enfin, une troisième avec 25 % d'acide naphthoïque et 75 % de naphthol. Le spectre FTIR-RAS obtenu d'un film de PS4VP avec des petites molécules (PM) à un rapport PM : VP de 1 : 1, l'acide naphthoïque étant 75 % des PM, est

présenté à la figure 42. Sur ce graphique, les trois bandes caractéristiques des différents composants sont soulignées à l'aide d'une flèche rouge.

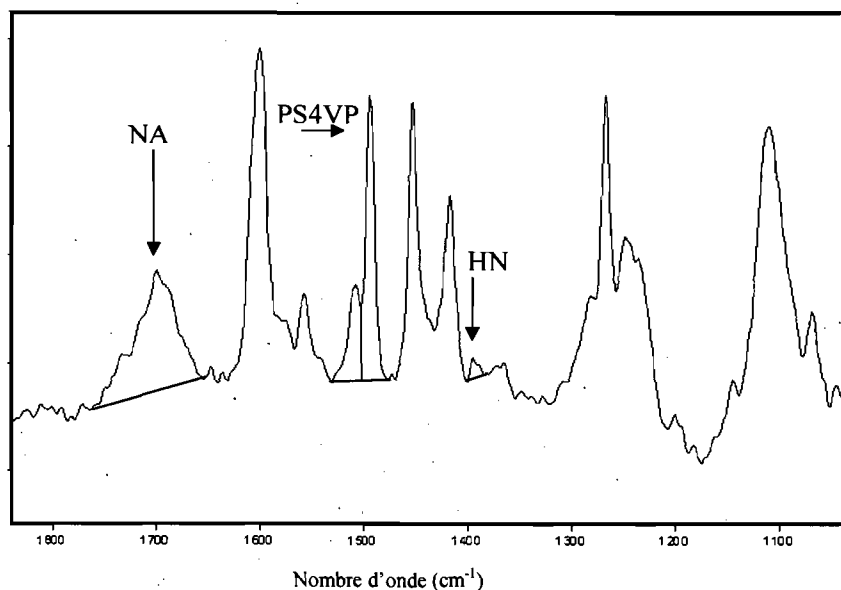


Fig. 44 : Spectre infrarouge réalisé par FT-IRRAS sur un film fait par «dip-coating» de PS-P4VP contenant, en solution, 25 % de naphтол et 75 % d'acide naphтоïque. Les flèches rouges désignent les pics caractéristiques des trois composants.

Les calculs ont été faits selon la méthode décrite précédemment. Les résultats, en termes de proportions de petites molécules dans le film, sont présentés au tableau 8.

Tableau 8 : Ratio naphтол – acide naphтоïque présent dans le film tel que calculé par spectroscopie infrarouge.

% naphтол / % acide naphтоïque en solution	% naphтол	% acide naphтоïque	% de petites molécules
25 / 75	21 ± 4	79 ± 4	35
50 / 50	51 ± 3	49 ± 3	45
75 / 25	77 ± 4	23 ± 4	46

Ce tableau démontre que les deux petites molécules se déposent autant l'une que l'autre, et que les proportions présentes en solution se retrouvent au sein du film contrairement à ce qui avait été supposé dans la section III.3. Par exemple, pour la solution avec 50 % de chacune, les proportions obtenues dans le film sont de 51 et 49 %.

Ces résultats ne permettent toutefois pas d'expliquer les morphologies obtenues lorsque les deux molécules sont mélangées. En effet, pour la solution contenant 75 % d'acide naphthoïque, seules des structures verticales ont été obtenues alors que, pour la vitesse de dépôt choisie, l'acide naphthoïque donne préférentiellement des structures horizontales (cf. chap. 3.3). Le naphthol ne se dépose donc pas préférentiellement à l'acide naphthoïque car, suivant ce résultat (première ligne du tableau 8) l'acide naphthoïque est présent à 79 % dans le film réalisé par «*dip-coating*» au lieu des 75 %. Enfin, la dernière conclusion à tirer de cette série d'expériences est la confirmation qu'un dépôt de petites molécules a lieu avec un taux proche de celui vu pour les petites molécules seules. En effet, une valeur autour de 40 % a également été trouvée pour ces différents systèmes, 35, 45 et 46 % ont été déterminées.

d) Autres proportions et autres vitesses

Afin de vérifier l'influence de la vitesse de retrait (lors du «*dip-coating*») et du taux de molécules en solution sur les films, des expériences infrarouge ont également été menées sur plusieurs films, préparés à partir de solutions présentant différentes proportions de naphthol ou d'acide naphthoïque.

Le tableau 9 montre les résultats obtenus. Le taux de petite molécule dans le film augmente avec leur concentration en solution, que ce soit pour le naphthol ou l'acide naphthoïque bien que la quantité complexée semble vouloir plafonner dans des proportions de 3:1 ou 4:1. De plus, le tableau montre que ce pourcentage reste le même pour l'une et l'autre de ces molécules, l'écart entre les deux ne dépassant pas 5 %. Ces résultats peuvent être reliés aux images AFM montrées au chapitre précédent, notamment pour l'acide naphthoïque. En effet, on peut voir à la figure 27 du chapitre 3 que le taux d'acide naphthoïque joue directement sur les structures obtenues. Un faible écart (quelques pourcents), comme c'est le cas entre les proportions 2:1 et 3:1, donne des résultats différents en terme de morphologies (fig. 27.b et 27.c). Les

morphologies obtenues sur ces photos diffèrent totalement l'une de l'autre alors que l'écart dans la proportion d'acide naphthoïque présent n'est que de 8 %.

Tableau 9 : Proportions de PM dans le film pour différents rapports PM-VP en solution.
Copolymère utilisé : PS-P4VP (78 900 – 30 300)

(PM : VP) molécule	1:1	2:1	3:1	4:1
naphthol	45 %	63 %	66 %	71 %
acide naphthoïque	40 %	60 %	68 %	76 %

Tous les résultats présentés jusqu'ici dans ce chapitre ont été réalisés sur des films dont la vitesse de remontée du substrat au cours du «*dip-coating*» était de 2 mm/min. Des essais ont été menés avec des vitesses de remontée plus rapides afin de mieux comprendre l'influence de ce paramètre. Toutefois, la trop faible épaisseur des films obtenus n'a pas permis d'obtenir des spectres suffisamment intenses pour être utilisables, et donc ils ne sont pas répertoriés ici.

4) Conclusion

Ce chapitre permet de tirer quelques conclusions intéressantes. Tout d'abord, le taux de petites molécules présents dans le film a pu être déterminé pour le naphthol et l'acide naphthoïque. Ces deux produits sont présents dans les films autour de 40 %, par rapport à la quantité de pyridine présente, lorsqu'ils sont à un taux équimolaire en solution et à une vitesse de remontée en «*dip-coating*» de 2 mm/min. Cette proportion dans le film augmente légèrement lorsque la concentration de la petite molécule en solution augmente pour plafonner à une valeur de 75 % lorsque la quantité de petites molécules augmente en solution. De plus, il a été possible de relier les résultats obtenus pour plusieurs proportions d'acide naphthoïque aux images AFM montrées au chapitre trois et ainsi souligner qu'un simple ajout de cette molécule permet des changements radicaux de structure. Enfin, il ne semble qu'aucune de ces deux molécules ne se dépose préférentiellement lorsqu'elles sont mélangées en

solution contrairement à l'hypothèse énoncée à la section III.3. L'influence sur les morphologies ne provient donc pas d'une liaison préférentielle entre la pyridine et le naphтол comme cela avait été évoqué dans cette section.

Toutefois, la faible épaisseur des films obtenus avec une vitesse de remontée plus rapide que la vitesse standard n'a pas permis d'obtenir des spectres suffisamment intenses pour être utilisables. Une possible solution consisterait à faire des mesures par spectroscopie infrarouge en ATR (Attenuated Total Reflection). Une autre limite entraînant possiblement quelques complications, provient de l'étalonnage qui a été mené sur des solutions contenant les deux petites molécules. En effet, certains pics peuvent être légèrement influencés par la présence de la deuxième molécule. Un étalonnage avec des solutions contenant une seule molécule pourrait limiter ce problème. Enfin, de par la faible épaisseur des films, les bandes caractéristiques utilisées peuvent être également légèrement influencées par la vapeur d'eau. Cette eau pourrait soit provenir de la purge au sein du spectromètre, mais une autre possibilité serait que des molécules d'eau soient captées par le solvant (THF) au moment du «*dip-coating*» et que celles-ci soient très difficilement retirables, même si les films sont séchés toute une nuit sous vide.

Chapitre V

Diffusion de la lumière

Suite aux résultats de la partie III.8 concernant les morphologies obtenues dans différents solvants, des tests de diffusion de lumière ont été réalisés afin de connaître les interactions solvant - polymère et vérifier leur influence sur la morphologie. En effet, nous avons déjà montré au chapitre III que, pour un même système copolymère – petite molécule, plusieurs morphologies peuvent être obtenues en changeant simplement le solvant. L'association homopolymère (PS ou P4VP) - petite molécule (naphtol ou acide naphtoïque) a ainsi été comparée dans trois solvants : THF, chloroforme et dioxane. Pour ce faire, le second coefficient du viriel (A_2) sera déterminé. Ce coefficient est relié au paramètre d'interaction de Flory-huggins par la relation suivante :

$$A_2 = (v^2 / V) (0.5 - \chi) \quad (17)$$

Avec V , le volume molaire, v le volume massique du polymère et χ , le paramètre d'interaction de Flory-Huggins.

Ce coefficient décrit la force de l'interaction entre un polymère et un solvant. S'il est positif, les interactions polymère - solvant sont plus fortes que les interactions polymère - polymère et, par conséquent, le polymère sera dissous dans le solvant. Si ce coefficient est négatif, les interactions polymère - polymère sont plus fortes que les interactions polymère - solvant et, donc, le polymère ne sera pas dissout, ou alors très difficilement. Dans le cas particulier où ce coefficient est nul, et donc où la solution se comporte comme une solution idéale, les facteurs entropiques et enthalpiques sont à l'équilibre et le solvant est alors appelé solvant thêta à la température considérée³⁹.

1) Polymère – solvant

La première étape consiste à déterminer les interactions existant entre les homopolymères PS ou P4VP et les différents solvants (THF, chloroforme et

dioxane). Les diagrammes de Zimm obtenus permettent de calculer le second coefficient du viriel pour chaque couple polymère – solvant. La figure 45 donne le diagramme de Zimm du polystyrène dans le THF. L'ordonnée à l'origine commune donne $1/M_w$. La pente de l'extrapolation à $c = 0$ est reliée à R_g et la pente de l'extrapolation à $\theta = 0$ est reliée à A_2 (cf. Eq. 12).

Le tableau 10 résume les résultats obtenus. Tout d'abord, il faut noter que seul le chloroforme a réussi à dissoudre complètement le P4VP ; dans le THF et dans le dioxane, cela s'est révélé impossible, malgré le chauffage prolongé et/ou une agitation de plus ou moins longue durée.

On peut d'abord constater que tous les A_2 obtenus sont positifs. Nous pouvons donc conclure que les trois solvants sont de bons solvants pour le polystyrène, alors que seul le chloroforme l'est pour le P4VP. De plus, nous avons constaté, de manière visuelle, que le P4VP dans le chloroforme se dissout plus rapidement que le PS dans chacun des trois autres solvants. Cela se traduit d'ailleurs par un second coefficient du viriel du P4VP dans le chloroforme qui est six fois plus grand que ceux du PS dans les trois solvants.

Le tableau montre également que le rayon de giration du P4VP est plus petit que celui du PS, quelque soit le solvant. En effet, le rayon de giration de la P4VP est de 8 nm, contre 12 ou 13 nm pour le PS, gardons ce résultat à l'esprit pour la suite de ce chapitre.

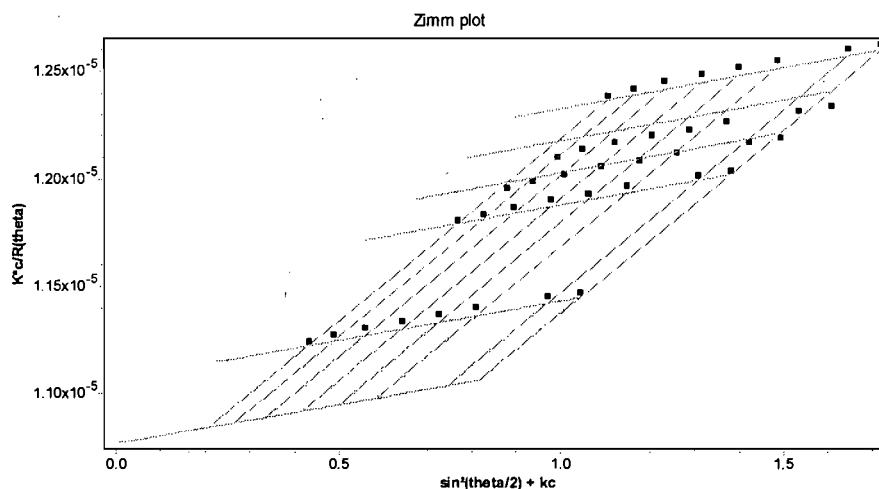


Fig. 45 : Diagramme de Zimm pour le polystyrène dans le THF. Les concentrations des solutions sont : 0.3, 0.9, 1.05, 1.2 et 1.5 mg/mL. Les angles de détection donnés ici sont : 47, 54, 62, 71, 80, 90, 118, et 128 °.

Tableau 10 : Second coefficient du viriel (A_2), incrément de l'indice de réfraction (dn/dc) et rayon de giration (R_g) des couples polymère - petite molécule – solvant.

Copolymère	Solvant	$10^4 A_2$ (mol mL/g ²)	$10^{-3} M_w$	valeur dn/dc (mL / g)	Rayon giration (nm)
PS	Dioxane	3.77 ± 0.09	64	0.165	11.5 ± 0.5
PS + HN	Dioxane	6.49 ± 0.09	68	0.177	9.8 ± 0.4
PS + NA	Dioxane	5.80 ± 0.12	71	0.164	8.8 ± 0.7
PS	THF	6.28 ± 0.06	62	0.184	12.5 ± 1.0
PS + HN	THF	5.94 ± 0.11	71	0.210	9.2 ± 0.7
PS + NA	THF	5.78 ± 0.15	70	0.205	9.1 ± 0.8
PS	CHCl ₃	6.26 ± 0.24	61	0.153	12.6 ± 0.8
PS + HN	CHCl ₃	8.97 ± 0.20	69	0.177	10.1 ± 1.0
PS + NA	CHCl ₃	9.49 ± 0.19	70	0.165	11.2 ± 0.9
P4VP	CHCl ₃	27.83 ± 0.80	63	0.130	8.0 ± 0.3
P4VP + HN	CHCl ₃	-9.12 ± 0.20	86	0.178	12.1 ± 1.1
P4VP + NA	CHCl ₃	-13.30 ± 0.21	100	0.185	15.3 ± 0.6

La deuxième étape de cette expérience consiste à dissoudre une des deux petites molécules (naphtol ou acide naphtoïque) avec un des polymères dans un des solvants avec une proportion de 1:1. Le tableau 10 présente également ces résultats. Dans ce tableau, deux résultats sont frappants.

Le premier est le rayon de giration. En effet, on constate que la pelote constituée par le P4VP et les petites molécules a un rayon de giration plus grand que la pelote de P4VP seul (passant de 8 à 12 ou 15 nm). On remarque ainsi que l'acide naphtoïque a tendance à gonfler la pelote de P4VP un peu plus que le naphtol (15 nm contre 12 pour le naphtol). Or dans le cas du PS, c'est le phénomène inverse qui se passe. En effet le rayon de giration du PS associé au naphtol ou à l'acide naphtoïque est plus petit que le PS tout seul, quelque soit le solvant utilisé (passant de 12 nm en moyenne à des valeurs proches de 10 nm).

Le PS a tendance à se rétracter sur lui-même en présence des ces petites molécules. Cela démontre bien que les petites molécules ne s'associent seulement qu'avec la pyridine.

L'autre point important concerne le second coefficient du viriel du P4VP lorsqu'on lui associe une petite molécule dans le chloroforme. En effet, A_2 devient négatif, signifiant que les interactions avec le solvant sont moins bonnes que dans le cas du P4VP ou du PS avec les mêmes petites molécules dans le chloroforme.

Enfin, il faut noter que, comme dans la partie précédente pour le P4VP tout seul, il n'a pas été possible de dissoudre le P4VP associé au naphтол ou à l'acide naphтоïque, ni dans le THF, ni dans le dioxane.

La figure 46 montre le diagramme de Zimm du P4VP associé à l'acide naphтоïque. Par rapport au diagramme de la figure 45, il y a un changement de pente des droites donnant un second coefficient du viriel négatif.

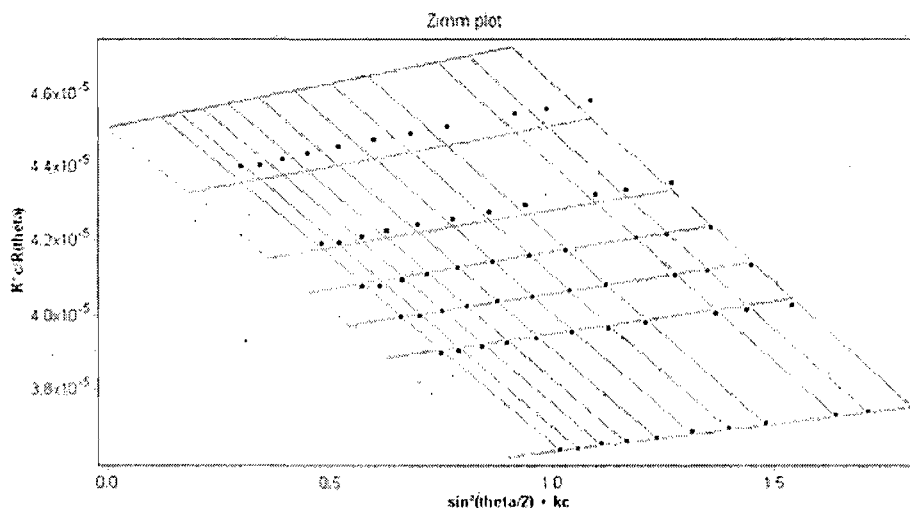


Fig. 46 : Diagramme de Zimm pour le P4VP + NA dans le chloroforme. Les concentrations des solutions sont : 0.15, 0.45, 0.6, 0.75, 0.9 et 1.5 mg/mL. Les angles de détection donnés ici sont : 47, 54, 62, 71, 80, 90, 100, 118, 128 et 145 °.

Afin de mieux comprendre ce changement de signe du second coefficient du viriel, d'autres expériences ont été réalisées dans le même solvant, mais avec des taux de naphтол ou d'acide naphтоïque variant de 20 à 80 % afin de vérifier l'évolution de ce paramètre. Les résultats sont résumés dans le tableau 11.

Dans ce tableau, le second coefficient de viriel est négatif dès les plus faibles quantités de petites molécules ajoutées (20%), que ce soit pour le naphthol ou pour l'acide naphthoïque. La valeur du A_2 augmente, en valeur absolue, en même temps que la proportion de petites molécules (fig. 47). L'ajout de la petite molécule change donc radicalement l'affinité du bloc de P4VP avec le chloroforme. Toutefois, il faut noter que les deux petites molécules agissent de la même manière avec le P4VP. En effet, les valeurs du second coefficient du viriel sont sensiblement équivalentes. Les diagrammes de Zimm relatifs à ces valeurs sont présentés en annexe V.

Tableau 11 : Second coefficient du viriel (A_2), incrément de l'indice de réfraction (dn/dc), rayon de giration (R_g) et masse molaire en poids (M_w) des différents couples P4VP - petite molécule - solvant.

Polymère	$10^4 A_2$ (mol mL/g ²)	valeur dn/dc (mL / g)	Rayon giration (nm)	$10^{-3} M_w$
P4VP	27.83 ± 0.80	0.13	8.0 ± 0.3	63
P4VP+ 0,2 HN	$- 0.30 \pm 0.05$	0,167	11.3 ± 0.5	66
P4VP+ 0,4 HN	$- 4.17 \pm 0,15$	0,157	$10,7 \pm 0,7$	75
P4VP+ 0,6 HN	$- 6.58 \pm 0.68$	0,173	12.1 ± 1.1	75
P4VP+ 0,8 HN	$- 12.71 \pm 0.02$	0,176	12.4 ± 0.7	80
P4VP + HN	$- 9.12 \pm 0.20$	0.178	12.1 ± 1.1	86
P4VP	27.83 ± 0.80	0.13	8.0 ± 0.3	63
P4VP+ 0,2 NA	$- 4.24 \pm 0.29$	0,155	12.8 ± 1.0	72
P4VP+ 0,4 NA	$- 13.05 \pm 0.03$	0,160	13.1 ± 1.1	80
P4VP+ 0,6 NA	$- 11.59 \pm 0.04$	0,166	12.8 ± 1.4	85
P4VP + NA	$- 13.30 \pm 0.21$	0.185	15.3 ± 0.6	100

En ce qui concerne le rayon de giration, son augmentation est sensible également dès l'ajout d'une faible quantité de petites molécules. Ce rayon qui était de 8 nm pour le P4VP seul dans le chloroforme augmente dès que l'on ajoute un peu de petites molécules pour passer à une valeur de 12 nm. Une fois

encore, l'acide naphthoïque affecte le rayon de giration d'une manière plus importante que le naphthol.

Le second coefficient du viriel de la P4VP diminue après l'ajout d'une des deux petites molécules, puis, cette valeur se stabilise en même temps que le rapport de ces petites molécules augmente. La figure 47 illustre cela.

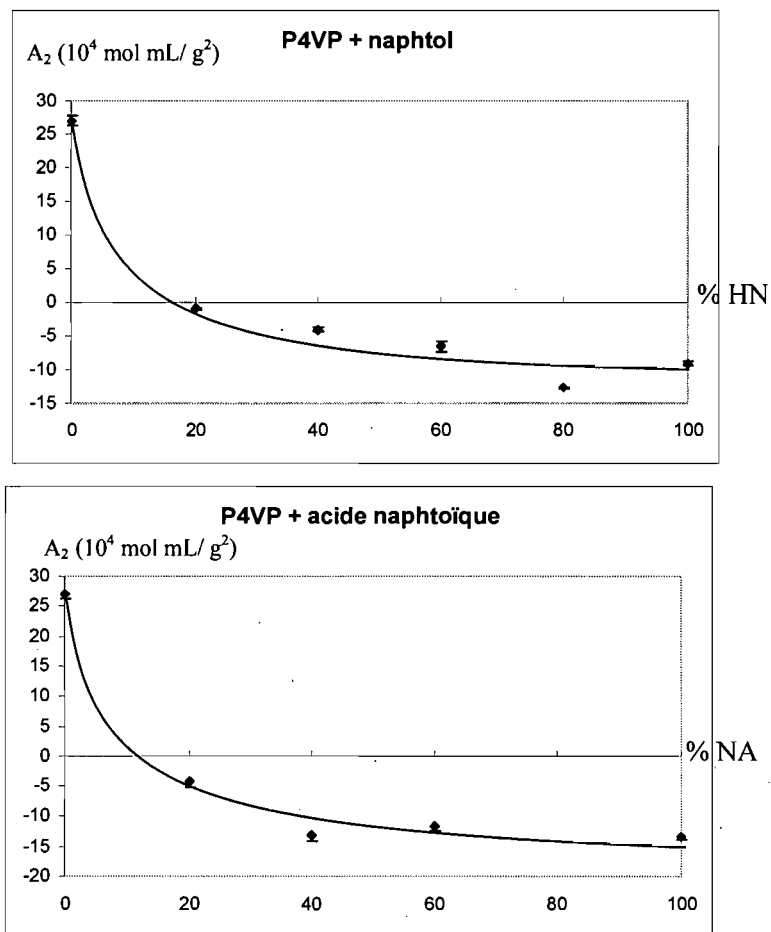


Fig. 47 : Graphique du second coefficient du viriel en fonction du pourcentage de petites molécules en solution.

2) Copolymère – solvant.

La dernière partie de ce chapitre consiste à l'analyse par diffusion de lumière du copolymère PS-P4VP dans les trois solvants utilisés précédemment,

c'est-à-dire le chloroforme, le THF et le dioxane. Le copolymère a été analysé avec et sans petite molécule.

Avant d'entamer l'analyse proprement dite, il est bon de noter que les analyses dans le THF n'ont pu donner de résultats utilisables que ce soit avec ou sans petite molécule. En effet, malgré toutes les précautions prises en matière de propreté, qui avaient donné de bons résultats précédemment, il n'a pas été possible d'obtenir des diagrammes de Zimm suffisamment bons. En effet, le copolymère dans ce solvant diffusant trop, les détecteurs étaient saturés.

Les figures 48 et 49 montrent les diagrammes de Zimm du copolymère avec ou sans petite molécule (le naphtol, sur la figure 49) avec le chloroforme comme solvant. Ces deux figures ne présentent pas de différences majeures l'une avec l'autre. La petite molécule ne semble donc pas avoir d'influence significative sur le copolymère, comme elle en avait sur le P4VP tel que montré à la section précédente, et tel qu'indiqué au tableau 12 avec des valeurs de rayon de giration proches dans les deux cas de, respectivement 20 et 19 nm, et des valeurs d' A_2 également semblables autour de $6.3 \pm 0.13 \cdot 10^{-4} \text{ mol mL/g}^2$.

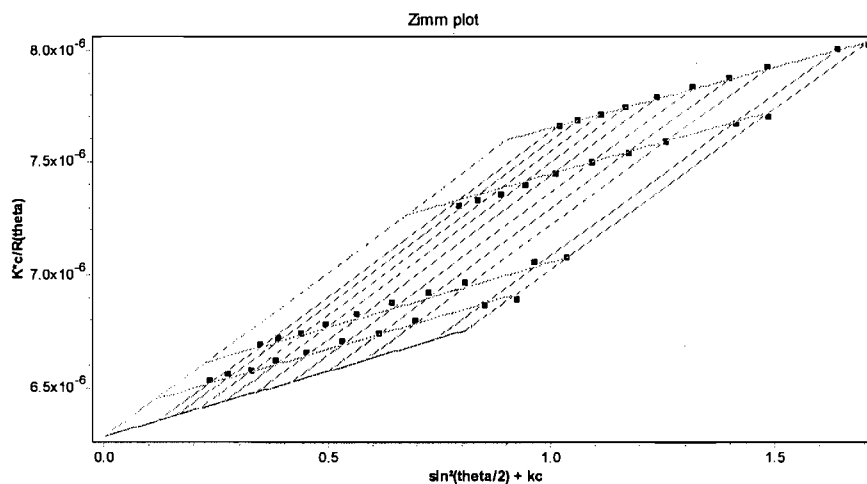


Fig. 48 : Diagramme de Zimm pour le copolymère PS-P4VP dans le chloroforme. Copolymère utilisé : PS-P4VP (78 900 – 30 300). Les concentrations des solutions sont : 0.15, 0.3, 1.05 et 1.5 mg/mL. Les angles de détection donnés ici sont : 41, 47, 54, 62, 71, 80, 90, 128, et 137 °.

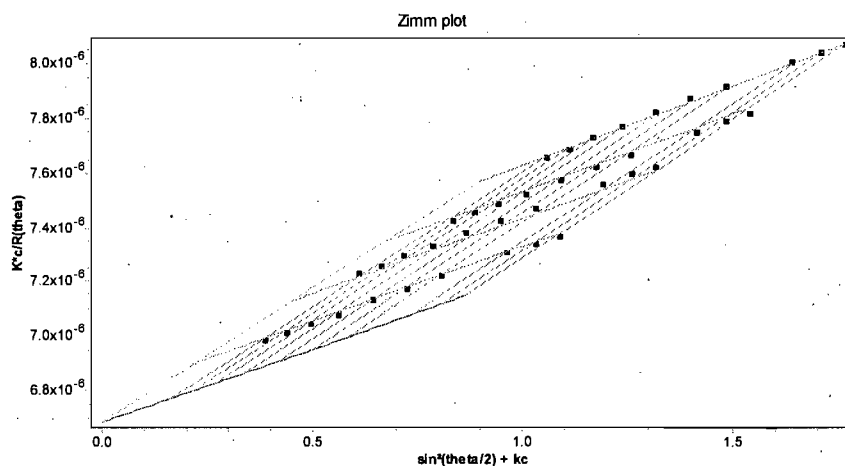


Fig. 49 : Diagramme de Zimm pour le copolymère PS-P4VP et le naphthol dans le chloroforme. Copolymère utilisé : PS-P4VP (78 900 - 30 300). Les concentrations des solutions sont : 0.3, 0.6, 0.9, et 1.5 mg/mL. Les angles de détection donnés ici sont : 47, 54, 62, 71, 80, 90, 100, 118, 128 et 137 °.

Le tableau 12 résume les résultats obtenus. Tout d'abord, on constate que les valeurs sont égales, à l'erreur d'expérience près, à celles trouvées pour le polystyrène dans la première partie de ce chapitre dans les deux mêmes solvants. Par contre, cela n'est pas du tout semblable aux valeurs trouvées pour le P4VP dans le chloroforme. En effet, les valeurs du A_2 pour le polystyrène sont respectivement de $(6.26 \pm 0.24) 10^{-4} \text{ mol mL/g}^2$ et de $(3.77 \pm 0.09) 10^{-4} \text{ mol mL/g}^2$ dans le chloroforme et dans le dioxane. Le fait que le bloc polystyrène du copolymère ait une masse plus importante (70% du total) que le P4VP joue incontestablement dans ce phénomène, mais il n'explique pas tout. Ensuite, on constate que l'ajout de petites molécules ne change pas le signe du second coefficient du viriel, comme cela a été vu dans la section précédente pour les homopolymères.

Tableau 12 : Second coefficient du viriel (A_2), incrément de l'indice de réfraction (dn/dc) et rayon de giration (R_g) des couples P4VP - petite molécule – solvant.

Copolymère	Solvant	$10^4 A_2$ (mol mL/g ²)	valeur dn/dc (mL / g)	Rayon giration (nm)
PS	CHCl ₃	6.26 ± 0.24	0.153	12.6 ± 0.8
PS-P4VP	CHCl ₃	6.43 ± 0.13	0.186	20,3 ± 0.5
PS-P4VP + HN	CHCl ₃	6.29 ± 0.19	0.195	18.7 ± 0.6
PS-P4VP + NA	CHCl ₃	6.03 ± 0.14	0.193	19.5 ± 0.8
PS	dioxane	3.77 ± 0.09	0.165	11.5 ± 0.5
PS-P4VP	dioxane	3.19 ± 0.09	0.204	17.9 ± 0.8
PS-P4VP + HN	dioxane	4.05 ± 0.17	0.210	17.1 ± 0.5
PS-P4VP + HN	dioxane	3.88 ± 0.18	0.212	17.5 ± 0.7

L'autre observation importante qui peut être relevée dans ce tableau est le rayon de giration du système dans le chloroforme. En effet, celui-ci était de 8 nm pour le P4VP seul dans ce solvant et de 13 nm pour le PS. Or le rayon de giration du copolymère est de 20 nm, alors qu'en utilisant les équations 15 et 16 dans la partie expérimentale, la valeur attendue est de 19 nm. De fait, les mêmes calculs peuvent être effectués pour le copolymère associé aux petites molécules, toujours dans le chloroforme. Les valeurs attendues pour le copolymère associé au naphthol et à l'acide naphthoïque sont respectivement de 18 et 21 nm, ce qui est proche des valeurs de 18 et 19 nm obtenus expérimentalement. Malheureusement, ce calcul ne peut être fait dans le dioxane, car le P4VP n'a pas pu être dissous dans ce solvant.

De plus, on remarque aussi une diminution du rayon de giration du copolymère lorsque les petites molécules sont présentes en solution. Cela peut être dû à la rétraction du bloc polystyrène qui est plus importante que l'expansion du bloc P4VP. Ces effets de rétraction et d'expansion pour le PS et le P4VP ont été mis en évidence dans la partie précédente. En effet, le polystyrène représente 72 % du copolymère, et donc la partie qui se rétracte est plus importante que la partie qui subit une expansion.

3) Conclusion

La diffusion de la lumière a permis de vérifier l'influence du naphтол et de l'acide naphтоïque sur les deux blocs pris séparément. En effet, le rayon de giration de la P4VP augmente de 8 à 12 ou 15 nm lorsque celle-ci est associée respectivement au naphтол ou à l'acide naphтоïque alors que, pour le PS, c'est tout le contraire qui se passe, le rayon de giration passant de 12 à 9 nm. Cela montre donc que la petite molécule s'associe bien avec la pyridine, même en solution. Toujours en ce qui concerne le rayon de giration, celui du copolymère dans le chloroforme est bien conforme au résultat attendu. En effet, l'équation 14 de la partie expérimentale prédisait un rayon de giration de 19 nm pour le copolymère, et la valeur trouvée expérimentalement est de 20 nm.

Un changement de signe du second coefficient du viriel a été observé entre le P4VP seul dans le chloroforme et son association avec l'une ou l'autre des deux petites molécules. De positif, celui-ci devient négatif, montrant une nette diminution des interactions entre le solvant et la pyridine lorsque celle-ci est associée à une petite molécule.

Malheureusement, bien que cette technique d'analyse nous ait donné de précieux renseignements, les informations obtenues ne permettent toutefois pas d'expliquer les morphologies réalisées à partir de différents solvants. En effet, il a été montré au chapitre III que, dans le chloroforme et dans le dioxane, le copolymère associé aux petites molécules donne des morphologies différentes que ce soit le naphтол qui soit utilisé ou l'acide naphтоïque.

La figure 50 rappelle les morphologies obtenues. Dans le dioxane, le copolymère associé à l'acide naphтоïque entraîne la formation d'une structure verticale (fig. 50.a)), alors que l'association avec le naphтол ne montre aucune morphologie particulière dans ce solvant. Au contraire, l'association avec le naphтол donne une structure horizontale dans le chloroforme (fig. 50.b)), alors que dans ce solvant, c'est l'association avec l'acide naphтоïque qui ne présente pas de morphologie.

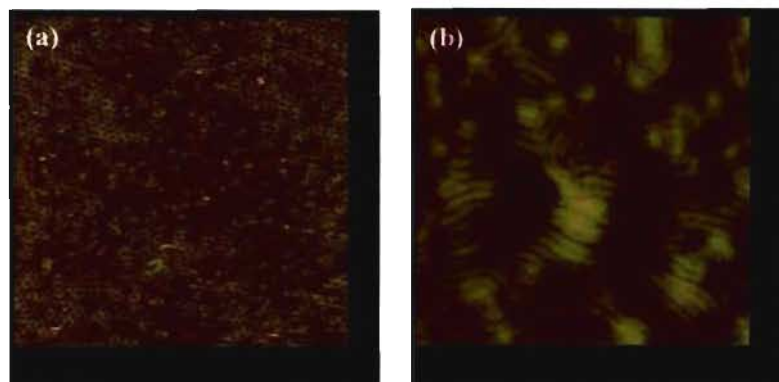


Fig. 50 : Image AFM de a) PS-P4VP/HA dans le dioxane (copolymère: PS-P4VP (72 900 – 30 200)). b) PS-P4VP/HN dans le chloroforme (copolymère: PS-P4VP (78 900 – 30 300)).

Chapitre VI

Conclusion

Le but de ce travail a été d'étudier les systèmes formés par l'association d'un copolymère, le poly(styrène)-poly(4-vinyl-pyridine) (PS-P4VP), et de deux petites molécules, le naphthol (HN) et l'acide naphthoïque (NA), permettant d'obtenir plusieurs types de morphologies. Ces deux petites molécules diffèrent seulement par la fonction faisant le pont hydrogène avec la pyridine, un alcool pour le naphthol et un acide carboxylique pour l'acide naphthoïque.

Ces deux systèmes ont donné des résultats différents l'un de l'autre. Dans un même solvant, le THF, le PS-P4VP associé au naphthol a donné des structures cylindriques verticales ayant un arrangement quasi-hexagonal, quelque soient les conditions du « *dip-coating* ». Le second système, quant à lui, a alterné les cylindres verticaux et les nanostries, dépendamment des conditions utilisées. La vitesse de retrait du « *dip-coating* » joue sur l'orientation. En effet, pour des vitesses lentes, des nodules sont observés alors que, pour des vitesses plus rapides, des nanostries sont obtenues. La limite de vitesse entre ces deux morphologies dépend de la masse molaire du copolymère et des fractions massiques des deux blocs. Dans le chloroforme, le système PS-P4VP/HN a donné uniquement des nanostries. Le système PS-P4VP/NA a, quant à lui, donné des pores lorsque le dioxane est utilisé comme solvant. Les analyses présentées dans ce mémoire permettent de mieux comprendre ces comportements.

Dans le THF, quelque soient les conditions, le système avec le naphthol donne uniquement des structures cylindriques verticales. Ceci est en accord avec les résultats de Laforgue et coll.²² qui observaient les mêmes morphologies avec la dihydroxynaphtalène (DHN) à la place du naphthol, molécule ayant deux groupements alcool au lieu d'un pour le naphthol. Or, vu la proportion du bloc

pyridine-naphtol dans le copolymère en solution, soit 51%, des nanostructures auraient dû être obtenues, si l'on fait l'hypothèse que la même proportion de naphtol se retrouve dans le film, comme on peut le voir sur la figure 51. En effet, sur ce diagramme de phases, le trait bleu indique les morphologies prévues par la théorie, en masse, sans ajout de petites molécules et le trait rouge les morphologies obtenues avec 100 % de groupements pyridine occupés. Comme indiqué, si toutes les pyridines étaient complexées, seules des lamelles seraient obtenues.

Un premier élément de réponse nous est donné par la spectroscopie infrarouge. En effet, nous avons déterminé que tous les groupements pyridine ne sont pas complexés par le naphtol lorsque les films sont préparés. En réalité, le pourcentage de groupements pyridine occupé n'est que de 40 %. Dans le cas de l'acide naphtoïque, une fois encore, la spectroscopie infrarouge donne un taux de groupements pyridine complexés de 40 %. Des structures cylindriques sont également obtenues, mais qui sont parfois verticales, parfois horizontales. Ces résultats ont été obtenus en faisant une analyse quantitative des spectres à partir des bandes caractéristiques des trois composés. Des lamelles auraient dû être observées en majorité, ce qui n'est pas du tout le cas, comme indiqué par le trait vert sur la figure 51. Cette valeur de 40 % possède, toutefois, une certaine incertitude due à la difficulté de bien analyser des spectres obtenus sur des films ultraminces (entre 10 et 20 nm d'épaisseur). De plus, les trois bandes caractéristiques se trouvent dans la zone d'absorbance de la vapeur d'eau, ce qui rend l'expérience plus difficile.

Théoriquement, si 100 % des groupements pyridines étaient occupés, seules des lamelles devraient être observées, comme indiqué par le trait rouge sur la figure 51 représentant une fraction massique pour le bloc P4VP/HN de 51%. Or, avec seulement 40 % de groupements complexés, la fraction massique du bloc est de 35 %. Toutefois, même dans ces conditions, et suivant la théorie, des lamelles devraient une fois encore être observées, et ce n'est toujours pas le cas. Cela s'explique par l'affinité préférentielle du polystyrène avec le THF comparativement à celle du solvant avec le bloc P4VP/HN. Le bloc PS se

trouvant gonflé, cela fait augmenter sa fraction massique, et donc diminuer celle du bloc P4VP/HN, jusqu'à revenir proche du point de départ et des 27.7 % du copolymère de départ.

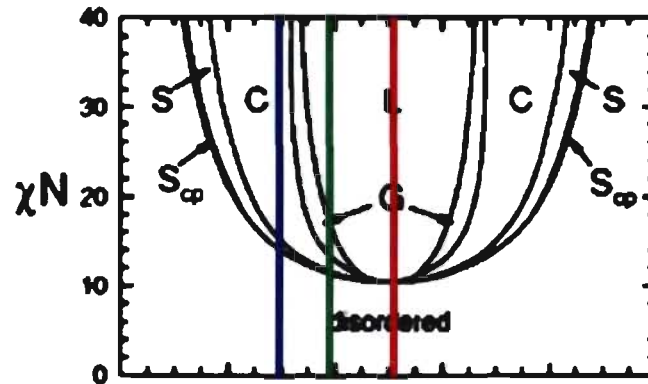


Fig. 51 : Diagramme de phase obtenu pour un copolymère dibloc. Les phases sont identifiées comme suit : S : sphère ; C : cylindre ; G : gyroïde ; L : lamelle. Le trait bleu représente la fraction de P4VP, le trait rouge la fraction massique du bloc P4VP/NA avec 100 % de NA dans le film, et le trait vert, la même fraction, mais avec seulement 40 % de NA dans le film.

Dans les deux autres solvants utilisés, les deux systèmes ont donné des résultats différents. Dans le chloroforme, le système PS-P4VP/HN présente des structures horizontales alors que, dans le dioxane, le système PS-P4VP/NA présente des cylindres verticaux. Une étude de diffusion de la lumière menée avec une analyse des paramètres d'interaction solvant-polymère permet d'y voir un peu plus clair. Pour un polymère donné, il existe de bons et de mauvais solvants, le polymère pouvant être dissous dans un bon solvant, mais pas dans un non-solvant. Pour un copolymère bloc, un solvant bon pour l'un des deux blocs peut être neutre pour l'autre bloc, légèrement sélectif ou très sélectif vis-à-vis de l'autre bloc. L'affinité relative d'un solvant peut être définie par le paramètre d'interaction polymère-solvant:³³

$$\chi_{PS} = V_S (\delta_S - \delta_P)^2 / RT + 0.34 \quad (18)$$

avec : V_S le volume molaire du solvant, R la constante des gaz parfaits, T la température, et δ_S et δ_P les paramètres de solubilité du solvant et du polymère.

Tableau 12 : Paramètre d'interaction polymère-solvant à une température de 25 °C. Les valeurs de volume molaire, et des paramètres de solubilité des solvants proviennent du *Polymer Handbook*²⁴. Les valeurs de δ_{PS} et de δ_{P4VP} ont été pris également dans cette référence et sont, respectivement : 18.6 et 22.5 (MPa)^{0.5}.

Solvant	Volume molaire (cm ³ /mol)	δ_{solvant} (MPa) ^{0.5}	$\chi_{PS\text{-solvant}}$	$\chi_{P4VP\text{-solvant}}$
THF	84.2	19.2	0.35	0.69
Chloroforme	80.9	18.6	0.34	0.81
Dioxane	88	18.2	0.35	0.96

Afin qu'un polymère soit soluble dans un solvant donné, à une température choisie, le paramètre d'interaction doit être inférieur à 0.5. D'après le tableau 12, on constate donc que les trois solvants sont tous des solvants sélectifs pour le bloc polystyrène. En effet, les valeurs autour de 0.35 pour les paramètres d'interaction des trois solvants avec le PS sont bien inférieures à cette valeur limite de 0.5. Au contraire, les paramètres d'interaction du P4VP avec ces solvants sont tous supérieurs à cette limite avec des valeurs de 0.60, 0.81 et 0.96.

Par ces calculs, nous pouvons donc conclure que les trois solvants sont des solvants sélectifs du polystyrène, et que le dioxane est le plus sélectif des trois. À la vue de ces résultats, il serait logique de penser que le THF est un meilleur solvant pour la P4VP que le chloroforme. Toutefois, il a été constaté au cours des expériences de diffusion de la lumière que le chloroforme était le seul solvant à dissoudre ce polymère. Nous nous heurtons ici aux limites de la théorie des paramètres de solubilité.

Les interactions polystyrène-petite molécule ne sont pas données car la diffusion de la lumière a prouvé que les deux petites molécules se lient bien aux groupements pyridine et non au polystyrène. En effet, nous avons remarqué une diminution du rayon de giration de la pelote de polystyrène lorsque l'une ou l'autre des petites molécules est ajoutée à la solution. La pelote de PS a tendance à se rétracter sur elle-même passant de 12 à 9 nm, soit une diminution de 25 %. De plus, nous avons également vu que le rayon de giration de la pelote de P4VP augmente sensiblement en présence de naphтол ou d'acide naphтоïque dans le chloroforme. Ceci est une preuve supplémentaire que le pont hydrogène

se fait bien entre la P4VP et la petite molécule et cela confirme ce qui a été montré par spectroscopie infrarouge par transmission.

Afin de compléter ce travail, plusieurs expériences peuvent être envisagées. Par exemple, une étude par spectroscopie infrarouge en ATR (Attenuated Total Reflexion) permettrait de limiter le problème lié à l'épaisseur des films obtenus par dip-coating et ainsi permettre d'améliorer cette partie. Également, il serait souhaitable de déterminer à quoi sont dues les différences entre les deux systèmes, alors que la fonction faisant le pont hydrogène semble changer l'orientation des structures. L'utilisation des paramètres de solubilités est un début, mais d'autres recherches sont à envisager. De plus, il pourrait être souhaitable de déterminer si le copolymère, avec et sans petites molécules, crée des micelles en solution dans les trois solvants, et si celles-ci diffèrent de l'un à l'autre des solvants. Une analyse par diffusion des neutrons peut être une bonne solution pour cela.

A l'issue de ce travail, nous pouvons donc conclure que des films nanoporeux, dont la taille est contrôlée, peuvent être préparés avec la méthode de dissolution sélective qui a été utilisée. Il est possible de contrôler cette taille de pores en jouant avec plusieurs paramètres : le solvant, la masse molaire du copolymère, la vitesse de retrait ou le choix de la petite molécule. Les pores sont, de façon générale, obtenus en utilisant le naphthol avec le THF comme solvant. Ils peuvent également être observés lorsque l'acide naphthoïque est utilisé avec le 1,4-dioxane comme solvant. De plus, des nanostries peuvent également être obtenues avec l'acide naphthoïque dans le THF.

Références

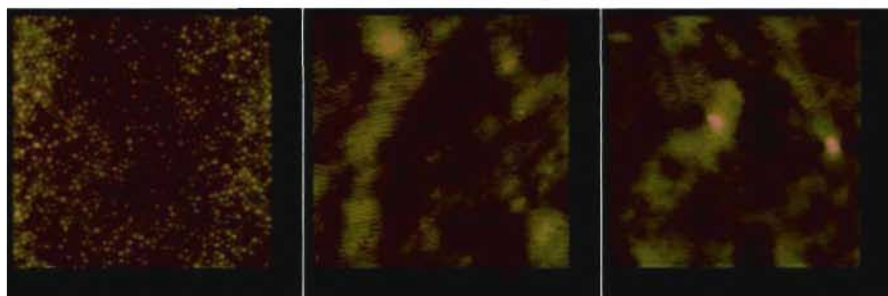
- (1): Forster S., Konrad M., *J. Mater. Chem.*, 2003, 13, 2671.
- (2): Antonietti M., Forster S., *Adv. Material*, 2003, 15, 1323.
- (3): Park C., Yoon J., Thomas E.L., *Polymer*, 2003, 44, 6725.
- (4): Bates F.S., Fredrikson G.H., *Phys. Today*, 1999, 52, 32.
- (5): Rosedale J.H., Bates F.S., Almdal K., Mortensen K., Wignall G.D., *Macromolecules*, 1995, 28, 1429.
- (6): Frederickson G.H., Helfand E., *J. Chem. Phys.*, 1987, 87, 697.
- (7): Matsen M.W., Bates F.S., *Macromolecules*, 1996, 29, 1091.
- (8): Yokoyama M., Inoue S., Kataoka K., Yui N., Sakurai Y., *Makromol.Chem., Rapid Commun.*, 1987, 8, 431.
- (9): Melosh N.A., Lipic P., Bates F.S., Wudl F., Stucky G.D., Fredrickson G.H., Chmelka B.F., *Macromolecules* 1999, 32, 4332.
- (10): Simon P.F.W., Ulrich R., Spiess H.W., Wiesner U., *Chem. Mater.* 2001, 13, 3464.
- (11): Lee J.S., Hirao A., Nakahama S., *Macromolecules*, 1988, 21, 274.
- (12): Charlier Y., Hedrick J.L., Russell T.P., Swanson S., Sanchez M., Jérôme R., *Polymer*, 1995, 36, 1315.
- (13): Hedrick J.L., Russell T.P., Labadie J., Lucas M., Swanson S., *Polymer*, 1995, 36, 2685.
- (14): Hillmyer M.A., *Polym. Sci.*, 2005, 190, 137.
- (15): Zalusky A.S., Olayo-Valler R., Taylor C.J., Hillmyer M.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 1519.
- (16): Mao H.M., Hillmyer M.A., *Macromolecules*, 2005, 38, 4038.
- (17): Guo S., Rzaev J., Bailey T. S., Zalusky A. S., Olayo-Valles R., Hillmyer M. A., *Chem. Mater.*, 2006, 18, 1719.
- (18): Thurn-Albrecht T., Steiner R., DeRouchey J., Stafford C. M., Huang E., Bal M., Tuominen M., Hawker C. J., Russell T. P., *Adv. Mater.* 2000, 12, 787.

- (19): Xu Y., Tsai Y., Zheng D.W., Tu K.N., Wo Ong C., Choy C.L., Zhao B., Liu Q.Z., Brongo M., *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 88, 5744.
- (20): Ndoni S., Vigild M.E., Berg R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 13366.
- (21): Sidorenko, A.; Tokarev, I.; Minko, S.; Stamm, M., *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 12211.
- (22): Laforgue A.; Bazuin C. G.; Prud'homme R. E., *Macromolecules* 2006, 39, 6473.
- (23): Binnig G., Quate C.F., Gerber C., "Atomic force microscope", *Phys. Rev. Lett.*, 1986, 56, 930.
- (24): Site internet : www.nanoworld.com. Consulté le 24 novembre 2007.
- (25): Zhong Q., Innis D., Kjøller K., Elings B., *Surf. Sci. Lett.* 1993, 290, L688.
- (26): Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T.A., *Principles of Instrumental Analysis*. 5th Edition. Brooks Cole, N.Y., 1998.
- (27) : Site internet : <http://lpmcn.univ-lyon1.fr/~rieu/Cours-AFM.pdf>. Consulté le 10 octobre 2007.
- (28) : Ch. Loppacher, M. Bammerlin, M. Guggisberg, F. Battiston, R. Bennewitz, S. Rast, A. Baratoff, E. Meyer, *Appl. Surf. Sci.* 1999, 140, 287; F. J. Giessibl, S. Hembacher, H. Bielefeldt, J. Mannhart. *Science* 2000, 289, 422.
- (29): Greenler R.G., *J. Chem. Phys.*, 1965, 4, 310.
- (30): Chabad Y. J., *Surface Science Reports: Surface Infrared Spectroscopy*, Elsevier Science, North Holland, Vol.8, no 5-7, 1988.
- (31) : Site internet : <http://www.chemie.uni-oldenburg.de/pc/wittstock/en/research/methods/pmftirras.html>. Consulté le 27 novembre 2007.
- (32): Chu, B., Wang, Z., Yu, J., *Macromolecules*, 1991, 24, 6832.
- (33): Site internet : <http://www.theses.ulaval.ca/2004/22342/2234022.jpg>. Consulté le 10 octobre 2007.
- (34): Zimm, B. H., *J. Chem. Phys.*, 1948, 16, 1093.

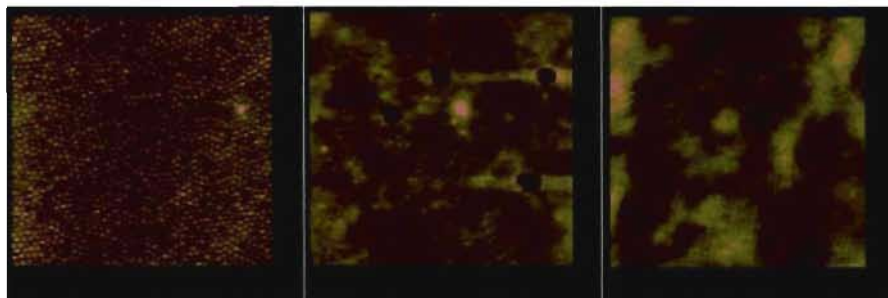
- (35): Benoît H., Froelich D., *Application of light scattering to copolymers*. Light scattering Polym. Solutions, 1972, 467.
- (36): Brandys F.A., Bazuin C. G. *Chem. Mater.*, 1996, 8, 83.
- (37): Meiners J. C., Quintel-Ritzi A.; Mlynek J.; Elbs H.; Krausch G., *Macromolecules*, 1997, 30, 4945.
- (38): Busch P., Posselt D., Smilgies D.M., Rauscher M., Papadakis C. M., *Macromolecules*, 2007, 40, 630.
- (39): Teraoka I., *Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties*, John Wiley & Sons, New York, 2002.

Annexe I

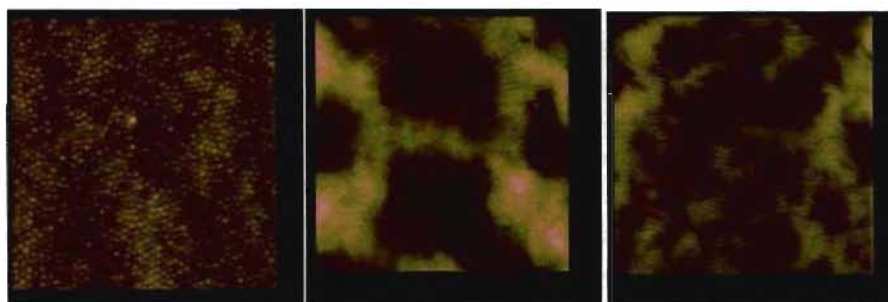
Images AFM de films fabriqués en présence de mélanges de naphtol
et d'acide naphthoïque



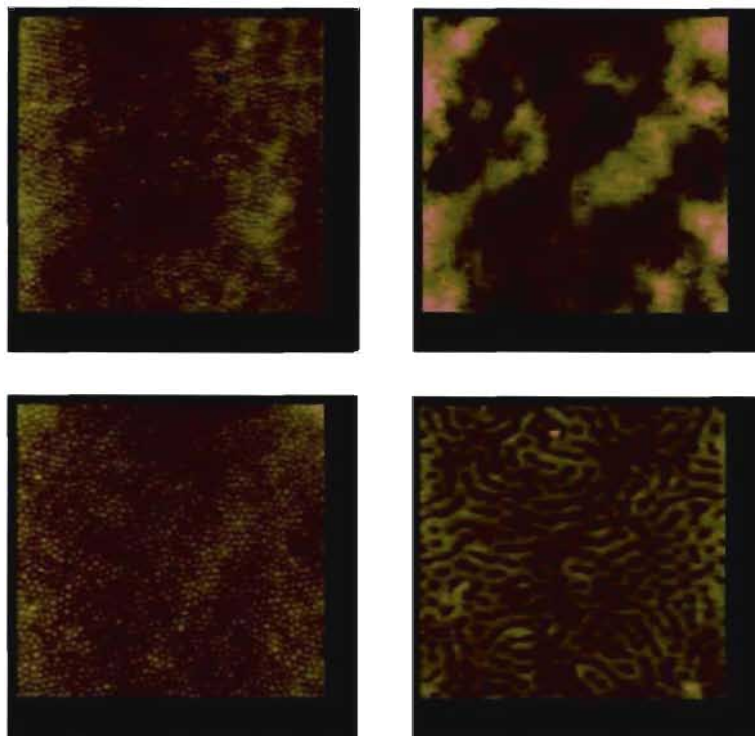
Images AFM de films PS-P4VP/NA préparés à différentes vitesses de «*dip-coating*». (a) 0.5, (b) 2 et (c) 3 mm/min (Solvant : THF). Copolymère utilisé : PS-P4VP (71 900-30 200).



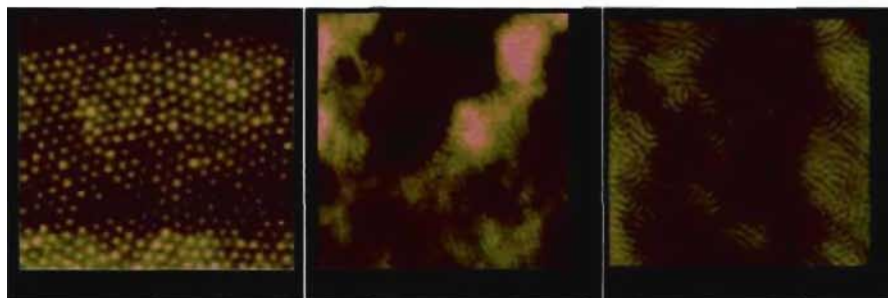
Images AFM de films PS-P4VP/(0.95 NA/0.05 HN) préparés à différentes vitesses de «*dip-coating*». (a) 0.5, (b) 2 et (c) 3 mm/min (Solvant : THF). Copolymère utilisé : PS-P4VP (71 900-30 200).



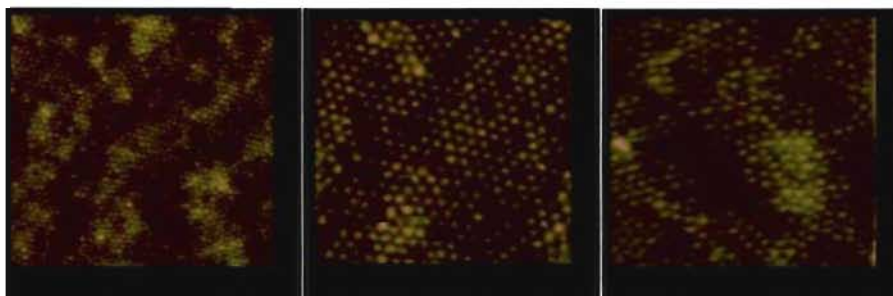
Images AFM de films PS-P4VP/(0.9 NA/0.1 HN) préparés à différentes vitesses de «*dip-coating*». (a) 0.5, (b) 2 et (c) 3 mm/min (Solvant : THF). Copolymère utilisé : PS-P4VP (71 900-30 200).



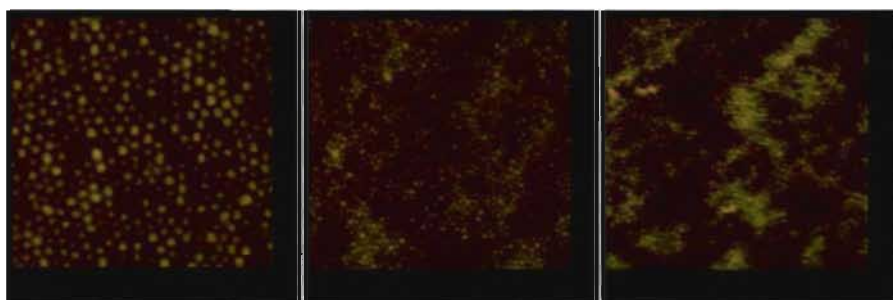
Images AFM de films PS-P4VP/(0.85 NA/0.15 HN) préparés à différentes vitesses de «*dip-coating*».
(a) 0.5, (b) 2, (c) 2 et (d) 3 mm/min (Solvant : THF). Copolymère utilisé : PS-P4VP (71 900-30 200).



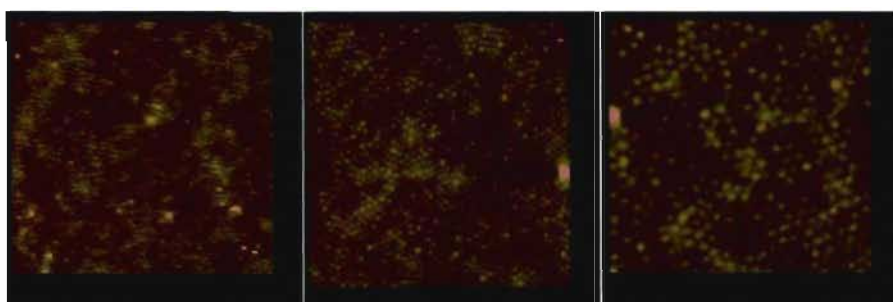
Images AFM de films PS-P4VP/(0.8 NA/0.1 HN) préparés à différentes vitesses de «*dip-coating*».
(a) 0.5, (b) 2 et (c) 3 mm/min (Solvant : THF). Copolymère utilisé : PS-P4VP (71 900-30 200).



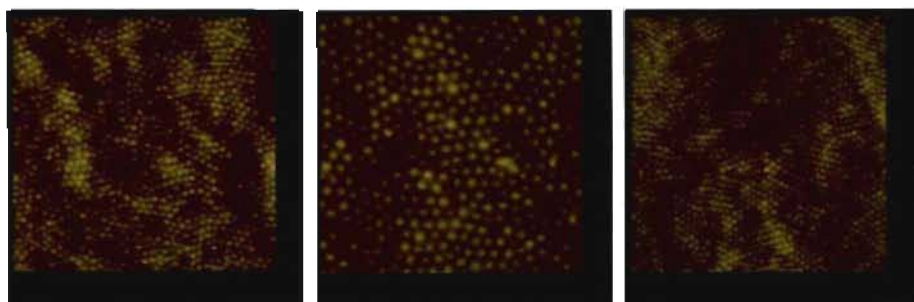
Images AFM de films PS-P4VP/(0.75 NA/0.25 HN) préparés à différentes vitesses de «*dip-coating*». (a) 0.5, (b) 2 et (c) 3 mm/min (Solvant : THF). Copolymère utilisé : PS-P4VP (71 900-30 200).



Images AFM de films PS-P4VP/(0.5 NA/0.5 HN) préparés à différentes vitesses de «*dip-coating*». (a) 0.5, (b) 2 et (c) 3 mm/min (Solvant : THF). Copolymère utilisé : PS-P4VP (71 900-30 200).



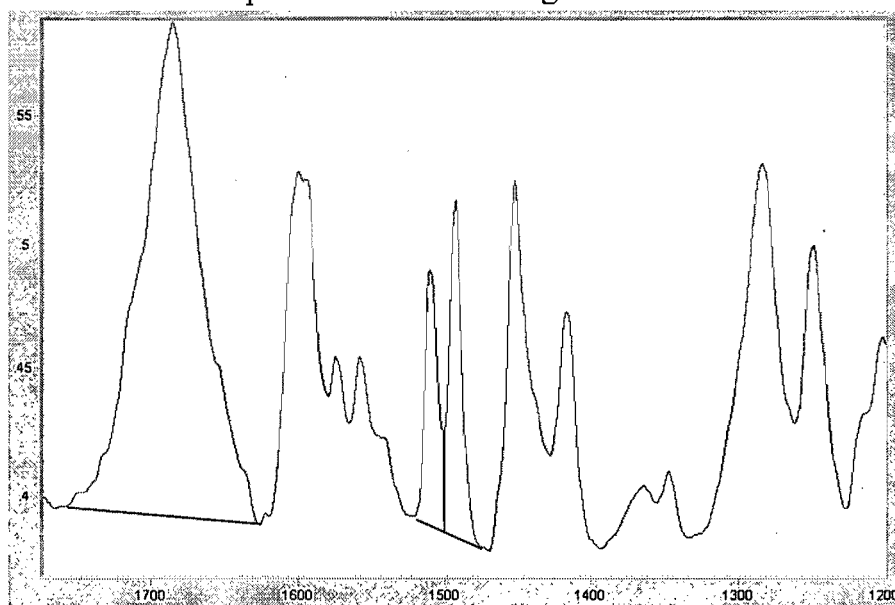
Images AFM de films PS-P4VP/(0.25 NA/0.75 HN) préparés à différentes vitesses de «*dip-coating*». (a) 0.5, (b) 2 et (c) 3 mm/min (Solvant : THF). Copolymère utilisé : PS-P4VP (71 900-30 200).



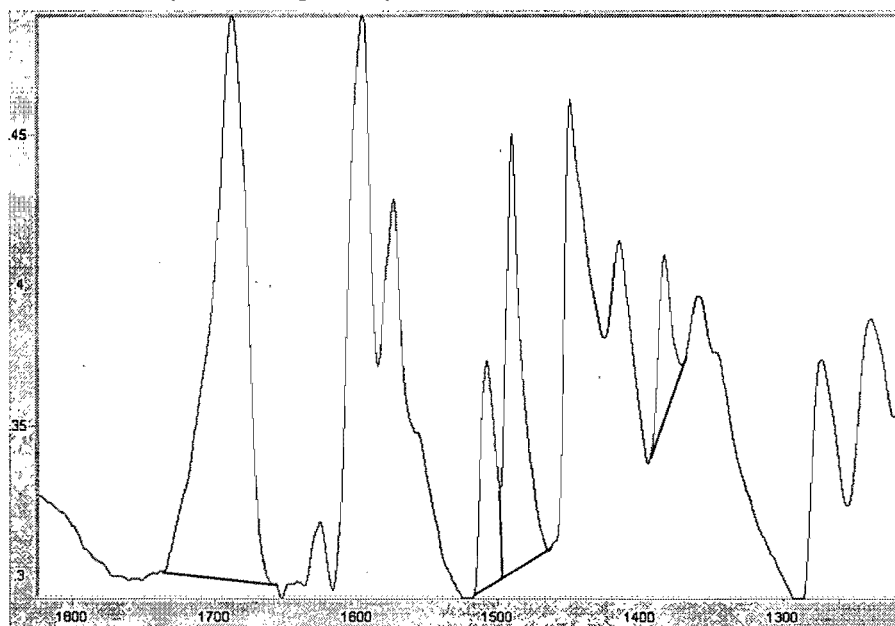
Images AFM de films PS-P4VP/HN préparés à différentes vitesses de «*dip-coating*». (a) 0.5, (b) 2 et (c) 3 mm/min (Solvant : THF). Copolymère utilisé : PS-P4VP (71 900-30 200).

Annexe II

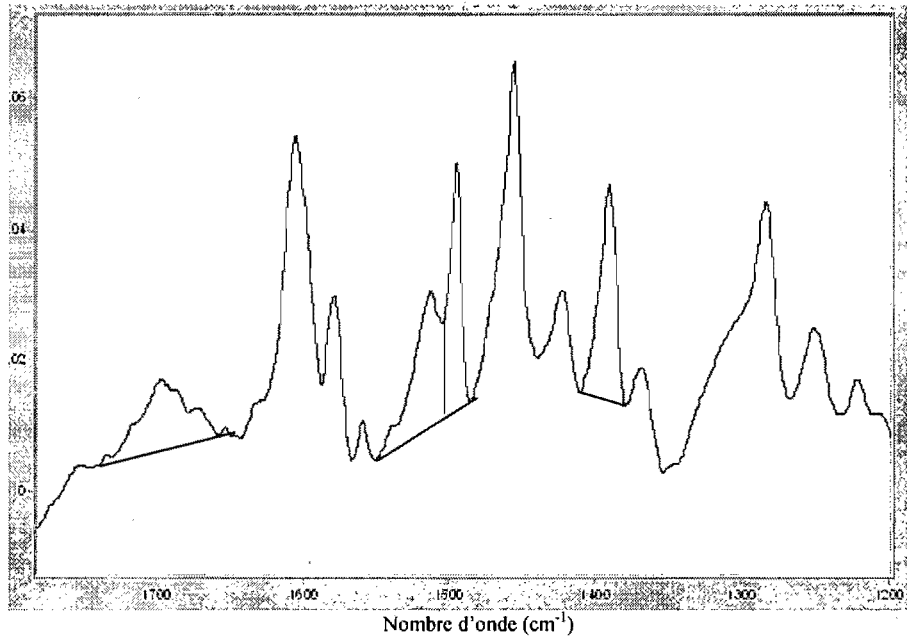
Spectres infrarouges réalisés par FT-IRRAS sur des films de PS-P4VP/HN/NA réalisés par évaporation de solvant avec une polarisation P et un angle de 70 °.



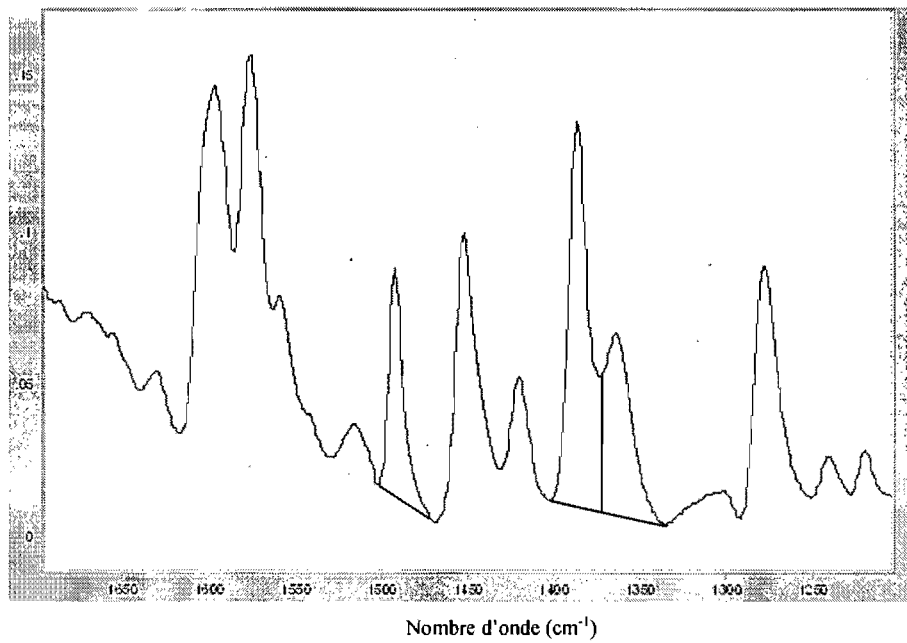
Spectre infrarouge réalisé par FT-IRRAS sur un film de PS-P4VP/NA



Spectre infrarouge réalisé par FT-IRRAS sur un film de PS-P4VP + 0.5 NA + 0.5 HN



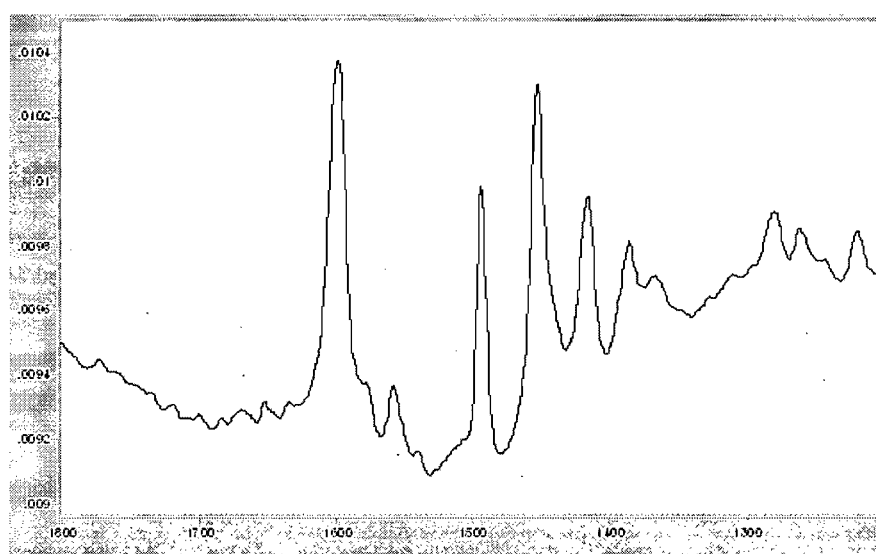
Spectre infrarouge réalisé par FT-IRRAS sur un film de PS-P4VP + 0.25 NA + 0.75 HN



Spectre infrarouge réalisé par FT-IRRAS sur un film de PS-P4VP / HN

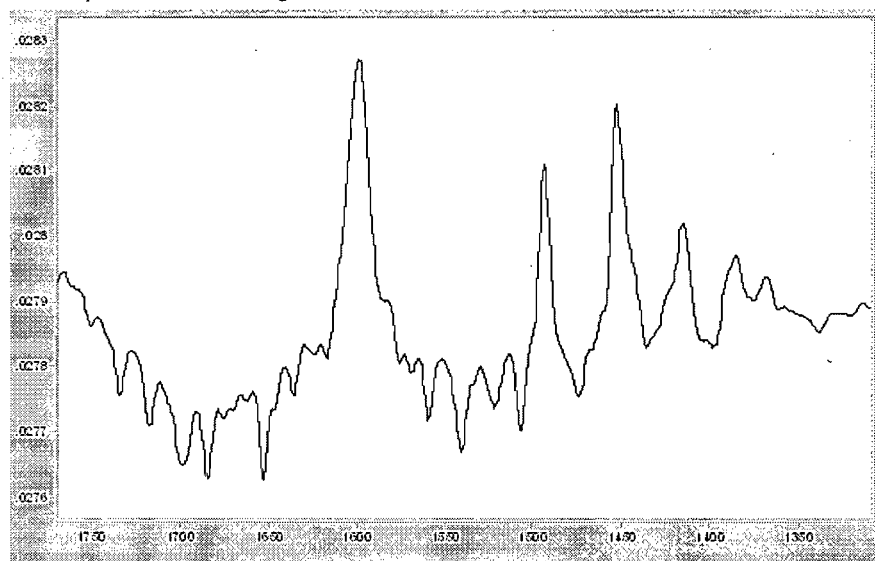
Annexe III

Spectres infrarouge réalisés par FT-IRRAS sur des films de PS-P4VP/HN réalisés par « *dip-coating* ».



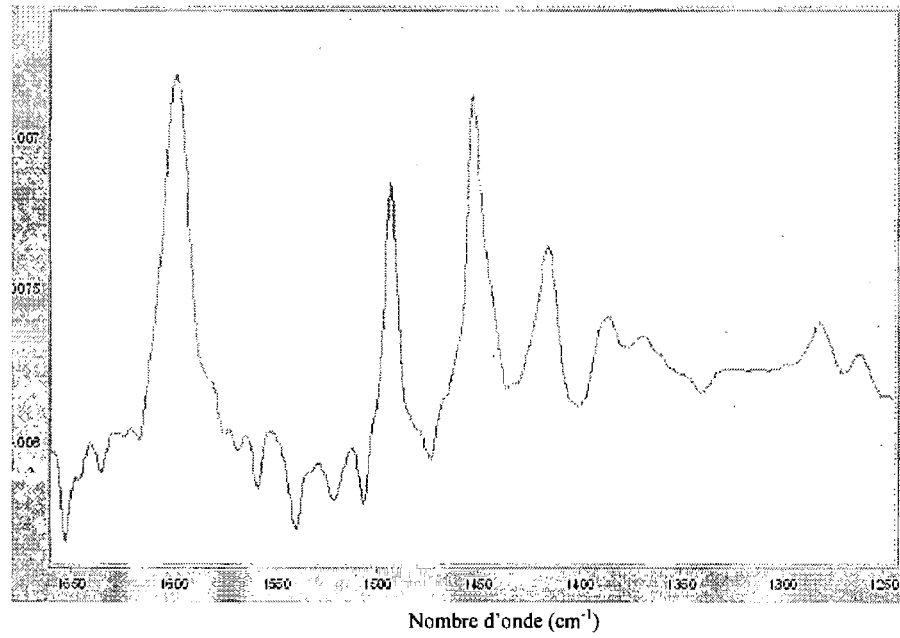
Nombre d'onde (cm⁻¹)

Spectre infrarouge réalisé par FT-IRRAS sur un film, fait par dip-coating, de PS-P4VP/HN à une polarisation P et un angle de 10°.



Nombre d'onde (cm⁻¹)

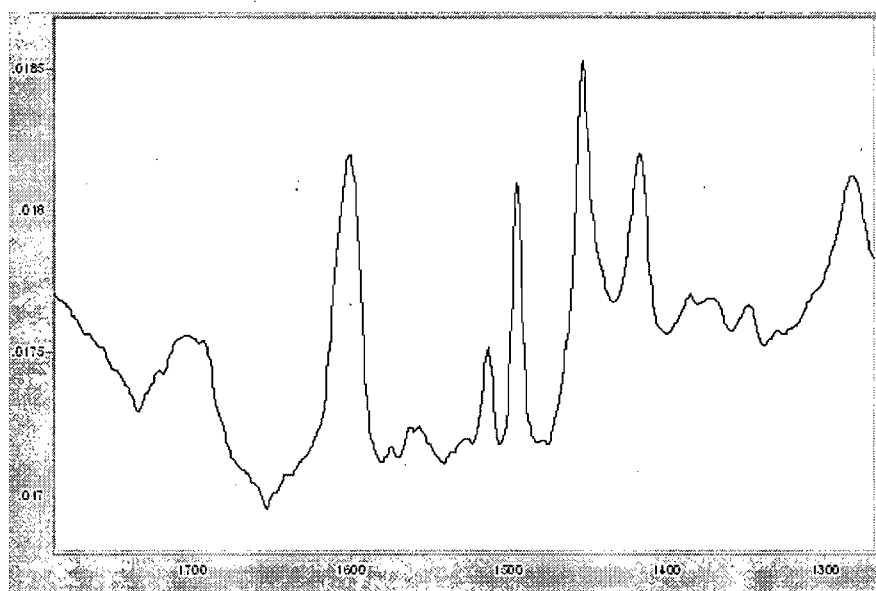
Spectre infrarouge réalisé par FT-IRRAS sur un film, fait par dip-coating, de PS-P4VP/HN à une polarisation S et un angle de 70°.



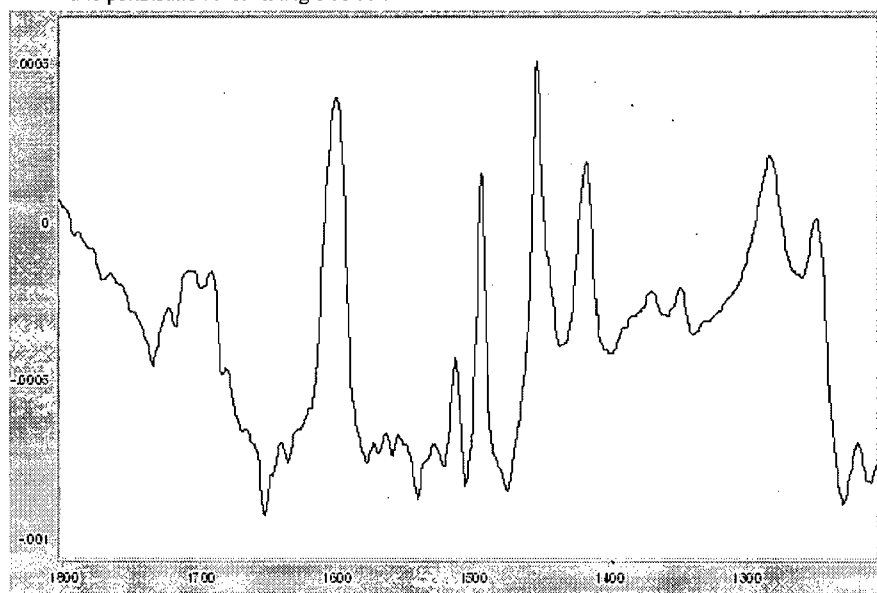
Spectre infrarouge réalisé par FT-IRRAS sur un film, fait par dip-coating, de PS-P4VP/HN à une polarisation S et un angle de 10°.

Annexe IV

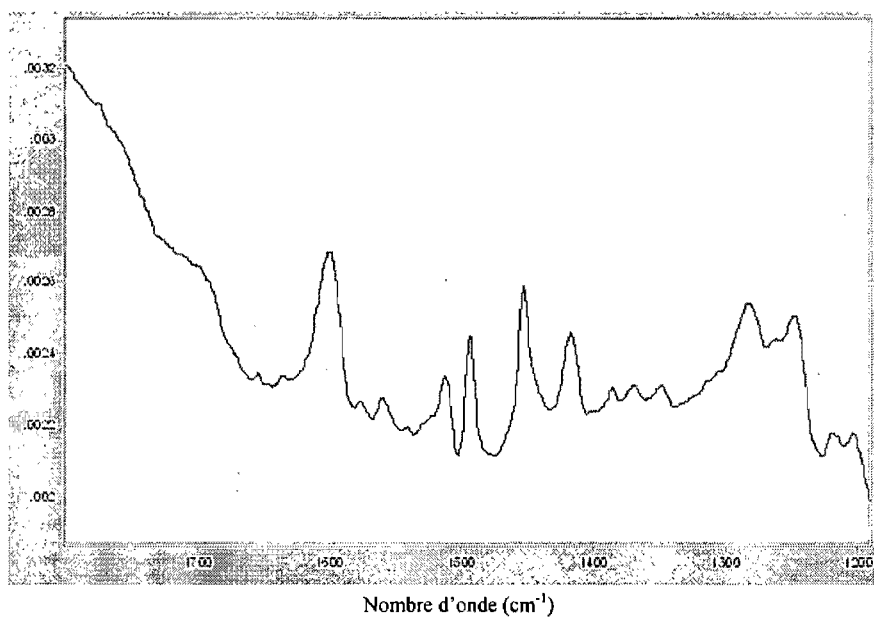
Spectres infrarouges réalisés par FT-IRRAS sur des films de PS-P4VP/NA réalisés par « *dip-coating* »



Spectre infrarouge réalisé par FT-IRRAS sur un film, fait par dip-coating, de PS-P4VP/HN à une polarisation P et un angle de 10°.



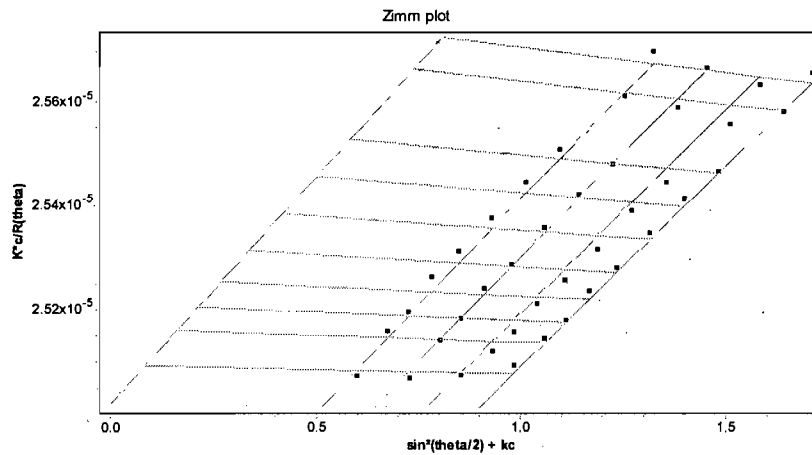
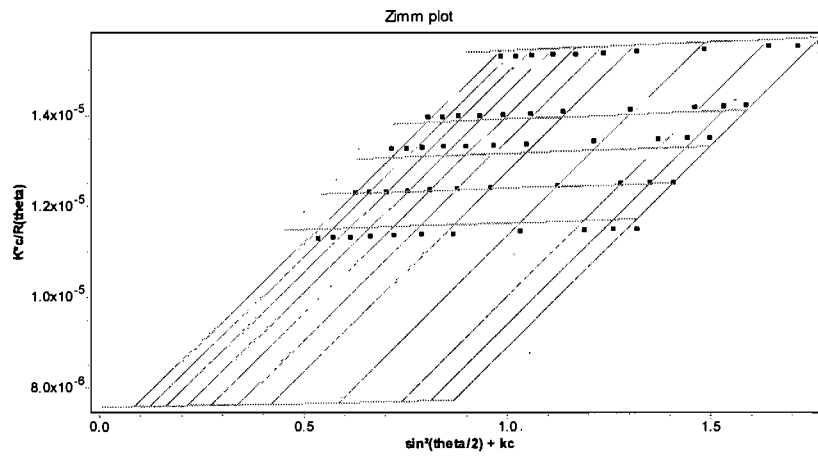
Spectre infrarouge réalisé par FT-IRRAS sur un film, dip-coaté, de PS-P4VP/NA à une polarisation S et un angle de 10°.



Spectre infrarouge réalisé par FT-IRRAS sur un film, dip-coaté, de PS-P4VP/NA à une polarisation S et un angle de 70°.

Annexe V

Diagrammes de Zimm pour le P4VP associé au naphthol ou à l'acide naphthoïque dans le chloroforme.



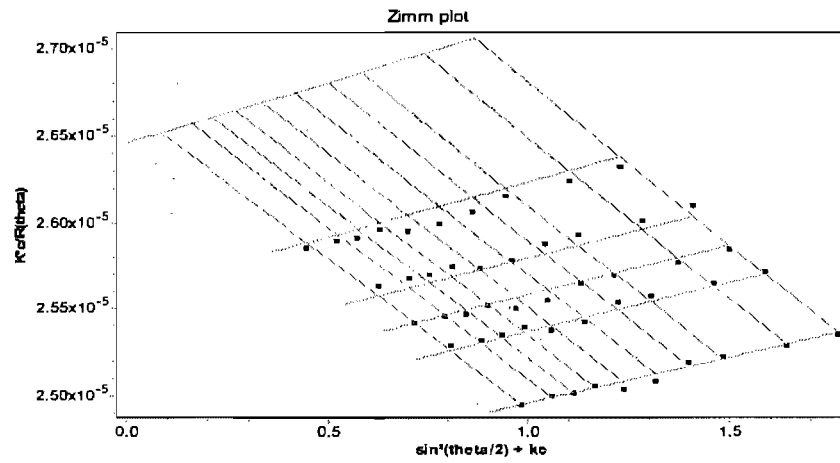


Diagramme de Zimm pour le P4VP + 0.4 HN dans le chloroforme.

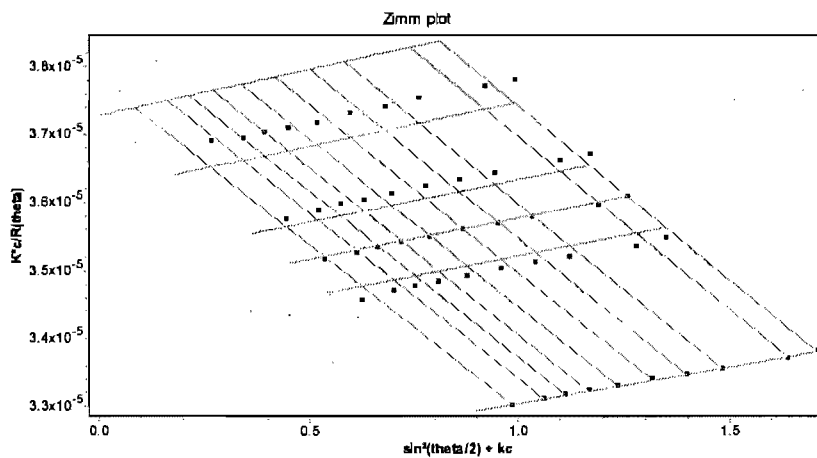


Diagramme de Zimm pour le P4VP + 0.6 HN dans le chloroforme.

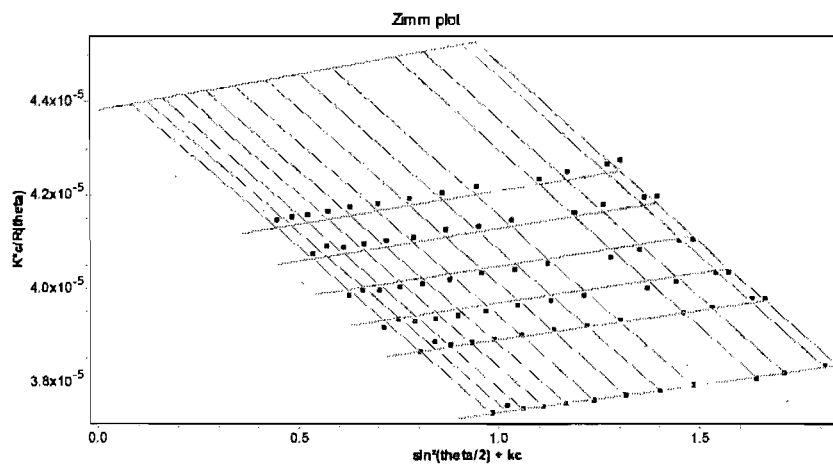


Diagramme de Zimm pour le P4VP + 0.8 HN dans le chloroforme.

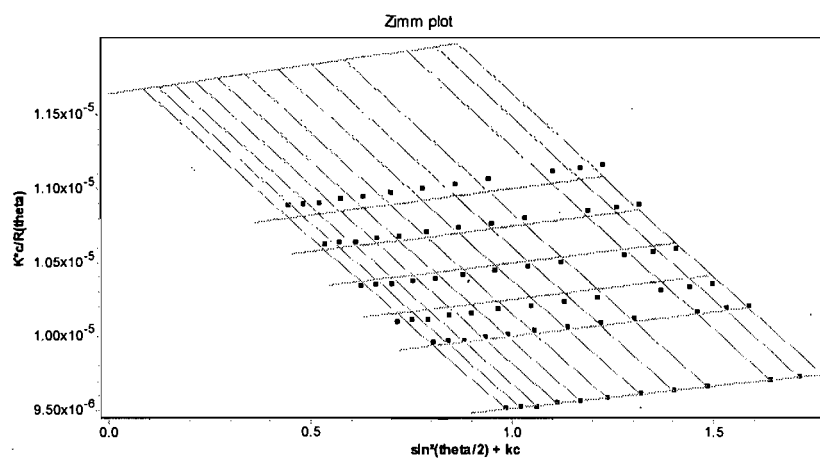


Diagramme de Zimm pour le P4VP/HN dans le chloroforme.

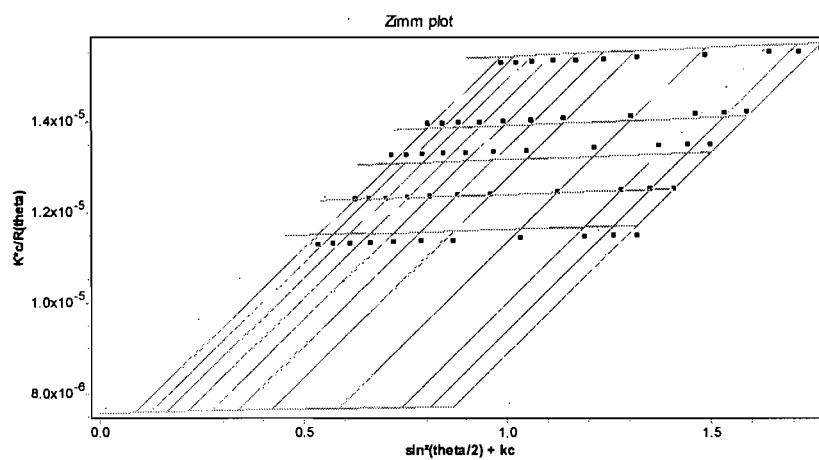


Diagramme de Zimm pour le P4VP dans le chloroforme.

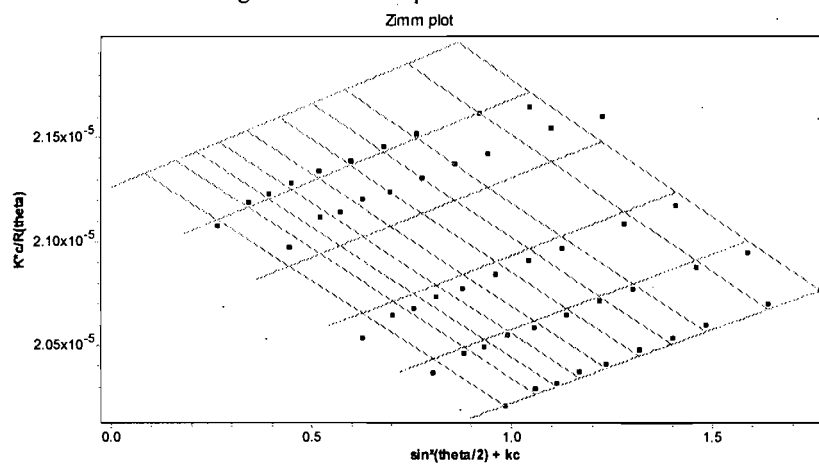


Diagramme de Zimm pour le P4VP + 0.2 NA dans le chloroforme.

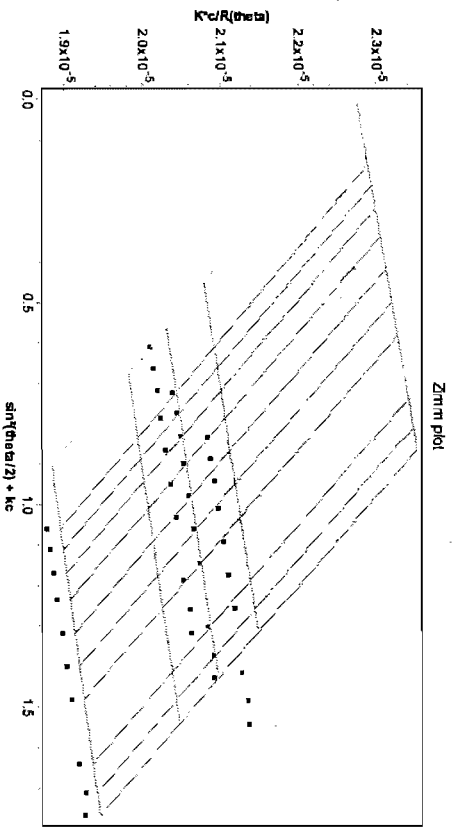


Diagramme de Zimm pour le P4VP + 0.4 NA dans le chloroforme.

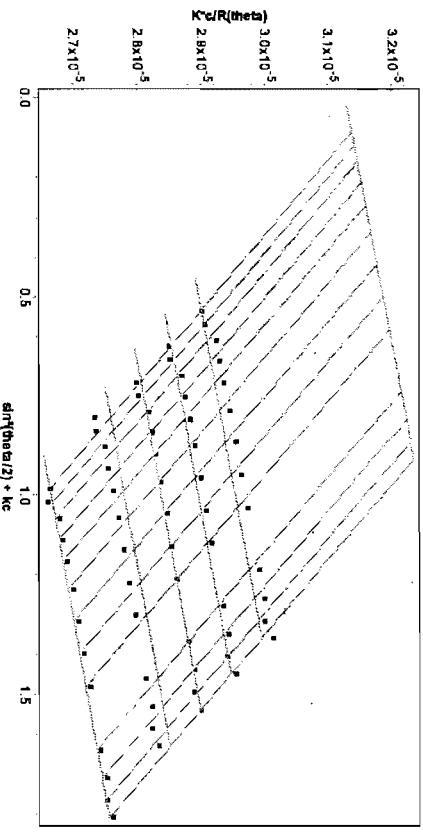


Diagramme de Zimm pour le P4VP + 0.6 NA dans le chloroforme.

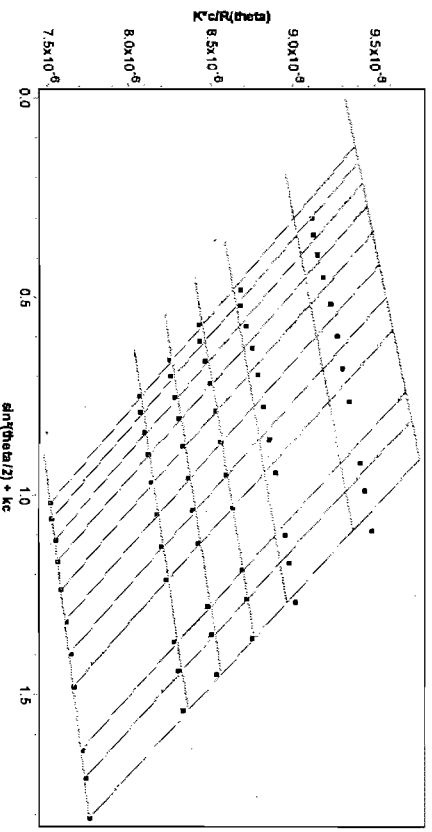


Diagramme de Zimm pour le P4VP + NA dans le chloroforme.