



ECOLE DOCTORALE SCIENCES ET INGENIERIE
de l'Université de Cergy-Pontoise

THESE

Présentée pour obtenir le grade de docteur de l'Université de Cergy-Pontoise

Spécialité : physico-chimie des polymères

SURFACES A MOUILLABILITE MODULABLE

Par

Sanae ABRAKHI

Laboratoire de physico-chimie des polymères et des interfaces, EA 2528

Devant le jury composé de :

M. Jean-Marc Valleton
M. Philippe Guégan
Mme Sylvie Boileau
M. Sébastien Péralta
Mme Sophie Cantin

Rapporteur
Rapporteur
Présidente
Examineur
Directeur de thèse

Remerciements

Je voudrais remercier Madame Sylvie Boileau pour avoir accepté d'être présidente de mon jury de thèse. Mes remerciements vont également à Monsieur Jean Marc Valleton et Monsieur Philippe Guégan pour avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse et d'avoir jugé mes travaux.

J'adresse mes remerciements au Professeur Frédéric Vidal, au Professeur Odile FICHET, au Professeur Dominique Teyssié et au Professeur Claude Chevrot, directeurs du Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces (LPPI) pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire. Je tiens particulièrement à remercier le Professeur Odile Fichet et le Professeur Dominique Teyssié pour leurs précieux conseils, leurs disponibilités, leurs gentillesse et tout l'intérêt qu'elles ont porté à mes travaux. Je leur suis également très reconnaissante pour la relecture de ce mémoire.

Je remercie particulièrement le Professeur Sophie Cantin pour avoir dirigé ce travail de thèse. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour l'intérêt qu'elle a porté à mes recherches. Je lui suis également reconnaissante pour toutes ses qualités humaines, son soutien constant, ses précieux conseils et sa disponibilité. Un grand merci au Dr. Sébastien Péralta pour avoir co-dirigé ma thèse. Je voudrais le remercier pour son soutien scientifique, ses conseils, sa gentillesse, sa bonne humeur et sa disponibilité constante au cours de ces trois années. J'ai énormément appris à vos côtés alors encore une fois un grand merci à tous les deux.

J'adresse mes remerciements au Dr. Ellen Backus pour la collaboration qu'on a partagée. Je lui suis reconnaissante pour les expériences de SFG à l'institut AMOLF (Amsterdam) mais aussi pour sa disponibilité et sa grande gentillesse.

Je tiens également à adresser mes remerciements au Professeur A.M. Jonas, ICMN (Louvain-La-Neuve) Belgique, pour les mesures de réflectivité des rayons X.

Je tiens à remercier les membres du LPPI et en particulier Fewzi Benhabib (ton thé un délice !), Françoise Perrot, Layla Beouch, Linda Chikh, Xavier Sallenave, Séverine Alfonsi et Isabelle Fabre-Francke pour leur bonne humeur et toute l'aide qu'ils m'ont apporté au cours de ces trois belles années.

Un grand merci aux doctorants (ou Docteurs) et amis du LPPI : Laurent B (merci pour le resto marocain...), Laurent G et Vivi (merci d'avoir partagé le bureau des thésards en fin de vie...Maintenant on est Docteur, on y est arrivé !!), Sub, Ben (super la soirée à Casablanca

avec Soso), Alex (c'est toi le prochain !!) Nico, Bruno, Ali, Sarah, Benoit et beaucoup d'autres...

Un merci particulier à Sophie Bourcier (Soso) pour l'aide qu'elle m'a apporté pour l'organisation de ma thèse mais aussi pour son soutien et son amitié. Vive Marseille ! Allez l'OM !!

Ensuite, je tiens à remercier Rukshala Anton (ma Ruky), pour avoir été à la fois une collègue, un soutien mais surtout une très bonne amie (je n'ai pas besoin de te dire tout le bien que je pense de toi...). Merci également pour les préparatifs de ma soutenance.

Noura (ma Nounou) que dire que tu ne saches pas déjà...durant ces trois années tu as été ma collègue, ma voisine, ma confidente et une amie très chère. Je n'oublierai jamais tes nombreuses qualités humaines...tu es quelqu'un de génial (ne change rien !)

Je voudrais aussi remercier le Dr. Charf et le Dr. Gwen (mes organiciens préférés) et Fanny (ça m'as fait énormément plaisir que tu sois venue à ma soutenance...)

Merci aux membres du département de chimie (chercheurs, doctorants, préparatrices, secrétaires...)

Je n'oublie pas mes amis : Hayatte (merci d'être venue !), Antoine (mon grand blagueur !), Clara, Audrey, Marie-Anne, Thamra, Alexis, Haythem, Léo, Nath...(Pardon à tous ceux que j'aurais involontairement oublié !)

Merci à mes cousines et tantes : Nagia (mon amie d'enfance adorée), Fouzia, Ghislaine, Mounia (ma Moun !), Hanane et Wafae pour tous les bons moments passés...et ceux à venir bien sûr !!

Je remercie mes parents pour m'avoir donné le goût des études, leur soutien mais surtout pour leur amour. Merci à mon frère Mourad (The boss !) et ma sœur Loubna (ma loulou !) pour être toujours là pour moi. Encore une fois merci pour vos encouragements et pour m'avoir appris qu'il ne faut jamais baisser les bras...

Enfin, je voudrais dédier cette thèse à la mémoire d'Azzedine mon ange et frère adoré.

« En persévérant on arrive à tout. »

Théocrite (poète grec, v. 310-250 av. J.-C.)

Un grand merci à tous !

TABLES DES MATIERES

INTRODUCTION.....	9
REFERENCES.....	13
CHAPITRE I BIBLIOGRAPHIE.....	14
I GENERALITES SUR LE MOUILLAGE.....	15
1 PROPRIETES DE MOUILLAGE D'UNE SURFACE : GENERALITES	15
1-1 NOTION DE TENSION INTERFACIALE	15
1-2 RELATION DE YOUNG.....	16
1-3 ENERGIE DE SURFACE.....	17
2 SURFACES TEXTUREES.....	18
2-1 ANGLE D'AVANCEE, ANGLE DE RECULEE, HYSTERESIS DE L'ANGLE DE CONTACT	18
2-2 MOUILLABILITE DES SURFACES TEXTUREES	20
2-2-1 Surfaces chimiquement hétérogènes	20
2-2-2 Surfaces rugueuses.....	21
3 LES DIFFERENTS PARAMETRES PERMETTANT DE MODULER LE MOUILLAGE.....	22
3-1 LA TEMPERATURE	22
3-2 LE CHAMP ELECTRIQUE : L'ELECTRO-MOUILLAGE.....	23
3-3 LA LUMIERE.....	25
II SURFACES ORGANIQUES PHOTSENSIBLES.....	27
A GROUPEMENTS PHOTSENSIBLES	27
1 ISOMERISATION.....	27
2 LES COMPOSES AZOBENZENE	28
2-1 PROPRIETES DES ISOMERES AZOBENZENE.....	28
2-2 SPECTRE D'ABSORPTION UV-VISIBLE DES AZOBENZENES	29
2-2-1 Notions de photochimie	29
2-2-2 Spectre d'absorption UV-visible de la molécule azobenzène	30
2-3 MECANISME D'ISOMERISATION.....	32
3 LES CINNAMATES	34
3-1 L'ACIDE CINNAMIQUE ET SES DERIVES.....	34
3-1-1 Processus d'isomérisation de dérivés de l'acide cinnamique	34
3-1-2 En solution.....	34
3-1-3 A l'état solide.....	36
3-2 POLYMERES CINNAMIQUES.....	37
B-MODULATION DES PROPRIETES DE MOUILLAGE DE SURFACES ORGANIQUES PHOTSENSIBLES	41
1 COUCHES ORGANIQUES PHOTSENSIBLES DEPOSEES SUR SUBSTRAT LISSE.....	41
2 COUCHES ORGANIQUES PHOTSENSIBLES DEPOSEES SUR SUBSTRAT RUGUEUX.....	43
3 DEPLACEMENT PHOTO-ASSISTE D'UNE GOUTTE DE LIQUIDE.....	46
3-1 CONDITIONS DE MISE EN MOUVEMENT D'UNE GOUTTE DE LIQUIDE	46
3-2 EXEMPLES.....	47
4 CONCLUSION.....	51
REFERENCES.....	52
CHAPITRE II SURFACES DE POLYMERES CELLULOSIQUES MODIFIES PAR DES GROUPEMENTS CINNAMATE	56
I SYNTHESE DU POLYMERE CELLULOSIQUE PHOTSENSIBLE.....	58
1 CHOIX DES COMPOSES	58
2 PROTOCOLE DE SYNTHESE.....	59
2-1 MODIFICATION CHIMIQUE DE LA CAB.....	59
2-2 PURIFICATION	60
3 CARACTERISATION DE LA CAB MODIFIEE.....	60
3-1 CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STERIQUE (SEC).....	60
3-2 DETERMINATION DU DEGRE DE SUBSTITUTION DS* PAR RMN ¹ H.....	61
4 ETUDE DU COMPORTEMENT PHOTOCHEMIE DE LA CABG EN SOLUTION.....	63

4-1 CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE	63
4-1-1 Spectre d'absorption de la CABg.....	63
4-1-2 Suivi de l'isomérisation <i>trans</i> → <i>cis</i> par spectroscopie UV-visible.....	64
4-1-3 Suivi de l'isomérisation <i>cis</i> → <i>trans</i> par spectroscopie UV-Visible.....	65
4-2 SUIVI DE L'ISOMERISATION DE LA CABG PAR RMN ¹ H.....	66
4-3 DETERMINATION DES COEFFICIENTS D'EXTINCTION MOLAIRES DES ISOMERES <i>TRANS</i> ET <i>CIS</i>	68
5 ANALYSES THERMIQUES	70
5-1 ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE (DSC).....	70
5-2 ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (TGA).....	71
6 CONCLUSION.....	71
II MONOCOUCHE DE CAB ET CABG : TECHNIQUE DE LANGMUIR- BLODGETT	72
1 GENERALITES SUR LES FILMS DE LANGMUIR.....	72
2 MONOCOUCHE DE LANGMUIR DE CAB ET CABG	75
2-1 ETUDE THERMODYNAMIQUE.....	75
2-1-1 Isothermes	75
2-1-2 Etude de la stabilité du film de Langmuir de CAB	77
2-2 MICROSCOPIE A L'ANGLE DE BREWSTER.....	79
2-2-1 Principe.....	79
2-2-2 Observation des monocouches de dérivés cellulose.....	79
2-3 SPECTROSCOPIE VIBRATIONNELLE PAR GENERATION DE FREQUENCE SOMME (SFG)	80
2-3-1 Monocouches de CAB et CABg	81
2-3-2 Irradiation à l'interface air-eau.....	83
2-3-3 Spectre SFG d'une monocouche réalisée avec une solution pré-irradiée.....	85
2-3-4 Caractérisation par spectroscopies Infrarouge et Raman.....	86
2-3-4-1 Spectroscopie Infrarouge.....	86
2-3-4-2 Spectroscopie Raman	86
2-4 EFFET DE L'IRRADIATION DES MONOCOUCHE DE CAB ET CABG SUR LA PRESSION DE SURFACE.....	88
3 LES FILMS DE LANGMUIR-BLODGETT.....	90
3-1 PRINCIPE.....	90
3-2 FILMS « LB HYDROPHILE »	92
3-2-1 Procédure de transfert	92
3-2-2 Caractérisation des films LB de CAB	93
3-2-2-1 Microscopie à force atomique	93
3-2-2-2 Confirmation du modèle par réflectivité des rayons X.....	96
3-3 TRANSFERT DE LA MONOCOUCHE DE CAB SUR SUBSTRAT HYDROPHOBE.....	98
3-3-1 Procédure de transfert	98
3-3-2 Caractérisation des films.....	99
4 ETUDE DES PROPRIETES DE MOUILLAGE.....	100
4-1 LIQUIDES ETUDIES.....	100
4-2 COMPARAISON DES FILMS LB HYDROPHILE, LB HYDROPHOBE ET LS	102
4-3 ETUDE DE L'EFFET DU GROUPEMENT PHOTOSENSIBLE SUR LES ANGLES DE CONTACT	103
4-3-1 Mesures d'angles de contact de l'eau.....	104
4-3-2 Mesures d'angles de contact du diiodométhane.....	105
5 CONCLUSION.....	108
III-FILMS MINCES DE CAB ET CABG ELABORES PAR SPIN-COATING.....	108
1 ETUDE PHOTOCHIMIQUE DES FILMS DE CABG SPIN-COATES.....	108
2 ANALYSE TOPOGRAPHIQUE DES FILMS SPIN-COATES	111
3 ETUDE DES PROPRIETES DE MOUILLAGE	112
3-1 MESURES D'ANGLES DE CONTACT DE L'EAU	112
3-2 MESURES D'ANGLES DE CONTACT DU DIODOMETHANE.....	115
4 CONCLUSION.....	116
IV ELABORATION DES RESEAUX DE POLYMERES.....	117
A RESEAUX SIMPLES DE POLYMERES	118
1 SYNTHESE DES RESEAUX SIMPLES.....	118
2 CARACTERISATIONS DES RESEAUX	119
2-1 DETERMINATION DES FRACTIONS SOLUBLES	119
2-2 ANALYSES THERMIQUES DES RESEAUX	120
2-2-1 Analyse thermogravimétrique (TGA).....	120
2-2-2 Analyse enthalpique différentielle (DSC).....	121
2-2-3 Analyse Thermomécanique Dynamique (DMTA) des réseaux de dérivés cellulose.....	122
2-3 EFFET DU DS* SUR LES PROPRIETES THERMOMECHANIQUES.....	123

3 ETUDE DES PROPRIETES DE SURFACES DE RESEAUX.....	124
3-1 MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE	124
3-2 MESURE D'ANGLES DE CONTACT DE L'EAU	125
3-3 EVOLUTION DES ANGLES DE CONTACT SUIVANT DES CYCLES D'IRRADIATION UV ET CHAUFFAGE.....	127
4 MESURES D'ANGLES DE CONTACT DU DIODOMETHANE	129
5 CONDITION DE MISE EN MOUVEMENT DE L'EAU SUR LES RESEAUX.....	131
6 CONCLUSION.....	132
B RESEAUX INTERPENETRES DE POLYMERES (RIP).....	134
1 DEFINITION	134
2 MODE DE SYNTHESE	135
2-1 SYNTHESE SEQUENCEE.....	135
2-2 SYNTHESE IN SITU	135
2-3 SYNTHESE DES RESEAUX INTERPENETRES DE POLYMERE.....	136
2-3-1 Synthèse du réseau simple d'acrylate fluoré.....	136
2-3-2 Synthèse des RIP de CAB/AcRf6 et CABg/AcRf6	137
2-4 CARACTERISATIONS DES RIP	137
2-4-1 Détermination des taux de fractions solubles.....	137
2-4-2 Analyse thermomécanique dynamique (DMTA).....	138
2-5 DETERMINATION DE LA REACTION SECONDAIRE INTERVENANT DANS LES RIP CABG/AcRf6	140
2-6 MESURES DYNAMIQUES D'ANGLE DE CONTACT	143
3 CONCLUSION.....	144
REFERENCES.....	145
CHAPITRE III SURFACES DE COPOLYMERES PORTANT DES GROUPEMENTS AZOBENZENE.....	149
I SYNTHESE ET CARACTERISATION DE L'ACRYLATE D'AZOBENZENE	151
1 SYNTHESE	151
2 CARACTERISATIONS DE L' ACRYLATE D'AZOBENZENE.....	151
II SYNTHESE ET CARACTERISATION DES COPOLYMERES POLY(AZO-CO-ACRF6)	155
1 SYNTHESE DES HOMOPOLYMERES POLY(AZO) ET POLY(ACRF6).....	155
2 SYNTHESE DES COPOLYMERES POLY(AZO-CO-ACRF6)	155
3 CARACTERISATIONS DES COPOLYMERES.....	156
3-1 DETERMINATION DE LA COMPOSITION MASSIQUE	156
3-2 CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STERIQUE (SEC).....	158
3-3 ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE (DSC) : APPLICATION DE LA LOI DE FOX	159
4 ISOMERISATION DES COPOLYMERES EN SOLUTION	161
III MONOCOUCHE ORGANISEES DE POLY(AZO-CO-ACRF6).....	163
1 FILMS DE L'HOMOPOLYMERE POLY(AZO)	164
2 FILMS DU COPOLYMERE POLY(AZO-CO-ACRF6) (83/17)	165
IV DEPOT DES POLYMERES PAR SPIN-COATING.....	169
1 ELABORATION DES FILMS ET PROPRIETES PHOTOCHIMIQUES	169
2 CARACTERISATION DES FILMS DEPOSES PAR MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE	169
3 ETUDE DES PROPRIETES DE MOUILLAGE	171
3-1 ANGLES DE CONTACT DE L'EAU ET DU DIODOMETHANE.....	171
3-1-1 Avant photo-irradiation.....	171
3-1-2 Après photo-irradiation UV	174
3-2 MODULATION DES PROPRIETES DE MOUILLAGE EN ALTERNANT IRRADIATION UV-VISIBLE.....	178
V ELABORATION DES RESEAUX DE COPOLYMERES	180
1 SYNTHESE DU RESEAU POLY(AZO-CO-ACRF6) (50/50).....	180
2 DETERMINATION DE LA FRACTION SOLUBLE.....	180
3 ANALYSE THERMIQUE : DMTA.....	182
4 CARACTERISATION PAR MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE (AFM)	185
5 ETUDE DES PROPRIETES DE MOUILLAGE DES RESEAUX DE COPOLYMERES	186
5-1 AVANT PHOTO-IRRADIATION UV.....	186
5-2 APRES PHOTO-IRRADIATION UV	189
VI CONCLUSION	192

REFERENCES.....	194
CONCLUSION.....	196
PARTIE EXPERIMENTALE	200
I REACTIFS ET SOLVANTS.....	201
II PREPARATION DES SUBSTRATS	203
III MODES OPERATOIRES DES SYNTHESSES	205
A LES COMPOSES CONTENANT DES GROUPEMENTS CINNAMATE	205
1 FONCTIONNALISATION DE L'ACETO-BUTYRATE DE CELLULOSE	205
2 ELABORATION DES RESEAUX SIMPLES DE CAB ET CABG	206
3 ELABORATION DU RESEAU SIMPLE DE DESMODUR® N3300	206
4 SYNTHSE DE L'ACRYLATE FLUORE.....	207
5 ELABORATION DU RESEAU SIMPLE ACRYLATE FLUORE.....	207
6 ELABORATION DES RESEAUX INTERPENETRES DE CAB/ACRF6 ET CABG/ACRF6.....	207
7 RESEAUX SEMI-INTERPENETRES (SEMI-RIP) DE CAB/ACRF6 ET CABG/ACRF6.....	208
8 SYNTHESSES EN SOLUTION DES RESEAUX	208
9 CARACTERISATION DES RESEAUX DE POLYMERES	208
9-1 MESURE DES FRACTIONS SOLUBLES	208
9-2 ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (TGA).....	209
9-3 ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE (DSC).....	209
10 ANALYSES THERMOMECHANIQUES DYNAMIQUES (DMTA)	209
10-1 PRINCIPE.....	209
10-2 MATERIEL.....	210
B LES DERIVES AZOBENZENIQUES	210
1 SYNTHSE DE L'ACRYLATE D'AZOBENZENE.....	211
2 SYNTHSE DES HOMOPOLYMERES POLY(AZO) ET POLY(ACRF6), DES COPOLYMERES POLY(AZO-CO-ACRF6).....	211
2-1 SYNTHSE DE L'HOMOPOLYMERE POLY(AZO).....	211
2-2 SYNTHSE DE L'HOMOPOLYMERE POLY(ACRF6)	211
2-3 SYNTHSE DES COPOLYMERES POLY(AZO-CO-ACRF6)	212
3 SYNTHSE DES RESEAUX POLY(AZO-CO-ACRF6).....	212
3-1 RESEAUX SIMPLE POLY(AZO).....	212
3-2 SYNTHSE DES CO-RESEAUX POLY(AZO-CO-ACRF6)	213
IV DEPOT PAR SPIN-COATING.....	213
V MONOCOUCHE DE LANGMUIR ET FILMS DE LANGMUIR-BLODGETT ...	214
1 LA CUVE	214
2 ELABORATION DES MONOCOUCHE	215
3 TRANSFERT DE LANGMUIR-BLODGETT	215
3-1 LES SUBSTRATS.....	215
3-2 LE TRANSFERT	216
VI PHOTO-IRRADIATION DES SURFACES PHOTOSENSIBLES.....	217
VII TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	217
1 CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STERIQUE (SEC).....	217
2 SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE	217
3 RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE RMN ¹ H.....	218
4 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR).....	218
5 SPECTROSCOPIE RAMAN.....	218
6 SPECTROSCOPIE PAR GENERATION DE FREQUENCE-SOMME (SFG).....	218
7 REFLECTIVITE.....	219
8 MICROSCOPE A L'ANGLE DE BREWSTER.....	221
9 MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE (AFM).....	222
9-1 PRINCIPE.....	222
9-2 MATERIEL.....	223
10 MESURES D'ANGLES DE CONTACT	223
10-1 MATERIEL.....	223

10-2 PRINCIPE.....	224
REFERENCES.....	226
ANNEXE.....	227
I SURFACES DE POLYMERES CELLULOSIQUES MODIFIES PAR DES GROUPEMENTS CINNAMATE	228
1 SPECTROSCOPIE VIBRATIONNELLE PAR GENERATION DE FREQUENCE SOMME (SFG)	228
2 ANALYSES THERMIQUES	229
II SURFACES DE COPOLYMERES PORTANT DES GROUPEMENTS AZOBENZENE	230

INTRODUCTION

L'élaboration de surfaces dont les propriétés de mouillage sont modulables sous l'action d'un stimulus externe comme la lumière, la température ou un champ électrique a fait l'objet de nombreuses études ces dernières années [1], notamment pour des applications dans le domaine de recherche récent de la microfluidique [1,2,3]. L'étude de la mise en mouvement de microvolumes de liquide sur une surface pour des fonctions de distribution ou de mélange de liquides constitue le domaine de la microfluidique discrète avec pour principale cible la miniaturisation d'opérations d'analyses chimiques et biologiques [4,5].

Parmi les différents types de stimuli, la lumière présente de nombreux avantages ; elle interagit avec le matériau sans contact, avec précision mais aussi avec une intensité et une longueur d'onde modulables. Le photo-contrôle de la mouillabilité constitue donc une voie intéressante et prometteuse pour induire un déplacement photo-assisté d'une goutte de liquide.

Les matériaux photosensibles peuvent être divisés en deux catégories : les matériaux inorganiques, principalement les oxydes de Titane (TiO_2) et de Zinc (ZnO) [6,7], et les matériaux organiques contenant des groupements photosensibles [8,4]. Les composés organiques photosensibles offrent l'avantage de permettre d'ajuster la structure du composé en fonction des applications envisagées, parmi lesquelles on peut citer la mémoire optique [9], les interrupteurs moléculaires [10], les dispositifs d'affichage à base de cristaux liquides [11] ou encore le photo-contrôle du mouillage [12].

Les matériaux organiques photosensibles utilisent la propriété de certains groupements organiques de se présenter sous la forme de deux diastéréoisomères E/Z ou respectivement *trans/cis*. L'isomérisation *trans*→*cis* des groupements photosensibles est induite par la lumière UV et s'accompagne d'un changement de géométrie de la molécule entraînant une variation de son moment dipolaire. Cette modification du moment dipolaire génère une variation de l'énergie de surface du matériau qui fait de ces groupements des candidats potentiels pour l'élaboration de surfaces à mouillabilité photo-contrôlable.

Dans ce cadre, la recherche s'est principalement focalisée ces dernières années sur les azobenzènes et leurs dérivés en raison de la stabilité des isomères et de leur photo-isomérisation réversible au cours de plusieurs cycles alternant photo-irradiation UV et visible [13,14]. Les cinnamates constituent d'autres groupements photosensibles qui peuvent s'isomériser mais également dimériser sous irradiation UV. Ainsi, leur capacité à photo-dimériser est utilisée pour le photo-alignement des cristaux liquides [15,16,17] ou la synthèse de réseaux [18]. En revanche, à l'inverse des azobenzènes, les propriétés de mouillage photo-induites de composés modifiés par des groupements cinnamate n'ont à notre connaissance encore jamais été étudiées.

La méthode de préparation des matériaux photo-modulables et la structure du composé photosensible peuvent définir les processus photochimiques intervenant dans le matériau. Ainsi, l'isomérisation *trans*→*cis* des azobenzènes entraîne un changement important de la géométrie du groupement photosensible. Elle peut donc être entravée si le volume disponible n'est pas suffisant ou générer une modification de la morphologie du matériau, notamment de la rugosité de la surface [19,20]. Dans le cas des groupements photo-réliculables tels que les cinnamates, la dimérisation ne peut intervenir que si la distance et l'orientation des groupements sont appropriées [21]. Ainsi, selon la structure de la molécule et la méthode d'élaboration du matériau, les processus d'isomérisation et/ou de dimérisation seront susceptibles d'intervenir.

Différentes techniques ont été utilisées pour la préparation de surfaces photosensibles photo-contrôlables telles que le dépôt de monocouche par la technique de Langmuir-Blodgett [19], le dépôt par spin-coating [20] ou le greffage de composés photosensibles sur une surface de Silicium [22].

Ce travail de recherche a consisté en la synthèse et la caractérisation de polymères contenant des groupements cinnamate ou azobenzène. Pour chaque type de polymère, trois méthodes d'élaboration des surfaces photosensibles ont été utilisées, le dépôt sur substrat solide de monocouches organisées en utilisant la technique de Langmuir-Blodgett ou de films plus épais et désordonnés par spin-coating et enfin la synthèse de réseaux de polymères. Ainsi, les deux premières méthodes conduisent à la formation de films alors que la dernière donne lieu à un matériau réticulé. Après caractérisation des différents films et réseaux de polymères, les propriétés de mouillage des surfaces ont été étudiées avant et après photo-irradiation dans l'UV et corrélées aux processus photochimiques mis en évidence.

Le manuscrit se décompose en trois chapitres.

Le premier chapitre présente quelques généralités sur le mouillage. Les propriétés des groupements photosensibles azobenzène et cinnamate utilisés dans cette thèse sont ensuite décrites, enfin un état de l'art sur les surfaces photosensibles à mouillabilité modulable est présenté.

Le deuxième chapitre est consacré aux surfaces photosensibles obtenues à partir d'un polymère dérivé de la cellulose, l'acéto-butyrates de cellulose (CAB), sur lequel nous avons greffé des groupements cinnamate. Les polymères cellulosiques obtenus avec différentes densités de groupements cinnamate (CABg) ont été notamment caractérisés en solution par spectroscopie UV-visible et RMN ¹H afin d'étudier les processus photochimiques mis en jeu.

Des films de Langmuir-Blogett de CABg ont ensuite été élaborés après une caractérisation préalable des monocouches de Langmuir à l'interface air-eau par mesures thermodynamiques et microscopie à l'angle de Brewster. Les processus photochimiques mis en jeu lors de l'irradiation UV des groupements cinnamate dans les monocouches à l'interface air-eau ont également été étudiés par spectroscopie par génération de fréquence somme (SFG).

Le deuxième type de surfaces de CABg a été obtenu par spin-coating. Afin de déterminer les processus photochimiques intervenant au sein des films, des spectres UV-visible ont été enregistrés à différents temps de photo-irradiation dans l'UV.

Enfin, des réseaux simples de CABg ont été synthétisés et caractérisés par mesure de la fraction soluble et analyse thermomécanique dynamique. Le réseau cellulosique a ensuite été associé à un réseau polyacrylate fluoré de façon à évaluer l'effet de l'environnement des groupements cinnamate sur leur capacité à s'isomériser après photo-irradiation. De plus, cette architecture de réseau interpénétré permet d'envisager de faire varier les propriétés de mouillage des surfaces, soit en modifiant la composition initiale du réseau, soit par isomérisation du groupement photosensible.

La topographie des différentes surfaces a ensuite été caractérisée par microscopie à force atomique puis des mesures dynamiques d'angles de contact de l'eau et du diiodométhane ont été effectuées avant et après photo-irradiation UV.

Le troisième et dernier chapitre est consacré à la préparation et à la caractérisation de surfaces photosensibles présentant des fonctions azobenzène. Des copolymères ont été synthétisés à partir d'acrylate d'azobenzène et d'acrylate fluoré en différentes proportions de façon à faire varier la densité de groupements azobenzène. La démarche utilisée est similaire à celle du chapitre précédent : des films de Langmuir-Blodgett, des films spin-coatés et des réseaux de copolymères photosensibles ont été élaborés et caractérisés. L'effet de la densité de groupements azobenzène et du mode de préparation des surfaces sur les propriétés de mouillage photo-induites a été étudié.

REFERENCES

- [1] B. C. Bunker, *Mater. Sci. Eng. R*, **62**, 157 (2008).
- [2] Y. Ito, M. Heydari, A. Hashimoto, T. Konno, A. Hirasawa, S. Hori, K. Kurita, A. Nakajima, *Langmuir*, **23**, 1845 (2007).
- [3] Y. Fouillet, CEA-Léti-MINATEC, Plate-forme microfluidique discrète et électromouillage, 18ème Congrès Français de Mécanique Grenoble, 27-31 août (2007).
- [4] S. Wang, Y. Song, L. Jiang, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **8**, 18 (2007).
- [5] N. Katsonis, M. Lubomska, M. M. Pollard, B. L. Feringa, P. Rudolf, *Prog. Surf. Sci.*, **82**, 407 (2007).
- [6] M. Miyauchi, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Chem. Mater.*, **14**, 2812 (2002).
- [7] H. Liu, L. Feng, J. Zhai, L. Jiang, D.B. Zhu, *Langmuir*, **20**, 5659 (2004).
- [8] B. Xin, J. Hao, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 769 (2010).
- [9] C. S. Hsu, *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 829 (1997).
- [10] C. Sanchez; R. Cases, R. Alcalá, A. Lopez, M. Quintanilla, L. Oriol, M. Millaruelo, *J. Appl. Phys.*, **89**, 5299 (2001).
- [11] W.R. Folks, YU. A. Reznikov, S. N. Yarmolenko, O. D. Lavrentovich, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **292**,183 (1997).
- [12] B. Xin, J. Hao, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 769 (2010).
- [13] R. H. El Halabieh, O. Mermut, C. J. Barrett, *Pure and Applied Chemistry*, **76**, 1445 (2004).
- [14] G. Kevin, Yager and Christopher J. Barrett, *Smart Light-Responsive Materials*. Edited by Yue Zhao and Tomiki Ikeda Copyright ©, John Wiley & Sons, Inc. (2009)
- [15] V. Shibaev, A. Bobrovsky, N. Boiko, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 729 (2003).
- [16] Lee, S. W.; Kim, S. I.; Lee, B.; Choi, W.; Chae, B.; Kim, S. B.; Ree, M. *Macromolecules*, **36**, 6527 (2003).
- [17] K. Ichimura, Y. Akita, H. Akiyama, K. Kudo, Y. Hayashi, *Macromolecules*, **30**, 903 (1997).
- [18] M. Kamath, J. Kincaid, B. K. Mandal, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 45 (1996).
- [19] C. Feng, Y. Zhang, J. Jin, Y. Song, L. Xie, G. Qu, L. Jiang, D. Zhu, *Langmuir*, **17**, 4593 (2001).
- [20] M. Y. Paik, S. Krishnan, F. You, X. Li, A. Hexemer, Y. Ando, S. H. Kang, D. A. Fischer, E. J. Kramer, C. K. Ober, *Langmuir*, **23**, 5110 (2007).
- [21] S. W. Lee, S. I. Kim, B. Lee, W. Choi, B. Chae, S. B. Kim, M. Ree, *Macromolecules*, **36**, 6527 (2003).
- [22] N. Delorme, J. Bardeau, A. Bulou, F. Poncin-Epaillard, *Langmuir*, **21**, 12278 (2005).

CHAPITRE I

BIBLIOGRAPHIE

Ce chapitre présente un état de l'art sur les surfaces dont les propriétés de mouillage peuvent être modulées.

Après quelques généralités sur le mouillage, les différentes approches permettant de moduler les propriétés de mouillage d'une surface seront abordées. Nous nous intéresserons ensuite aux surfaces organiques photosensibles qui font l'objet de cette thèse. Les propriétés photochimiques en solution et en film de composés portant des groupements photosensibles cinnamate et azobenzène seront décrites. Enfin, une partie bibliographique consacrée aux propriétés de mouillage des différentes surfaces organiques photosensibles élaborées sera présentée.

I Généralités sur le mouillage

Le mouillage décrit les phénomènes physiques lorsque trois phases, dont au moins une est liquide, sont mises en contact. Après quelques généralités sur le comportement d'une goutte liquide sur une surface plane et homogène, l'influence d'inhomogénéités chimiques ou de la rugosité sera présentée. Les paramètres physiques susceptibles de moduler les propriétés de mouillage seront ensuite décrits.

1 Propriétés de mouillage d'une surface : généralités

1-1 Notion de tension interfaciale

Au sein d'un liquide, une molécule subit des interactions attractives de la part de ses voisines, celles-ci se compensent. En revanche, une molécule située au voisinage de l'interface liquide-gaz ressent d'une part des attractions fortes de la part des molécules situées à l'intérieur du liquide et d'autre part des attractions faibles de la part des molécules gazeuses. Cette organisation n'étant pas favorable d'un point de vue énergétique, les molécules du liquide ont tendance à s'entourer d'autant d'autres molécules que possible et donc à minimiser l'aire occupée par l'interface liquide-gaz (Figure 1-1).

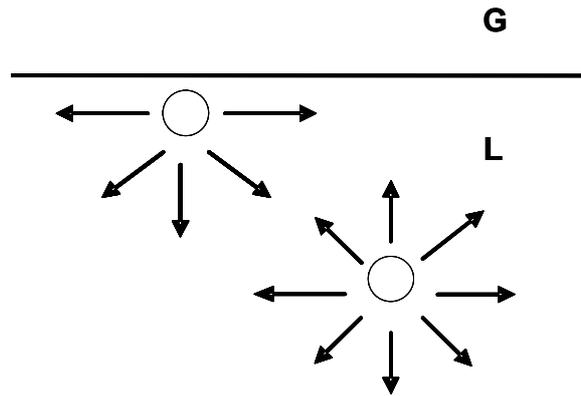


Figure 1-1 : Interaction d'une molécule au sein et à la surface du liquide.

Ceci se traduit par l'existence d'une tension superficielle notée γ_L , qui se définit comme l'énergie libre à fournir pour augmenter la surface S de l'interface liquide-gaz d'une unité d'aire.

$$\gamma = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{T, n_i} \quad (1)$$

La tension superficielle est donc une énergie par unité de surface ou de façon équivalente une force par unité de longueur. L'unité utilisée pour γ_L est le mN/m ou le mJ/m².

Cette définition s'étend aux interfaces solide-liquide ou solide-gaz pour lesquelles le terme de tension interfaciale est utilisé.

1-2 Relation de Young

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide, deux comportements peuvent être obtenus :

- a) Mouillage total

Le liquide s'étale complètement sur la surface solide, (Figure 1-2-a).

- b) Mouillage partiel

Le liquide forme une goutte dont l'angle de contact avec le substrat est θ_e ; il existe ainsi une ligne de contact appelée ligne triple à l'interface entre les phases liquide, vapeur et solide, (Figure 1-2-b).

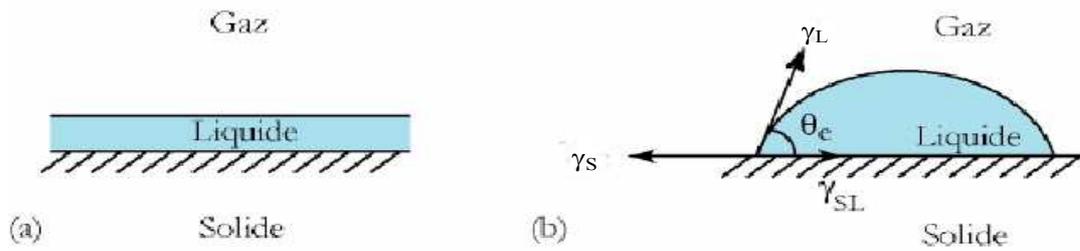


Figure 1-2 : (a) Mouillage total, (b) Mouillage partiel.

En 1805, Young [1] propose une représentation vectorielle des forces capillaires s'appliquant sur la ligne triple et permettant de décrire l'équilibre thermodynamique d'une goutte de liquide sur un solide. La projection sur la surface solide des forces de tension interfaciale associées aux trois interfaces donne :

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta_e \quad (2)$$

où γ_S est la tension interfaciale solide/gaz, γ_{SL} la tension interfaciale solide/liquide, γ_L la tension interfaciale liquide/gaz ou tension superficielle du liquide et θ_e l'angle de contact du liquide sur le solide.

Cette relation montre que l'angle de contact θ_e ne dépend que des différentes tensions interfaciales entre liquide, gaz et solide.

1-3 Energie de surface

La tension interfaciale solide-gaz γ_S , ou énergie de surface du solide, est un paramètre permettant de prédire le comportement de mouillabilité d'un liquide sur la surface. Dans le cas des surfaces de basse énergie, comme celles de polymères sur lesquelles tous les liquides ne s'étalent pas, γ_S peut être obtenu en utilisant la relation d'Young. En effet, la tension superficielle du liquide γ_L et l'angle de contact de la goutte θ_e peuvent être obtenus expérimentalement. Seule la tension interfaciale solide-liquide γ_{SL} reste inconnue. Différentes théories [2,3,4] ont été développées dans la littérature afin de modéliser γ_{SL} qui est une fonction de γ_S et des interactions spécifiques entre le solide et le liquide. Ces interactions peuvent être divisées en deux classes :

- Les forces de Van der Waals qui sont des forces attractives de nature électrostatique.

Trois types d'interactions sont à l'origine de ces forces :

-Les forces de Keesom, forces d'orientation, sont dues à des interactions entre dipôles permanents.

-Les forces de Debye, forces d'induction, sont dues à des interactions entre un dipôle permanent et un dipôle induit.

-Les forces de London, forces de dispersion, résultent des interactions entre les dipôles instantanés des molécules. Ce sont les seules forces de van der Waals existant entre molécules apolaires. Elles sont en général majoritaires.

- Les interactions acide-base qui ont deux contributions prédominantes, les forces d'association et les forces de transfert.

Les forces d'association sont des interactions attractives conduisant à la formation de liaisons hydrogène entre des atomes électronégatifs et des atomes d'hydrogène ayant par ailleurs une liaison covalente avec des atomes similaires. Ces liaisons impliquent spécifiquement et uniquement des atomes d'hydrogène dont la très petite taille et la tendance à se polariser positivement permettent une interaction assez intense avec les atomes électronégatifs voisins. Les effets de transferts de charge, quant à eux, sont dus à la déformation des nuages électroniques par recouvrement, lorsque deux molécules sont en proche contact.

Ainsi, γ_{SL} est modélisé dans la littérature selon 2 types d'approches [3,4,5,6,7]:

-Les approches équation d'état qui prennent en compte les interactions à l'interface liquide-solide de façon globale. Elles permettent d'accéder à l'énergie de surface totale d'un solide.

-Les approches « composantes de tension de surface » qui prennent compte les interactions spécifiques entre le liquide et le solide.

Ces méthodes ne seront pas développées.

2 Surfaces texturées

2-1 Angle d'avancée, angle de reculée, hystérésis de l'angle de contact

Dans le cas d'une surface plane et homogène, l'angle de contact d'une goutte posée sur un substrat est l'angle d'équilibre θ_e défini par Young. Toutefois, les surfaces réelles ne sont jamais parfaitement homogènes et planes. Sur des surfaces présentant une rugosité et/ou des hétérogénéités chimiques, on mesure un angle de contact apparent θ^* qui diffère de celui obtenu sur la surface idéale correspondante. Cet angle varie entre deux valeurs extrêmes, un

angle dit d'avancée θ_a et un angle dit de reculée θ_r . Pour un matériau rugueux et/ou présentant des hétérogénéités chimiques, les angles d'avancée et de reculée sont considérés comme les seuls paramètres de mouillage intrinsèques de la surface [8]. La différence entre ces deux angles ($\theta_a - \theta_r$) est appelée hystérésis de l'angle de contact. Elle augmente avec les hétérogénéités chimiques et la rugosité de la surface. Néanmoins, en 1964, Johnson et Dettre [9] ont montré que lorsque la rugosité dépasse un certain seuil, l'hystérésis devient très faible car des poches d'air se forment sous la goutte : ce type de surface est dit super-hydrophobe : θ_a est très élevé ($>150^\circ$) et ($\theta_a - \theta_r$) très faible. Dans la nature, un grand nombre de plantes et d'insectes présentent des propriétés de mouillage particulières. L'un des exemples les plus connus est l'effet Lotus, qui est un phénomène de super-hydrophobie observé sur les feuilles de Lotus présentant une rugosité à deux échelles, nanométrique et micrométrique. Cette particularité confère à la surface des propriétés autonettoyantes.

Expérimentalement, deux méthodes de mesures dynamiques sont utilisées pour mesurer θ_a et θ_r :

-La méthode de la seringue (Figure 1-3) : Après dépôt de la goutte liquide sur la surface, du liquide y est ajouté à l'aide d'une seringue. L'angle d'avancée θ_a correspond à l'angle de contact mesuré au moment où la ligne triple se met en mouvement. De la même manière, l'angle de reculée θ_r est mesuré au moment où la ligne triple se déplace lorsque du liquide est extrait de la goutte.

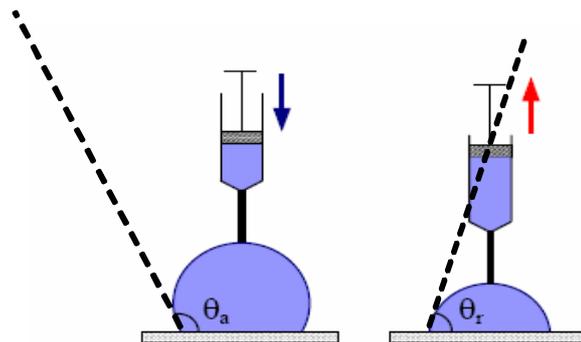


Figure 1-3: Mesures des angles d'avancée et de reculée d'un liquide sur une surface

-La méthode d'inclinaison (Figure 1-4) : Cette technique que nous avons utilisée dans ce travail permet de s'affranchir du contact entre la seringue et le liquide (Partie Expérimentale §

VII-10). Elle consiste à incliner la surface sur laquelle est déposée la goutte de liquide à vitesse constante.

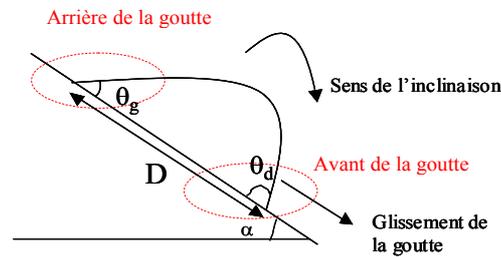


Figure 1-4 : Schéma d'une goutte de liquide lors de l'inclinaison d'un angle α du plateau.

Les angles d'avancée θ_a et de recul θ_r sont alors les angles mesurés respectivement à l'avant et à l'arrière de la goutte dans le sens du glissement, juste avant que la ligne triple ne se déplace.

2-2 Mouillabilité des surfaces texturées

Dans la littérature, des modèles permettent de décrire les effets des hétérogénéités chimiques et de la rugosité d'un matériau sur l'angle de contact.

2-2-1 Surfaces chimiquement hétérogènes

En 1944, Cassie et Baxter [10] se sont intéressés aux propriétés de mouillage d'une surface plane mais chimiquement hétérogène. Le modèle de Cassie-Baxter décrit ainsi le mouillage d'un liquide donné sur une surface constituée de deux composants de nature chimique différente, notés 1 et 2, sur lesquels les angles de contact de Young sont respectivement θ_1 et θ_2 .

Une goutte de liquide déposée sur cette surface présente un angle de contact apparent noté θ^* qui s'exprime en fonction de θ_1 et θ_2 .

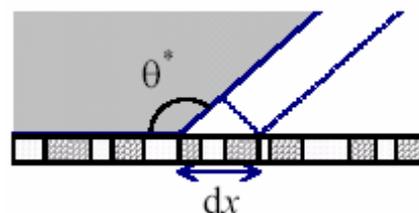


Figure 1-5 : Déplacement infinitésimal de la ligne de contact sur une surface mixte.

θ^* est obtenu en effectuant un déplacement infinitésimal de la ligne triple et en exprimant la variation d'énergie correspondante (Figure 1-5) :

$$dE^* = f_1 (\gamma_{S_1L} - \gamma_{S_1}) L dx + f_2 (\gamma_{S_2L} - \gamma_{S_2}) L dx + \gamma_L \cos\theta^* L dx \quad (4)$$

où L est l'extension latérale de la ligne de contact et f_1 et f_2 , les fractions de la surface occupées par les deux composés chimiques.

L'introduction de la relation de Young pour chacun des deux solides ($\cos\theta_1 = (\gamma_{S_1} - \gamma_{S_1L}) / \gamma_L$ et $\cos\theta_2 = (\gamma_{S_2} - \gamma_{S_2L}) / \gamma_L$) conduit à la relation de Cassie-Baxter :

$$\cos\theta^* = f_1 \cos\theta_1 + f_2 \cos\theta_2 \quad (5)$$

2-2-2 Surfaces rugueuses

Considérons une goutte liquide déposée sur une surface rugueuse mais chimiquement homogène, de telle manière que le liquide épouse le relief de la surface (Figure 1-6).

Wenzel [11] fut l'un des premiers à essayer de comprendre l'influence de la rugosité sur le mouillage. En 1936, il établit une relation entre l'angle de contact apparent θ^* du liquide et l'angle d'équilibre de Young θ_e mesuré sur la surface plane du même matériau.

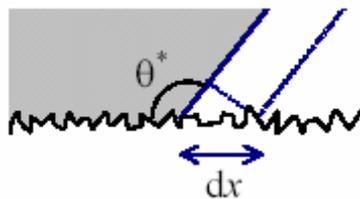


Figure 1-6 : Déplacement infinitésimal de la ligne de contact d'une goutte sur une surface rugueuse: modèle de Wenzel.

La rugosité de la surface, notée r , est définie comme le rapport de l'aire de la surface réelle sur l'aire de la surface projetée. Ainsi, $r = 1$ pour une surface lisse.

Lors d'un déplacement infinitésimal dx de la ligne triple, la variation d'énergie s'écrit :

$$dE^* = r (\gamma_{SL} - \gamma_S) L dx + \gamma_L \cos\theta^* L dx \quad (6)$$

où L est l'extension latérale de la ligne triple.

A l'équilibre, $dE^*=0$, il s'ensuit:

$$\cos\theta^* = r (\gamma_S - \gamma_{SL}) / \gamma_L \quad (7)$$

En introduisant la relation de Young, on obtient la relation de Wenzel suivante :

$$\cos\theta^* = r \cos\theta_e \quad (8)$$

La rugosité r étant supérieure à 1, cette relation se traduit par deux types de comportement. Si le matériau est hydrophile ($\theta_e < 90^\circ$), l'angle apparent sera inférieur à l'angle de contact de Young, et réciproquement, supérieur s'il est hydrophobe ($\theta_e > 90^\circ$). La rugosité a donc pour effet d'amplifier les propriétés de mouillage du solide, hydrophobie ou hydrophilie.

3 Les différents paramètres permettant de moduler le mouillage

La modulation des propriétés de mouillage d'une surface nécessite un stimulus externe [12]. Cette partie décrit les principaux stimuli répertoriés dans la littérature tels que la température, le champ électrique ou la lumière.

3-1 La température

La composition chimique de la surface de films de composés thermosensibles peut être modulée en ajustant la température. Il s'ensuit des modifications de leurs propriétés de mouillage.

Le poly(N-isopropylacryl-amide) (PNIPAAm) est l'un des polymères thermosensibles les plus étudiés (Figure 1-7). Il présente une température critique inférieure de solubilité (LCST, Lower Critical Solution Temperature) de 32°C [13,14]. Au-dessous de la LCST, il est gonflé et hydrophile, alors qu'au-dessus de la LCST, il se contracte et devient hydrophobe [15,16].

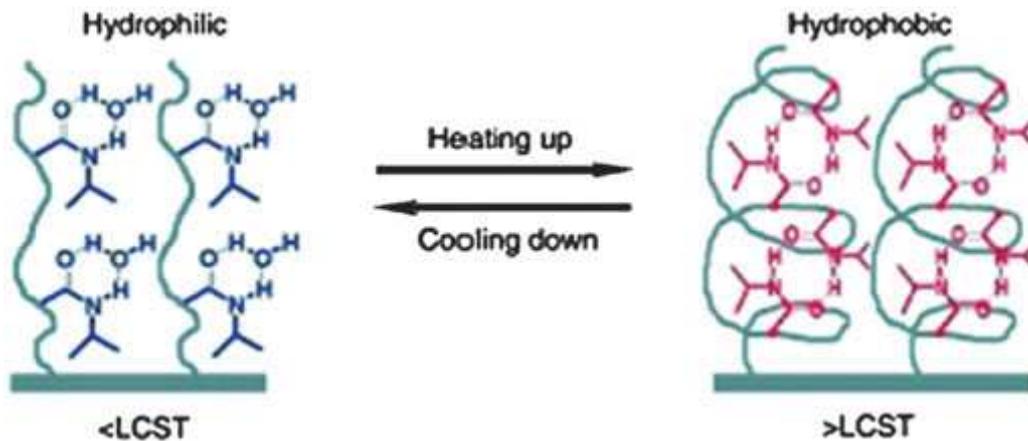


Figure 1-7 : Effet de la température sur le PNIPAAm [15,16].

Des films de PNIPAAm peuvent être aisément greffés sur des substrats lisses ou rugueux [17,18]. Sur une surface lisse, l'angle de contact de l'eau varie de 23 à 63° selon que l'on se place en-dessous ou au-dessus de la LCST. La variation d'angle de contact peut même atteindre 100° sur des films de PNIPAAm déposés sur un substrat rugueux d'oxyde d'aluminium nanoporeux [19].

La modulation des propriétés de mouillage en utilisant les propriétés thermosensibles de certains polymères présente cependant certains inconvénients. En effet, il n'est pas toujours facile de contrôler la LCST. Ainsi, la substitution du groupement propyle par un groupement méthyle ou éthyle dans le PNIPAAm entraîne la disparition de la LCST [20]. De plus, ce type de surfaces ne permet pas d'envisager une modulation locale des propriétés de mouillage.

3-2 Le champ électrique : l'électro-mouillage

En 1993, Berge [21] est le premier à expérimenter la technique d'électro-mouillage. Une goutte conductrice (liquide faiblement salin par exemple) est déposée sur un matériau diélectrique isolant et hydrophobe recouvrant une électrode (Figure 1-8).

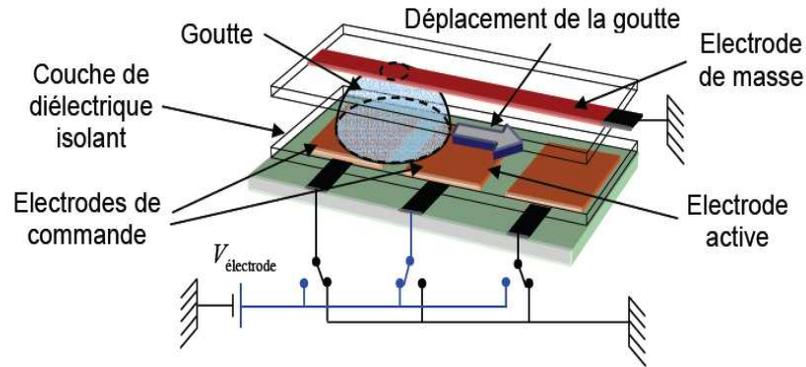


Figure 1-8 : Goutte de liquide sur un solide isolant au-dessus d'une électrode soumise à une tension [22].

L'application d'une différence de potentiel entre la goutte et l'électrode se traduit par une diminution de l'angle de contact selon l'équation dite de Berge ou de Lippman-Young [23] :

$$\cos(\theta_v) - \cos(\theta_e) = cV^2/2\gamma \quad (9)$$

où θ_v est l'angle de contact mesuré lorsqu'une différence de potentiel V est appliquée, θ_e est l'angle d'équilibre de Young, γ la tension superficielle du liquide, c la capacitance de la couche diélectrique par unité de surface.

Cette équation suppose que :

- Les énergies interfaciales sont indépendantes de la tension appliquée.
- Le liquide est conducteur.
- La contribution des bords de la goutte à l'énergie électrostatique est négligeable.

En utilisant un pavage d'électrodes, il est possible de localiser les zones où la différence de potentiel est appliquée. Une goutte entre deux électrodes, dont l'une d'elle est actionnée, tend à glisser vers cette dernière [24].

Cette technique présente un grand potentiel pour de nombreuses applications comme la fabrication d'écrans (téléphone, appareil photo...), les lentilles liquides ou encore dans les dispositifs de pompage [25,26,27]. Toutefois, elle n'est applicable qu'à des liquides conducteurs.

3-3 La lumière

Parmi les différents stimuli externes exposés, la lumière présente de nombreux avantages. Elle peut interagir avec le matériau sans contact direct et avec une grande précision. De plus, elle offre de nombreuses possibilités de modulation en termes d'intensité et de longueur d'onde.

Les matériaux photosensibles peuvent être divisés en deux grandes classes, les oxydes inorganiques [28, 29] et les matériaux organiques [12,30].

Ce paragraphe présente brièvement certaines propriétés des matériaux inorganiques. Les surfaces organiques photosensibles, qui font l'objet de cette thèse, sont développées dans le paragraphe suivant.

Le dioxyde de titane (TiO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO) sont les matériaux photosensibles inorganiques les plus étudiés dans le cadre de l'élaboration de surfaces dont les propriétés de mouillage sont modulables.

En 1997, Wang et *coll.* [31] observent que des surfaces de TiO_2 deviennent superhydrophiles après irradiation UV. Ainsi, alors que l'angle de contact de l'eau est initialement de $72 \pm 1^\circ$, un mouillage total est mis en évidence après exposition de la surface aux UV. Le phénomène est réversible lorsque les surfaces sont stockées dans le noir durant plusieurs heures. Le même effet a été identifié sur d'autres oxydes métalliques comme ZnO , SnO_2 ou V_2O_5 [32, 33, 36]. Ainsi, sur un substrat lisse de ZnO , l'angle de contact, initialement de 109° , diminue à 10° après irradiation UV. Après un séjour dans l'obscurité, la surface retrouve sa nature hydrophobe.

En outre, la variation d'angle de contact peut être amplifiée en augmentant la rugosité de surface de façon à obtenir une surface initialement superhydrophobe. Feng et *coll.* [34] ont ainsi élaboré, par dépôt en phase vapeur, des films de TiO_2 présentant une structuration à deux échelles, nanométrique et micrométrique, comme les feuilles de lotus (Figure 1-9-a). L'angle de contact initial est de 154° et un mouillage total est observé après irradiation UV. De plus, les propriétés de mouillage sont réversibles sur plusieurs cycles alternant irradiation et stockage dans l'obscurité (Figure 1-9-b).

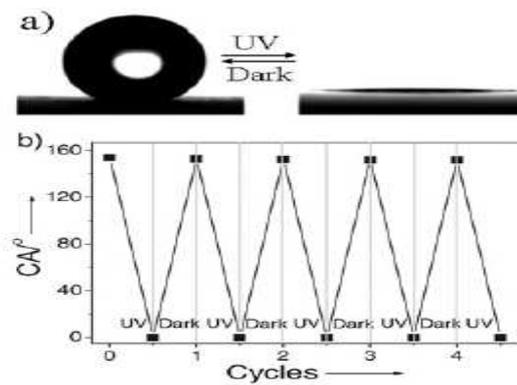


Figure 1-9 : Variation de l'angle de contact (a) avant et après irradiation de films de TiO₂ et (b) Cycles alternant irradiation UV et séjour dans l'obscurité [34].

Ce type de films a ainsi été utilisé en tant que revêtements à fonctionnalité autonettoyante [35].

Toutefois, les processus mis en jeu ne sont pas encore bien compris. Dans un premier temps, la super-hydrophilie obtenue après irradiation UV a été attribuée à l'élimination de la couche de contamination via un processus de décomposition photocatalytique. Cette hypothèse a cependant été remise en cause par Miyauchi et *coll.* [36]. En effet, sur les surfaces de SrTiO₃ dont l'activité photocatalytique est aussi élevée que celle de TiO₂, aucune variation d'angle de contact n'est décelée après photo-irradiation UV. La super-hydrophilie des surfaces de TiO₂ serait finalement plus probablement liée à des modifications structurales de surface. Ainsi, au cours de la photo-irradiation UV, les électrons de la bande de valence sont excités dans la bande de conduction et des paires électrons/trous sont donc photo-générées. Ce phénomène induit des modifications structurales générant des groupements hydroxyle superficiels qui rendent la surface super-hydrophile [31,37].

Ces oxydes semi-conducteurs photosensibles ont un avenir prometteur pour l'élaboration de surfaces à mouillabilité modulable. Toutefois, en l'absence d'irradiation UV, le caractère super-hydrophile ne perdure pas. De plus, la réversibilité se fait selon un processus passif (séjour dans l'obscurité pendant plusieurs heures), ce qui ne permet pas une commutation rapide entre les deux états. Ceci limite l'utilisation de ces composés pour le déplacement de gouttes, et par conséquent pour des applications en microfluidique.

Les surfaces stimulables contenant des groupements organiques photosensibles peuvent être de bonnes candidates afin de surmonter le problème du transport de liquide.

II Surfaces organiques photosensibles

L'élaboration de matériaux organiques photo-stimulables offre l'avantage par rapport aux matériaux inorganiques de permettre d'ajuster la structure du composé en fonction des propriétés de surface recherchées.

Nous présenterons brièvement les différents groupements photosensibles répertoriés dans la littérature, puis, l'état de l'art des travaux menés sur la préparation de surfaces de polymères photosensibles. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux surfaces dont les propriétés de mouillage sont photo-contrôlables.

A Groupements photosensibles

1 Isomérisation

Certains composés organiques ont la propriété particulière de se présenter sous la forme de deux diastéréoisomères *trans* et *cis* (notés E et Z selon la nomenclature de Cahn, Ingold et Prelog). La Figure 1-10 montre l'exemple d'un alcène dont l'isomérisation *trans*→*cis* ou *cis*→*trans* s'effectue sous irradiation à une longueur d'onde appropriée ou par voie thermique. La différence de conformation des deux isomères implique des variations de certaines propriétés du composé, notamment son coefficient d'extinction molaire, son indice de réfraction et son moment dipolaire. Cette variation de moment dipolaire est mise à profit pour moduler l'énergie de surface des matériaux organiques photo-isomérisables. La mouillabilité de leurs surfaces est alors photo-contrôlable [12].

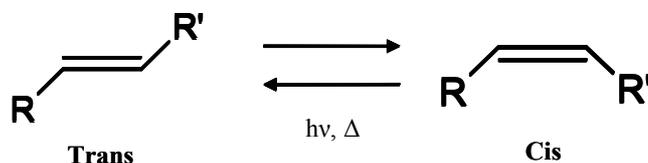


Figure 1-10 : Schéma de l'isomérisation d'un alcène

Ces dernières années, un grand nombre de travaux de recherche a concerné les azobenzènes et leurs dérivés en raison de leur photo-isomérisation réversible et de la stabilité des isomères [38]. Ces chromophores sont utilisés dans l'élaboration de surfaces à mouillabilité modulable mais aussi pour des applications dans le domaine du stockage optique ou l'élaboration d'interrupteurs moléculaires [39,40].

Les cinnamates constituent d'autres groupements photosensibles qui, à notre connaissance, n'ont jamais été étudiés pour le photo-contrôle des propriétés de mouillage mais dont les applications potentielles au sein de dispositifs d'affichage à base de cristaux liquides ont été démontrées [41,42,43].

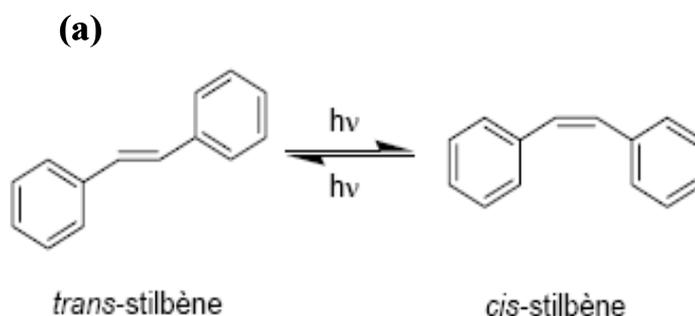
2 Les composés Azobenzène

Les azobenzènes sont caractérisés par deux groupements aromatiques séparés par une double liaison -N=N- azoïque (Figure 1-11-b). Ils sont souvent comparés aux stilbènes (Figure 1-11-a) car leur structure en est proche. Ces composés présentent une forte conjugaison responsable de leur coloration et sont ainsi très utilisés dans l'industrie des colorants.

Les azobenzènes ont été observés pour la première fois sous la forme de lamelles cristallines par Noble [44] mais c'est en 1937 que Hartley [45] a mis en évidence l'existence de deux diastéréoisomères.

2-1 Propriétés des isomères azobenzène

Les azobenzènes et leurs dérivés peuvent s'isomériser sous l'effet d'une irradiation à une longueur d'onde appropriée dépendant de la nature du composé azoïque. Le temps de réaction est de quelques picosecondes et la barrière d'activation de l'ordre de 200 kJ/mol [46]. De plus, le processus d'isomérisation *cis*→*trans* inverse peut-être obtenu par irradiation à une longueur d'onde plus élevée ou par voie thermique. En 1937, Hartley a montré que la forme *trans* est plus stable que la forme *cis*, il existe ainsi une différence d'énergie entre les deux formes de l'ordre de 50 kJ/mol à température ambiante [47] (Figure 1-11-c). Le temps de vie de la molécule *cis*-azobenzène est néanmoins de plusieurs heures.



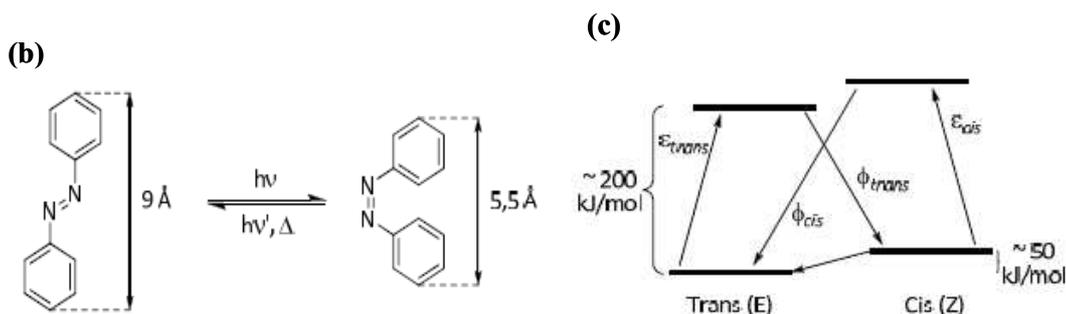


Figure 1-11 : (a) Isomérisation du stilbène (b) Isomérisation réversible des composés azobenzène et (c) diagramme d'énergie simplifié des isomères azobenzène *trans* et *cis* [48].

L'isomérisation se traduit par un changement de géométrie important. En effet, comme le montre la Figure 1-11-a, la distance entre les carbones situés en position para passe de 9,0 Å dans la forme *trans* à 5,5 Å dans la forme *cis*. Ceci se traduit par une variation conséquente du moment dipolaire. Ainsi, la molécule *trans*-azobenzène étant quasiment symétrique, son moment dipolaire est pratiquement nul (0,5 D). En revanche, celui de la molécule *cis*-azobenzène, non symétrique, est de 3,1 D [49].

2-2 Spectre d'absorption UV-visible des azobenzènes

Après quelques rappels généraux de photochimie, les spectres d'absorption UV-visible des isomères azobenzène *trans* et *cis* seront présentés. Enfin, le mécanisme d'isomérisation sera discuté.

2-2-1 Notions de photochimie

La photochimie étudie les réactions chimiques sous l'action de la lumière. Lors de son éclaircissement, une molécule passe d'un état fondamental à un état excité. Les électrons de valence subissent une transition électronique et passent des orbitales moléculaires (OM) liantes ou non liantes vers des OM anti-liantes. Néanmoins, toutes les transitions ne sont pas permises. La Figure 1-12 illustre les transitions électroniques pour des orbitales moléculaires σ , π et n :

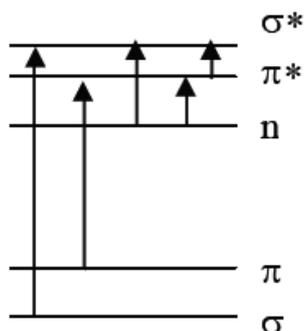


Figure 1-12 : Transitions électroniques possibles pour des orbitales de type σ , π et n .

Les transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \sigma^*$ sont possibles dans les molécules saturées ou contenant un hétéroatome avec un doublet électronique non liant. Les bandes d'absorption associées à ces transitions sont soit situées dans l'UV lointain (130 – 180 nm), soit de faible intensité. Par contre, la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ conduit à une bande d'absorption située dans l'UV. Elle est observée pour les composés qui possèdent des électrons π . Dans le cas des composés conjugués, la bande d'absorption voit son intensité augmenter et sa position se déplacer vers le visible lorsque la conjugaison augmente.

2-2-2 Spectre d'absorption UV-visible de la molécule azobenzène

Le spectre d'absorption UV de l'isomère *trans*-azobenzène (Figure 1-13) en solution dans l'éthanol [50] présente trois bandes d'absorption :

- Une bande à 228 nm correspondant à des transitions d'électrons π localisées dans les cycles benzéniques.
- Une bande de forte intensité détectée à 318 nm correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\epsilon = 20\,000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) localisée sur l'ensemble de la molécule (incluant la double liaison N=N).
- Une faible bande à 440 nm résultant de la transition $n \rightarrow \pi^*$ ($\epsilon = 400 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) due à la présence des doublets libres sur les azotes.

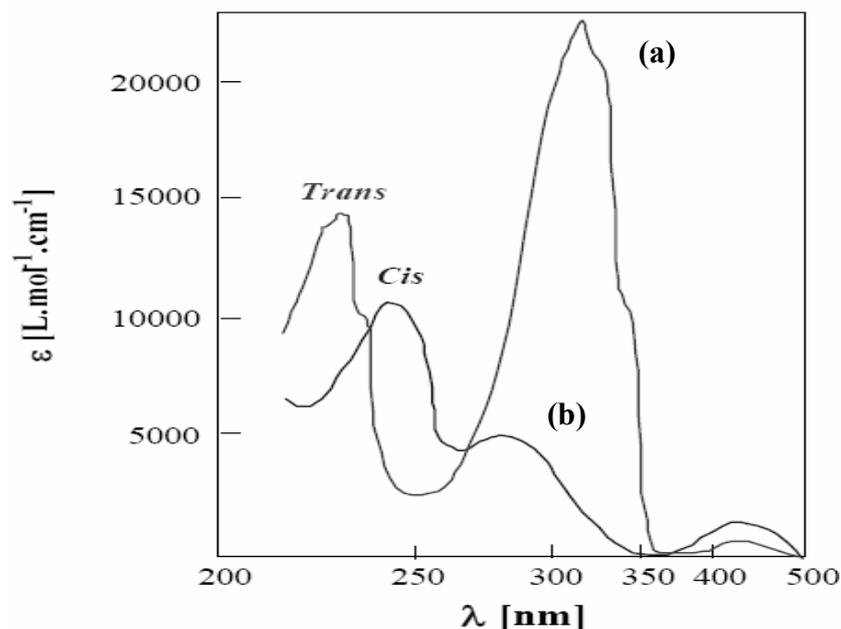


Figure 1-13 : Spectre d'absorption UV-visible du (a) *trans*-azobenzène et du (b) *cis*-azobenzène dans l'éthanol [50].

Le spectre d'absorption de l'isomère *cis* montre, d'une part, une diminution de l'intensité de la bande $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\epsilon = 7000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) associée à un déplacement hypsochrome de 320 à 260 nm et, d'autre part, une augmentation de l'intensité de la bande $n \rightarrow \pi^*$ ($\epsilon = 1500 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), cette *transition* devenant permise.

Ainsi, les spectres d'absorption des deux isomères sont très différents ce qui permet de les identifier aisément.

L'irradiation de l'isomère *trans*-azobenzène à une longueur d'onde appropriée dont la valeur sera discutée dans la suite conduit après un certain temps d'exposition à un état stationnaire caractérisé par une proportion fixe des deux isomères. Dans cet état, la vitesse de formation de l'isomère *trans* est donc égale à la vitesse de formation de l'isomère *cis*.

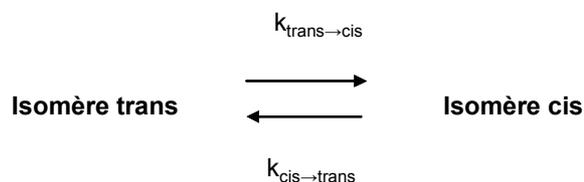


Figure 1-14 : Formation des isomères *trans* et *cis* azobenzène avec k la constante de vitesse.

En appliquant le principe de l'état photo-stationnaire, il vient :

$$\varepsilon_{trans}(\lambda) \times [trans]_{\alpha} \times \Phi_{trans \rightarrow cis} = \varepsilon_{cis}(\lambda) \times [cis]_{\alpha} \times \Phi_{cis \rightarrow trans}$$

où ε_{trans} et ε_{cis} sont les coefficients d'extinction molaire des isomères *trans* et *cis*, λ la longueur d'onde d'irradiation, et $\Phi_{trans \rightarrow cis}$, $\Phi_{cis \rightarrow trans}$ les rendements quantiques respectifs d'isomérisation *trans*→*cis* et *cis*→*trans*.

Ainsi, la composition de l'état photo-stationnaire donnée par le rapport $[trans]/[cis]$ dépend des coefficients d'extinction molaire et des rendements quantiques d'isomérisation. Elle varie ainsi avec la longueur d'onde d'irradiation, la température mais également la nature de la matrice (phase gazeuse, liquide, matrice polymère...) [51,52,57]. Bortolus et coll. [52] ont déterminé les rendements quantiques $\Phi_{trans \rightarrow cis}$ et $\Phi_{cis \rightarrow trans}$ de la molécule d'azobenzène dans différents solvants, selon que la solution est irradiée dans la bande $n \rightarrow \pi^*$ ou $\pi \rightarrow \pi^*$. Bien que les rendements quantiques dépendent de la longueur d'onde d'excitation, leur rapport en dépend peu. Ainsi, d'après l'équation ci-dessus, la proportion d'isomères *trans* et *cis* à l'équilibre photo-stationnaire est principalement liée au rapport des coefficients d'extinction molaire. Or les spectres d'absorption UV-visible montrent que le rapport $\varepsilon_{trans}/\varepsilon_{cis}$ est maximum dans la bande $\pi \rightarrow \pi^*$. Partant de *trans*-azobenzène, la proportion d'isomères *cis* formés sera donc plus élevée si l'irradiation est réalisée à une longueur d'onde correspondant à la bande $\pi \rightarrow \pi^*$.

2-3 Mécanisme d'isomérisation

Du fait de sa structure similaire, la molécule d'azobenzène a longtemps été comparée à celle du stilbène, dont le mécanisme d'isomérisation implique une rotation autour de la double liaison éthylénique avec un état intermédiaire correspondant à une simple liaison -C-C- [53]. Le premier mécanisme proposé pour l'azobenzène fut ainsi, de la même façon, une rotation autour de la double liaison -N=N- [54]. Toutefois, comme l'azote possède un doublet libre, son inversion sur l'un des azotes de la double liaison -N=N- peut aussi être envisagée [54]. Ce second mécanisme fait intervenir une variation de l'angle C-N-N [55]. Ces deux voies d'isomérisation sont schématisées sur la Figure 1-15 [56].

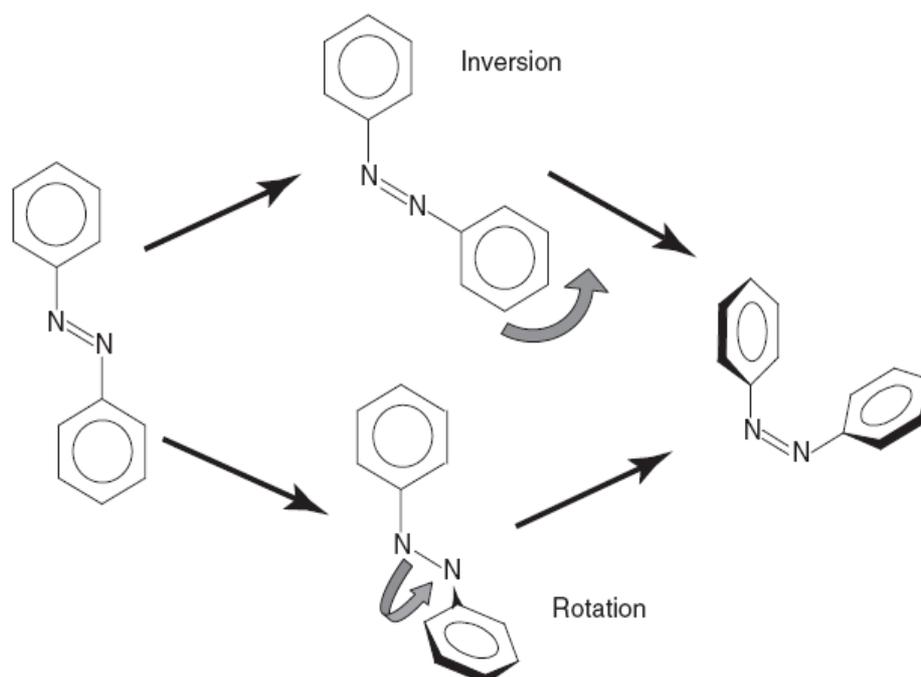


Figure 1-15 : Mécanismes possibles, rotation et inversion, lors de l'isomérisation de l'azobenzène [57].

De nombreux travaux expérimentaux et de modélisation ont été menés afin de déterminer le mécanisme mis en jeu [57,58, 59, 60, 61, 62]. L'abondante littérature montre la complexité du processus d'isomérisation des azobenzènes. S'il semble admis que l'isomérisation *cis*→*trans* induite par voie thermique implique un mécanisme de rotation, en revanche les photo-isomérisations *trans* →*cis* et *cis*→*trans* ne mettent pas en jeu un unique mécanisme. En effet, les mécanismes d'inversion et de rotation entrent en compétition et l'un des deux domine selon la nature du groupement photosensible et son environnement local. Néanmoins, pour la plupart des azobenzènes, l'inversion est prépondérante [63] ; le volume requis pour l'inversion étant plus faible que pour la rotation, cela explique notamment pourquoi les azobenzènes sont capables de s'isomériser même dans des matrices rigides de polymères.

Bien que le mécanisme de photo-isomérisation des azobenzènes soit plus complexe que celui du stilbène, le processus photochimique présente l'avantage par rapport à celui du stilbène de ne pas faire intervenir de réaction secondaire. Les groupements azobenzène peuvent donc subir un grand nombre de cycles d'isomérisation, de manière réversible. Ceci constitue un avantage pour le photo-contrôle de la mouillabilité de surface.

3 Les cinnamates

De nombreuses études traitent du comportement photochimique, à l'état dilué et à l'état condensé, de composés contenant des groupements cinnamate. Nous exposerons les principaux travaux menés dans ce cadre.

3-1 L'acide cinnamique et ses dérivés

3-1-1 Processus d'isomérisation de dérivés de l'acide cinnamique

L'acide cinnamique et ses dérivés peuvent présenter deux réactions photochimiques lors de leur irradiation dans l'UV (≈ 300 nm) (Figure 1-16) [64] :

- Une isomérisation *trans*→*cis*
- Une dimérisation ou cyclo-addition

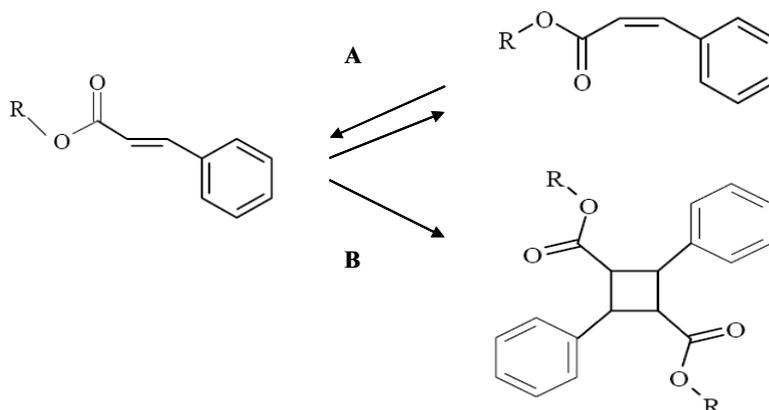


Figure 1-16 : Réactions photochimiques d'un groupement cinnamate, (A) photo-isomérisation réversible, (B) dimérisation irréversible.

La dimérisation est un processus irréversible tandis que l'isomérisation peut-être réversible dans certaines conditions qui seront discutées par la suite.

3-1-2 En solution

Des études ont été menées en solution pour décrire le comportement photochimique des cinnamates et de leurs dérivés [65, 66, 67].

- **Isomérisation *trans*→*cis***

La Figure 1-17 présente l'évolution en fonction du temps d'irradiation à 312 nm du spectre d'absorption UV-visible du N-isopropyl cinnamamide en solution dans un mélange eau/THF (30/70) [68] (Figure 1-17-b).

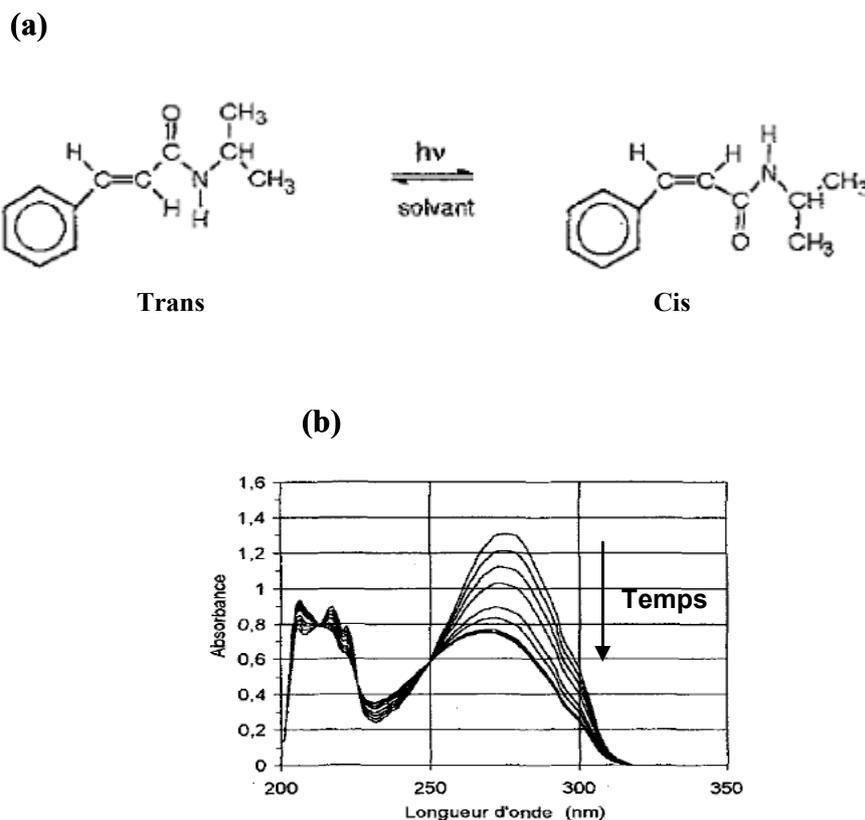


Figure 1-17: (a) Isomérisation du N-isopropyl cinnamamide ; (b) Spectre d'absorption UV à différents temps d'irradiation à 312 nm d'une solution de N-isopropyl cinnamamide dans un mélange eau-THF 30/70 [68].

A l'état initial, le N-isopropyl cinnamamide est uniquement sous sa forme *trans*. Une diminution du maximum d'absorbance à 280 nm est observée jusqu'à ce qu'un état stationnaire soit atteint. Cette décroissance s'accompagne de l'apparition de deux points isobestiques à 250 nm et 316 nm. En ces points, les deux formes *trans* et *cis* ont le même coefficient d'extinction molaire. Leur détection prouve que l'isomérisation *trans*→*cis* est la réaction photochimique prédominante. Il faut souligner que la formation de dimères s'accompagne de la disparition de la liaison C=C, c'est-à-dire de la conjugaison des molécules, et donc du pic d'absorption à 280 nm. Le coefficient d'extinction molaire des

dimères à cette longueur d'onde est négligeable ($\epsilon_{\text{dimère}} \sim 0$) devant ceux des isomères *cis* et *trans*.

Ainsi, les travaux menés en solution diluée (10^{-6} mol/L) montrent que la probabilité d'une réaction de dimérisation est faible lors de la photo-irradiation de groupements cinnamate [65,66,67].

- **Isomérisation *cis*→*trans* par voie thermique**

Le processus d'isomérisation *cis*→*trans* est très peu décrit dans la littérature. C'est principalement leur capacité à photoréticuler qui les rend très étudiés.

A l'inverse des composés azobenzène, il n'y a pas de longueur d'onde appropriée permettant d'initier l'isomérisation inverse *cis*→*trans*. Toutefois, Hocking et coll. [69] ont montré que l'isomérisation de l'acide *cis*-cinnamique peut être activée par voie thermique. Ils ont mesuré les proportions d'isomères *trans* en fonction du temps, de la température et de la nature du solvant. Ainsi, à titre d'exemple, dans le cyclohexane, 6 jours à 163,5°C sont nécessaires pour obtenir 100 % de l'isomère *trans*. L'isomérisation *cis*→*trans* est donc un processus lent qui ne peut être obtenu que par voie thermique.

3-1-3 A l'état solide

En milieu condensé, les travaux font uniquement état, à notre connaissance, de réactions d'isomérisation *trans*→*cis* et de dimérisation.

Schmidt et coll. [70] ont étudié les propriétés photochimiques de l'acide cinnamique et de ses dérivés à l'état solide par diffraction X. Ils ont ainsi montré que la dimérisation n'intervient que si la distance entre les doubles liaisons C=C de deux groupements cinnamate voisins est adéquate (Tableau 1-1). Deux formes de dimères, dites truxillique et truxinique, sont alors obtenues selon que les groupements phényle sont préalablement organisés côte à côte ou têtes bêtes. L'existence de ces deux formes a aussi été confirmée par spectroscopies Infrarouge (IR) et Raman [71].

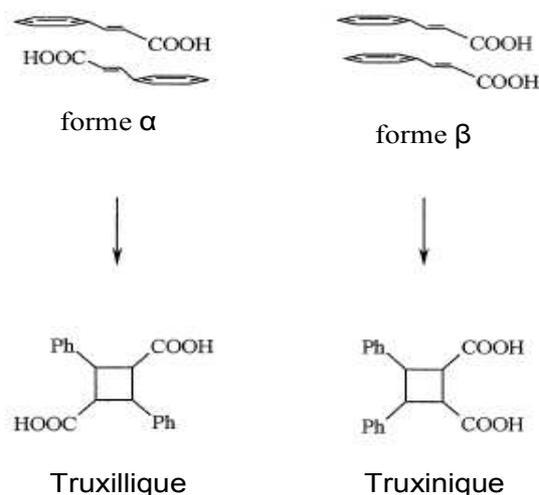


Figure 1-18 : Photo-dimérisation de l'acide *trans*-cinnamique [71].

Forme	Disposition	d (C=C)	Produits finaux
α	Tête – queue	3,6 – 4,1 Å	Truxillique
β	Tête – tête	3,9 – 4,1 Å	Truxinique
γ	Aléatoire	4,7 – 5,1 Å	Pas de dimère

Tableau 1-1 : Photochimie de l'acide cinnamique à l'état solide.

3-2 Polymères cinnamiques

Cette partie décrit les travaux menés sur le comportement photochimique de polymères portant des fonctions cinnamate.

Louis Minsk [72] fut le premier à utiliser les propriétés de dimérisation des groupements cinnamate pour photo-réticuler le poly(vinylcinnamate) (PVCi), obtenu par greffage de groupements cinnamoyl sur l'alcool polyvinylique, sous irradiation UV.

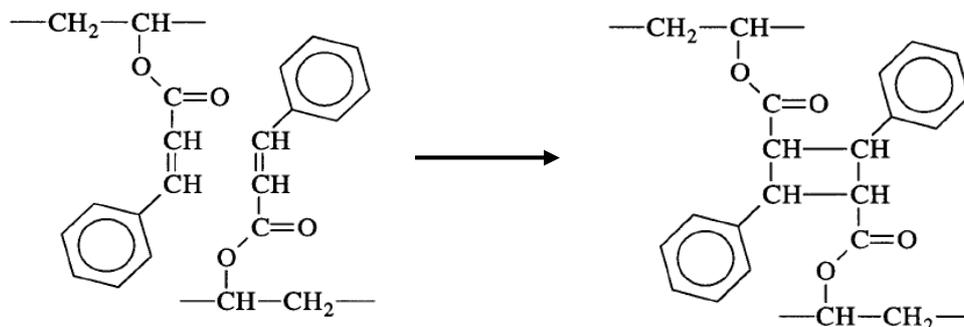


Figure 1-19 : Réaction de photo-réticulation du poly(vinylcinnamate) [73].

Ainsi, la photo-réticulation du PVCi est réalisée par dimérisation des groupements cinnamate pendants conduisant à la formation d'un groupement cyclobutane par cycloaddition [2+2] (Figure 1-19).

Ce type de polymère photo-réticulable a essentiellement été développé pour des applications en photolithographie ou pour l'alignement des cristaux liquides [72].

La réactivité de groupements cinnamate a été étudiée en solution ou en film mince. A titre d'exemple, X. Coqueret [68] s'est intéressé à la réactivité en solution de dérivés de la polyvinylamine (PVAm-Cin) et de deux polysiloxanes linéaires (PS-Cin et PS-CSA) porteurs de groupements cinnamate pendants (Figure 1-20). L'évolution des spectres UV-visible mesurés pour les différents polymères en solution dans un mélange eau/THF (30/70) en fonction du temps d'irradiation a été comparée à celle obtenue pour le N-isopropyl cinnamamide pour lequel le processus d'isomérisation *trans*→*cis* est prédominant (cf. § 3-1-2).

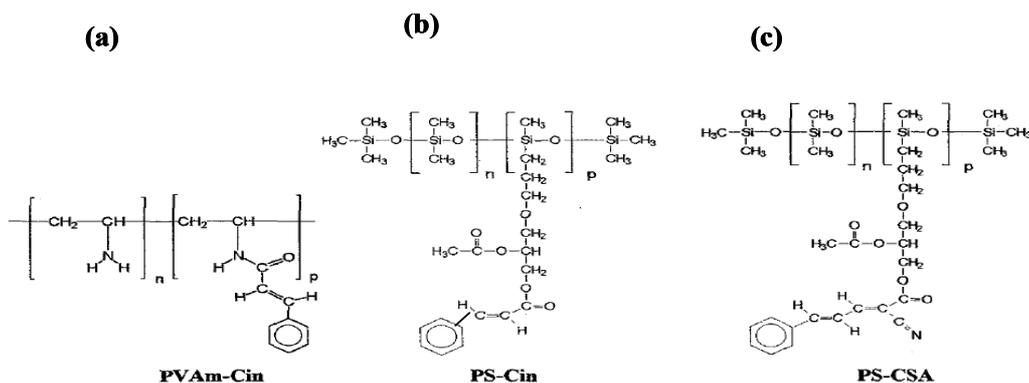


Figure 1-20 : (a) polyvinylamine PVAm-Cin [74], Polysiloxanes linéaires (b) PS-Cin [75] et (c) PS-CSA [76].

Les spectres d'absorption du PVAm-Cin évoluent au cours de l'irradiation de la même façon que ceux du N-isopropyl cinnamamide (Figure 1-17) mais sans qu'un point isobestique ne soit détecté à 250 nm. Cette absence implique la disparition d'au moins l'un des deux isomères et montre que la réaction de dimérisation a également lieu. Cette dimérisation n'est possible que lorsque deux groupements cinnamate sont voisins. Toutefois, si l'espaceur entre les groupements photosensibles et la chaîne principale est beaucoup plus long comme dans le cas du PS-Cin et du PS-CSA, un processus d'isomérisation exclusif est mis en évidence. De plus, les auteurs ont étudié l'effet de la teneur en groupements cinnamate dans le PS-Cin déposé sous forme de film mince. Ainsi, lorsque le rapport $p / (n+p)$ augmente, la dose d'énergie conduisant à la dimérisation des groupements cinnamate diminue.

De la même manière, Ichimura et *coll.* [43] ont étudié les processus de photoisomérisation et de dimérisation en solution diluée dans le dioxane d'une série de polyméthacrylate portant des groupements cinnamate. Ils se sont notamment intéressés à l'effet de la position de substitution (méta (m), ortho (o), para (p)) du cycle aromatique du groupement cinnamate sur les processus photochimiques (Figure 1-21-a). Les spectres d'absorption UV-visible enregistrés au cours de la photo-irradiation à 313 nm des trois solutions de polymères sont reportés sur la Figure 1-21-b.

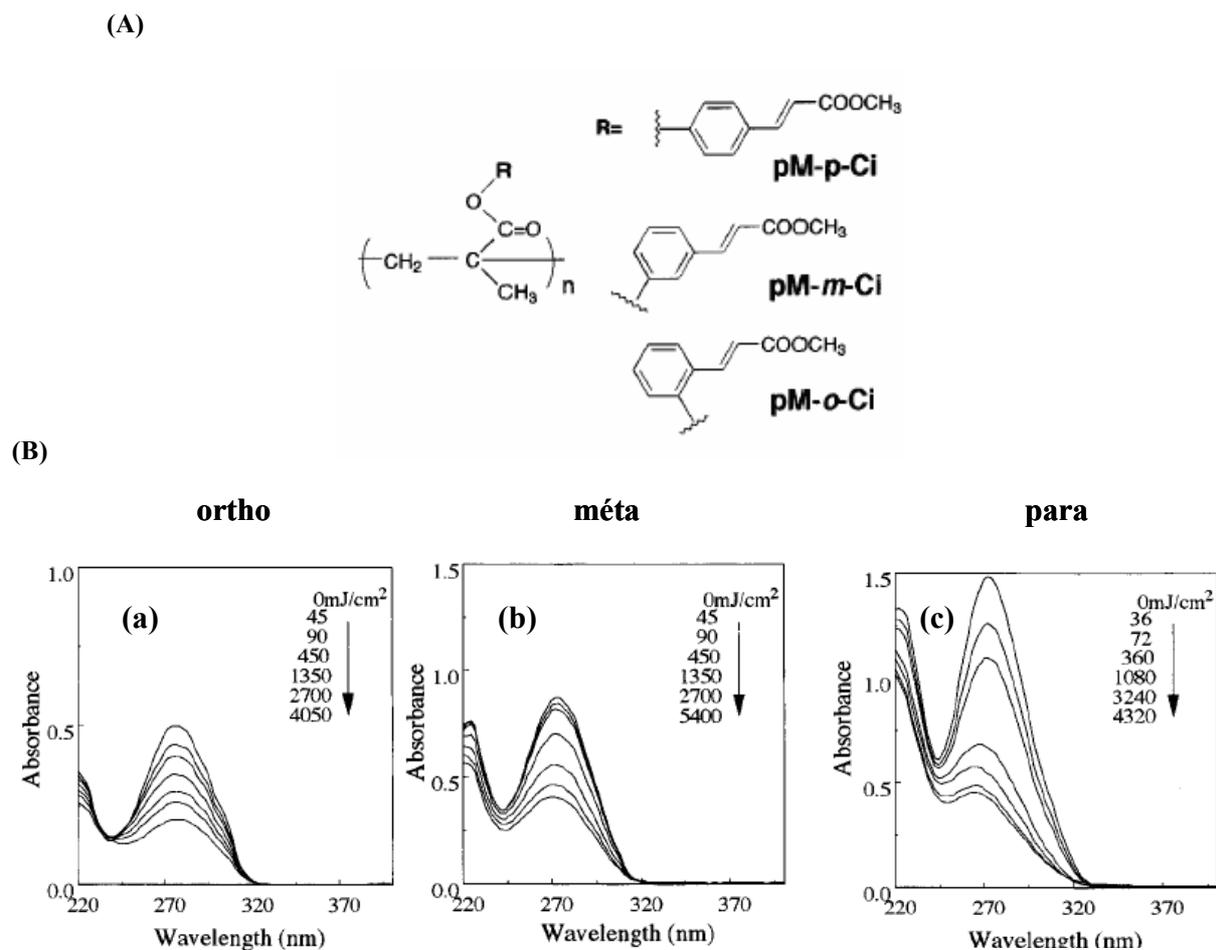


Figure 1-21 : (A) Variation de la position de substitution des groupements phényle ; (B) Spectres d'absorption UV-visible mesurés lors de l'irradiation à 313 nm du (a) pM-o-Ci, (b) pM-m-Ci et (c) pM-p-Ci en solution diluée dans le dioxane [43].

Les spectres obtenus pour le pM-o-Ci (position ortho) évoluent de la même manière que ceux enregistrés sur le N-isopropyl cinnamide (voir Figure 1-17) avec, notamment l'apparition des deux points isobestiques à 250 nm et 316 nm. En revanche, les spectres de pM-m-Ci (position méta) et pM-p-Ci (position para) évoluent au cours du temps d'irradiation en s'écartant du point isobestique à 250 nm, et de manière plus prononcée dans le cas du pM-

p-Ci. Ce résultat suggère qu'un temps d'irradiation prolongé conduit à une réaction de dimérisation dans le cas du pM-p-Ci, comme pour le poly(vinyl cinnamate). Au contraire, l'isomérisation est prépondérante pour le pM-o-Ci du fait de l'encombrement stérique qui limite la possibilité de réaction des fonctions cinnamate voisines. Le pM-m-Ci présente un comportement intermédiaire.

Ichimura et *coll.* [43] ont également étudié le comportement photochimique de ces polymères sous forme de films minces en les soumettant aux mêmes conditions d'irradiation que celles utilisées en solution. De la même manière, le processus de dimérisation est prépondérant pour le pM-p-Ci (position para).

En conclusion de ce paragraphe dédié aux groupements photosensibles azobenzène et cinnamate, le tableau suivant récapitule les principales caractéristiques des spectres UV-visible des deux isomères et les processus photochimiques mis en jeu dans les deux cas :

	Positions des bandes	Processus photo-chimiques
Azobenzène	<u>Trans-azobenzène</u> $\pi \rightarrow \pi^*$ 319 nm $n \rightarrow \pi^*$ 443 nm <u>Cis-azobenzène</u> $\pi \rightarrow \pi^*$ 319 nm $n \rightarrow \pi^*$ 443 nm	<u>Isomérisation <i>trans</i> \rightarrow <i>cis</i> :</u> par irradiation dans la bande $\pi \rightarrow \pi^*$ <u>Isomérisation <i>cis</i> \rightarrow <i>trans</i> :</u> par irradiation dans la bande $n \rightarrow \pi^*$ ou par voie thermique
Cinnamate	<u>Trans-cinnamate</u> $\pi \rightarrow \pi^*$ 280 nm <u>Cis-cinnamate</u> $\pi \rightarrow \pi^*$ 280 nm	<u>Dimérisation et/ou isomérisation <i>trans</i> \rightarrow <i>cis</i> :</u> par irradiation dans la bande $\pi \rightarrow \pi^*$ <u>Isomérisation <i>cis</i> \rightarrow <i>trans</i> :</u> Par voie thermique

Tableau 1-2 : Récapitulatif des processus photochimiques mis en jeu pour les groupements azobenzène et cinnamate.

B-Modulation des propriétés de mouillage de surfaces organiques photosensibles

Cette partie présente les différents types de surfaces de composés organiques photosensibles étudiés dans le cadre de l'élaboration de surfaces à propriétés de mouillage modulables.

1 Couches organiques photosensibles déposées sur substrat lisse

Les surfaces de polymères portant des groupements azobenzène sont les plus étudiées. Elles sont obtenues par différents types de dépôt : spin-coating, auto-assemblage, Langmuir-Blodgett... Dans la plupart des cas, les auteurs mesurent la variation de l'angle de contact statique après photo-irradiation UV à une longueur d'onde correspondant à la bande $\pi \rightarrow \pi^*$ des groupements azobenzène. L'isomérisation *trans* \rightarrow *cis* induite par l'irradiation UV génère un changement du moment dipolaire qui varie d'une valeur voisine de zéro à 3 D. Il s'ensuit une augmentation de l'énergie de surface et donc une diminution de l'angle de contact statique.

A titre d'exemple, sur une monocouche auto-assemblée d'alkyl-siloxanes fonctionnalisés par des groupements azobenzène, l'angle de contact de l'eau, initialement de 75°, atteint 73° après photo-irradiation UV à 354 nm [77]. Sur le même type de surfaces, Delorme et coll. [78] ont mesuré des variations similaires, avec un angle statique passant de 69° à 62° après photo-irradiation UV. Avec de l'huile d'olive, les auteurs ont observé des variations d'angles de contact du même ordre de grandeur (de 19 à 15°, soit 4°). De plus, l'angle de contact revient à sa valeur initiale lorsque la surface est irradiée dans le visible (442 nm) ce qui prouve la réversibilité de l'isomérisation. Cinq cycles alternant irradiations UV et visible peuvent être réalisés sans altération des propriétés de surface. La technique de Langmuir-Blodgett a également été utilisée pour élaborer des surfaces à mouillabilité photo-contrôlable. Ainsi, sur des multicouches de copolymères polyméthacrylate dont 10 % des monomères sont fonctionnalisés par des groupements azobenzène (Figure 1-22-a), l'angle de contact de l'eau initialement de 85° atteint 74° après irradiation UV [79].

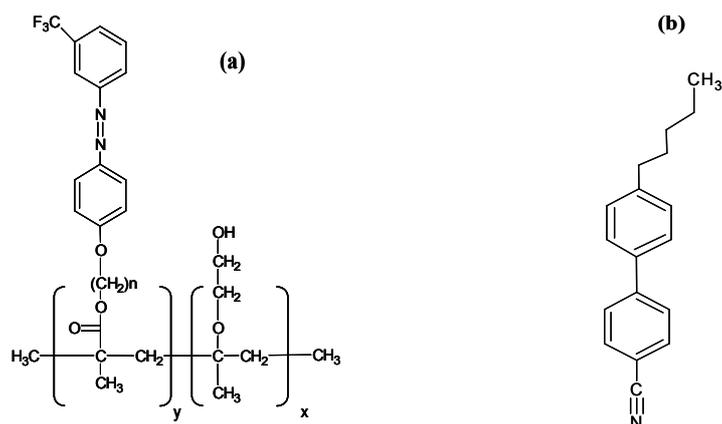


Figure 1-22 : (a) copolymère poly [2-hydroxyethylmethacrylate]_x-co-[6-(3-trifluorométhyl phényl azo) phenoxyhexyl methacrylate]_y avec $x = 0,9$ et $y=0,1$ [79] et (b) 5CB (4-cyano-4'-pentylbiphenyl) [80].

Pour certains liquides particuliers comme le 5CB (4-cyano-4'-pentylbiphenyl) (Figure 1-22-b), un cristal liquide, les variations d'angle de contact sont plus élevées. Ainsi, sur des monocouches de calix[4]resorcinarènes (Figure 1-23) portant quatre groupements azobenzène greffés sur une surface de silicium, Oh et *coll.* [80] ont observé que l'angle de contact varie de 43° à 22° après photo-irradiation UV, soit une variation de quasiment 20° . De plus, 100 cycles alternant irradiations UV et visible peuvent être effectués sans perte de la réversibilité.

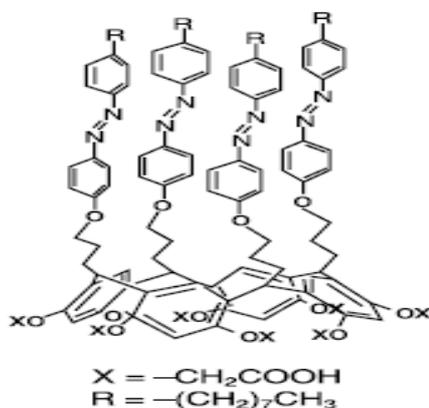


Figure 1-23 : Structure chimique du O-carboxyméthyl calixresorcinarène (CRACM) [80].

Enfin, très récemment, Demirel et *coll.* [81] ont élaboré des monocouches auto-assemblées d'époxy-silanes fonctionnalisés par des azobenzènes portant une fonction acide carboxylique (COOH) en position para (Figure 1-24). Lorsque les groupements azobenzène sont sous la forme *trans*, les fonctions COOH sont à la surface et la rendent hydrophile, l'angle statique de l'eau est alors de $50,0^\circ$. En forme *cis* après photo-irradiation UV, les COOH sont masqués et l'angle de contact atteint $89,9^\circ$. L'introduction d'un groupement

COOH en position para de l'azobenzène induit donc une variation assez significative de l'angle de contact statique après photo-irradiation UV. En outre, cette variation est inverse à celle observée généralement puisque l'angle de contact statique augmente ici lors de l'isomérisation *trans*→*cis* des azobenzènes.

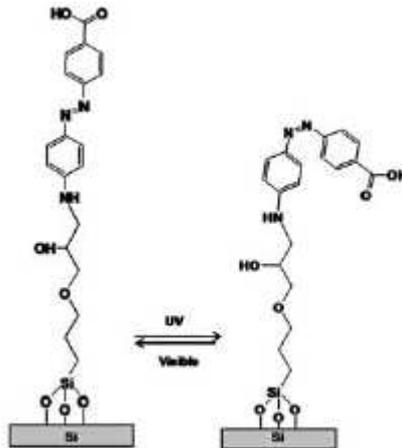


Figure 1-24 : Isomérisation photo-induite d'une monocouche auto-assemblée d'époxy-silanes portant des azobenzènes fonctionnalisés par une fonction acide carboxylique en position para [81].

2 Couches organiques photosensibles déposées sur substrat rugueux

De la même manière que dans le cas des matériaux inorganiques, certaines études montrent que la morphologie de la surface joue un rôle important sur la variation photo-induite de l'angle de contact. Celle-ci, le plus souvent modeste sur substrat lisse, peut être amplifiée lorsque les surfaces présentent une texturation.

Ainsi, Jiang et *coll.* [82] ont comparé les variations photo-induites d'angles de contact obtenues sur un film de polyelectrolyte d'azobenzène formé par auto-assemblage électrostatique (technique Layer By Layer) selon que le film est déposé sur un substrat lisse de silicium ou sur un substrat rugueux constitué de plots de silicium répartis régulièrement sur la surface (Figure 1-25-a). Sur la surface lisse, l'angle de contact de l'eau varie seulement de 2° lorsqu'on alterne irradiation visible (494 nm) et irradiation UV (365 nm) alors que sur le substrat rugueux, la variation d'angle de contact dépend de l'espacement (d) entre les plots et peut atteindre 66° pour $d = 40 \mu\text{m}$ (Figure 1-25-b). Ce résultat montre que l'élaboration de

surfaces rugueuses peut être une stratégie intéressante pour amplifier les variations d'angle de contact.

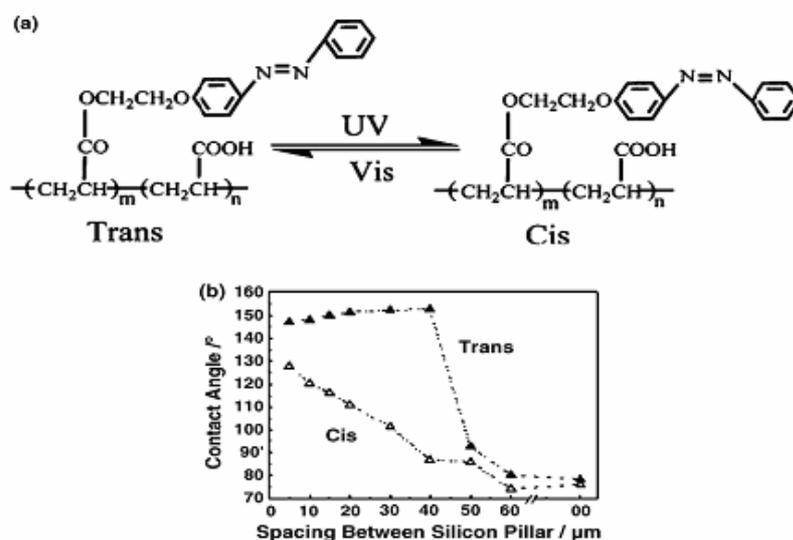


Figure 1-25 : (a) Isomérisation photo-induite d'un polyélectrolyte d'azobenzène, (b) Variation de l'angle de contact en fonction de l'espacement des colonnes de silicium alignées sur un substrat [82].

Une autre alternative intéressante pour amplifier les propriétés de mouillage consiste à greffer un groupement CF_3 en position para de l'azobenzène (Figure 1-26). Ainsi, Feng et coll. [79] ont étudié des monocouches de Langmuir-Blodgett d'un copolymère comportant ce type de groupements azobenzène (Figure 1-26). Les groupements $-\text{CF}_3$, en forme *trans*, sont à la surface et abaissent l'énergie de surface. Après irradiation, les azobenzènes sont sous la forme *cis* et les groupements $-\text{CF}_3$ sont masqués, la surface devient plus hydrophile. Une variation d'angle de contact statique de 11° a été mesurée.

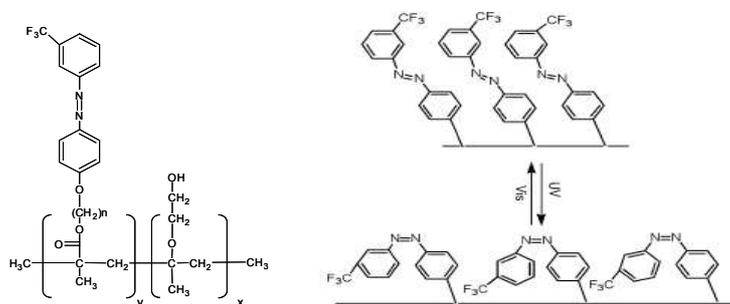


Figure 1-26 : Schéma du changement de structure lors de l'isomérisation photo-induite d'une monocouche Langmuir-Blodgett d'un copolymère contenant un azobenzène modifié par un groupement CF_3 en position para, le poly [2-hydroxyéthylméthacrylate]_x-co-[6-(3-trifluorométhyl phényl azo) phénoxyhexyl méthacrylate], avec $x=0,9$ et $y=0,1$ [79].

Cependant, les effets peuvent être amplifiés en combinant l'utilisation de ce type de composés azobenzène et l'effet de la rugosité de surface [83]. Ainsi, Lim et coll. [83] ont élaboré des films nano-poreux organiques-inorganiques par auto-assemblage électrostatique « Layer by Layer » de poly(hydrochlorure d'allylamine) (PAH) et de nanoparticules de silice jouant respectivement le rôle de polycation et polyanion. Le groupement photosensible choisi, l'acide 7-[trifluorométhoxy phényl azo]phénoxy]-pentanoïque (CF₃AZO), est ensuite greffé à la surface des films PAH/SiO₂ réalisés avec différents nombres de bicouches (Figure 1-27).

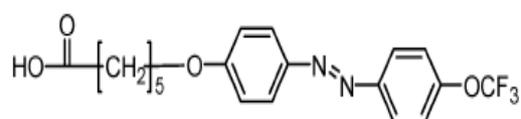


Figure 1-27 : Structure chimique de l'acide 7-[trifluorométhoxy phényl azo]phénoxy]-pentanoïque (CF₃AZO) [83]

Le nombre (n) de bicouches PAH/SiO₂ augmente la rugosité de la surface et amplifie l'hydrophobie ou l'hydrophilie de la surface lorsque les groupements azobenzène sont respectivement en forme *trans* ou en forme *cis* (Figure 1-28). Ainsi en forme *trans*, l'angle de contact est de $76 \pm 1^\circ$ pour $n = 0$ (substrat lisse) et atteint $152 \pm 3^\circ$ pour $n = 9$. De même, lorsque les échantillons sont photo-irradiés dans l'UV, l'angle de contact est de $71 \pm 1^\circ$ pour $n=0$ et inférieur à $5 \pm 1^\circ$ pour $n = 9$. Les films comportant 9 bicouches PAH/SiO₂ passent donc de superhydrophobes à superhydrophiles lorsqu'on alterne irradiations UV et visible.

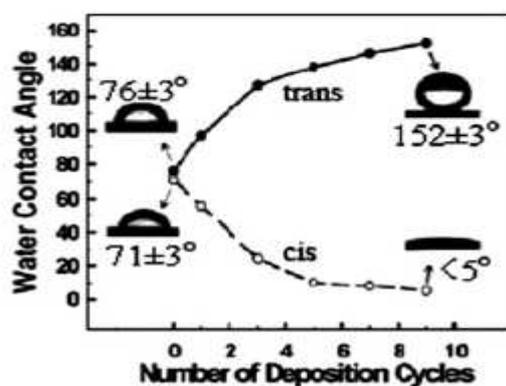


Figure 1-28 : Evolution de l'angle de contact de l'eau, avant et après irradiation, en fonction du nombre de bicouches PAH/SiO₂ déposées [83].

3 Déplacement photo-assisté d'une goutte de liquide

Dans la littérature, seules quelques études relatent le déplacement de gouttelettes de liquide sur des surfaces photosensibles. En effet, la plupart des travaux traitent essentiellement des variations de l'angle de contact statique après photo-irradiation de la surface. Or, cette seule étude ne permet pas de préjuger de la possibilité de mettre en mouvement la goutte par illumination successive de l'avant et de l'arrière de la goutte. Pour cela, la mesure des angles d'avancée et de reculée avant et après photo-irradiation est nécessaire. Après avoir présenté les conditions de mise en mouvement d'une goutte sur une surface présentant un gradient d'énergie, des exemples de déplacement photo-assisté de gouttes sur une surface photosensible seront exposés.

3-1 Conditions de mise en mouvement d'une goutte de liquide

Le déplacement de goutte n'est possible que pour certains liquides. Dans ce paragraphe, les conditions nécessaires à la mise en mouvement d'une goutte liquide sur une surface solide sont explicitées [84,85].

Considérons une goutte de liquide déposée sur un substrat solide présentant un gradient d'énergie de surface (Figure 1-29). Dans le cas des surfaces organiques photosensibles, le gradient est généré par la photo-irradiation locale à une longueur d'onde appropriée qui induit l'isomérisation *trans*→*cis* ou *cis*→*trans* des groupements photosensibles. Ainsi, l'avant de la goutte dans le sens du déplacement (en A) est irradié dans l'UV ainsi les fonctions azobenzène de la surface sont localement sous forme *cis* et l'arrière de la goutte (en B) est irradié dans le visible ainsi les azobenzènes sont en forme *trans* (Figure 1-29). Notons, γ_{SA} , θ_A , γ_{SAL} l'énergie de surface, l'angle de contact et la tension interfaciale solide-liquide en A. γ_{SB} , θ_B , γ_{SBL} sont les mêmes grandeurs en B.

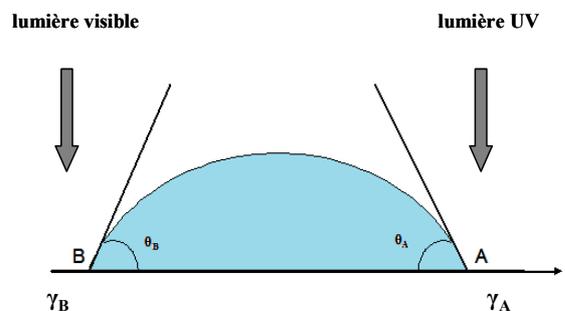


Figure 1-29 : Goutte de liquide soumise à un gradient de surface.

Le mouvement de la goutte résulte de la non compensation des forces de tension interfaciale agissant sur les 2 bords extrêmes A et B de la goutte. Ainsi, la résultante selon l'axe x des forces de tension interfaciale qui s'exercent en A et B sur une longueur dx de la ligne triple est donnée par la relation suivante :

$$dF_x = [(\gamma_{SA} - \gamma_{SAL}) - (\gamma_{SB} - \gamma_{SBL})] dx \quad (11)$$

Or les relations de Young en A et B s'écrivent :

$$\gamma_L \cos\theta_A = (\gamma_{SA} - \gamma_{SAL}) \text{ et } \gamma_L \cos\theta_B = (\gamma_{SB} - \gamma_{SBL})$$

Ainsi, l'équation (11) devient :

$$dF_x = \gamma_L (\cos\theta_A - \cos\theta_B) dx \quad (12)$$

Supposons que l'on souhaite mettre en mouvement la goutte dans la direction $x > 0$. Il faut alors que $F_x > 0$; c'est-à-dire $\cos\theta_A > \cos\theta_B$; soit $\theta_A < \theta_B$

Comme la ligne triple « avance » en A et « recule » en B, la condition de mise en mouvement s'écrit $\theta_{aA} < \theta_{rB}$ où θ_{aA} est l'angle d'avancée en A et θ_{rB} l'angle de reculée en B.

Ainsi, dans le cas des surfaces organiques photosensibles, la condition de mise en mouvement s'écrit :

$$\theta_a^{cis} < \theta_r^{trans}$$

3-2 Exemples

Oh et coll. [80] ont montré que les gouttes de certains liquides peuvent être déplacées de manière photo-assistée sur les monocouches de calix[4]resorcinarenes portant quatre groupements azobenzène (CRACM) présentées précédemment (paragraphe B-1). C'est le cas notamment de cristaux liquides comme le 5CB ou le NCP-02 qui est un mélange binaire de 4-propyl-4'-ethoxy-phenyl-cyclohexane et 4-propyl-4'-butoxy-phenyl-cyclohexane. Oh et coll. [80] ont mesuré les angles d'avancée et de reculée de différents liquides sur les monocouches de CRACM, avant et après photo-irradiation UV. Ils ont ensuite testé la possibilité de mise en mouvement des différentes gouttes par irradiation UV/visible asymétrique. La Figure 1-30 présente ainsi les photographies du déplacement photo-assisté d'une goutte de NCP-02 déposée sur ces surfaces. Initialement, les fonctions azobenzène sont en forme *trans*. Après photo-irradiation à 360 nm de l'avant de la goutte dans le sens du déplacement (côté droit), l'énergie de surface est localement augmentée, les fonctions azobenzène étant dans l'état *cis*. L'angle de contact diminue donc à l'avant de la goutte. Le côté gauche (arrière) de la goutte est alors photo-irradié à 436 nm provoquant l'isomérisation *cis*→*trans* locale des groupements azobenzène. Il en résulte une diminution locale de l'énergie de surface se traduisant par l'augmentation de l'angle de contact à l'arrière de la goutte. La goutte se

déplace. Un nouveau cycle peut alors débuter. Cette photo-irradiation asymétrique induit donc un déséquilibre entre les angles de contact aux deux extrémités de la goutte qui provoque sa mise en mouvement.

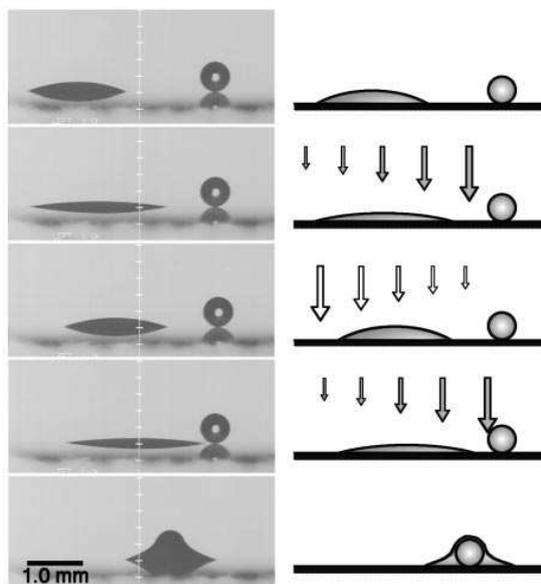


Figure 1-30 : Photographie du déplacement d'une goutte de NCP-02 déposée sur des monocouches de [4]resorcinarènes portant quatre groupements azobenzène (CRACM) [80].

Comme le montre le Tableau 1-3, seuls le 5CB, le NPC-02, le 1-méthyl-naphtalène et le 1,1,2,2-tétrachloroéthane sont mis en mouvement. Le point important est que les angles d'avancée et de reculée de ces liquides vérifient bien la condition précédemment énoncée, ce qui n'est pas le cas des liquides dont les gouttes ne se déplacent pas.

Liquides	θ_a^{trans}	θ_r^{trans}	θ_a^{cis}	θ_r^{cis}
Eau	94	40	86	51
Formamide	68	17	62	19
Ethylène glycol	61	36	56	39
Poly(éthylène glycol)	42	37	38	31
1-méthyl-naphtalène	26	24	20	18
1,1,2,2-Tétrachloroéthane	18	16	12	11
5CB	43	37	22	19
NPC-02	28	24	11	10
Huile d'olive	29	25	17	13

Tableau 1-3 : Angles d'avancée et de reculée de gouttes de différents liquides, mesurés sur une monocouche de CRACM avant et après irradiation UV [80].

De la même manière, Yang et *coll.* [86] ont étudié le mouvement de gouttes de liquides polaires et apolaires sur des surfaces de silicium silanisées et fonctionnalisées par des groupements azobenzène (Figure 1-31).

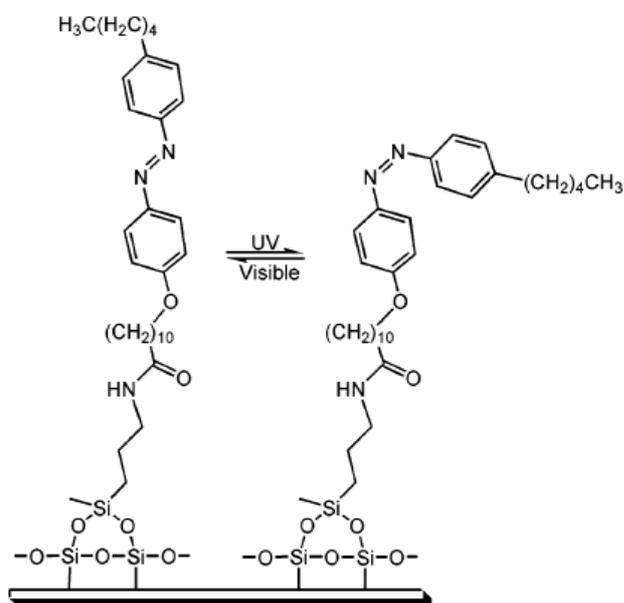


Figure 1-31 : Surfaces de silicium silanisées modifiées par des groupements azobenzène [86].

Le Tableau 1-4 présente les valeurs des angles d'avancée et de reculée obtenues avant et après irradiation UV. Les variations de l'angle d'avancée $\Delta\theta_s = \theta_a^{trans} - \theta_a^{cis}$ après irradiation et l'hystérésis de l'angle de contact dans l'état initial (forme *trans*) $\Delta\theta_h^{trans} = \theta_a^{trans} - \theta_r^{trans}$ sont résumées dans le Tableau 1-4.

Liquides	θ_a^{trans}	θ_r^{trans}	θ_a^{cis}	θ_r^{cis}	$\Delta\theta_s$	$\Delta\theta_h^{trans}$	Tension de surface (mN/m)
Acétonitrile	27,0	19,4	11,5	<5	15,5	7,6	28,7
Benzonitrile	32,0	26,2	17,0	<5	15,0	5,8	38,8
Eau	101,3	76,0	88,9	69,8	12,4	25,3	72,8
Diiodométhane	54,1	43,7	42,1	33,1	12,0	10,4	50,8
DMF	37,5	29,6	26,8	19,0	10,7	7,9	36,8
Formamide	82,2	62,8	71,5	58,2	10,7	19,4	58,0
1-méthyl-naphthalène	33,3	23,5	23,3	13,5	10,0	9,8	38,7
Ethylène glycol	73,2	49,0	63,9	41,5	9,3	24,2	48,0
1-bromonaphthalène	38,0	33,5	29,7	24,6	8,3	4,5	44,4

Tableau 1-4 : Angles d'avancée et de reculée de différents liquides sur des surfaces fonctionnalisées par des groupements azobenzène, avant (*trans*) et après photo-irradiation UV (*cis*); la variation de l'angle d'avancée après photo-irradiation UV, $\Delta\theta_s = \theta_a^{trans} - \theta_a^{cis}$, et l'hystérésis de l'angle de contact avant irradiation $\Delta\theta_h^{trans} = \theta_a^{trans} - \theta_r^{trans}$ sont aussi reportées [86].

Comme sur les surfaces décrites précédemment, les gouttes des liquides dont les angles de contact vérifient la condition $\theta_a^{cis} < \theta_r^{trans}$ peuvent être mises en mouvement (benzonitrile, 1-méthyl-naphthalène, 1-bromonaphthalène, DMF). Le diiodométhane pour lequel la condition est satisfaite mais avec $\theta_r^{trans} - \theta_a^{cis} = 1,6^\circ$ n'est pas mis en mouvement. Enfin, les gouttes d'eau, de formamide et d'éthylène glycol ne se déplacent pas, comme attendu. L'acétonitrile, quant à lui, n'a pu être testé en raison de son évaporation trop rapide.

De plus, de façon générale, les liquides de plus faible tension superficielle sont plus faciles à mettre en mouvement, en accord avec l'équation (12) donnant l'expression de la force nécessaire au déplacement.

Enfin, la condition de mise en mouvement $\theta_a^{cis} < \theta_r^{trans}$ peut s'écrire également :

$$\theta_a^{cis} - \theta_a^{trans} < \theta_r^{trans} - \theta_a^{trans} \text{ ou } \theta_a^{trans} - \theta_a^{cis} > \theta_a^{trans} - \theta_r^{trans}$$

où le membre de gauche représente la variation de l'angle d'avancée après photo-irradiation UV ($\Delta\theta_s$) et le membre de droite l'hystérésis de l'angle de contact dans l'état initial ($\Delta\theta_h^{trans}$). La condition peut donc se mettre sous la forme $\Delta\theta_s > \Delta\theta_h^{trans}$. La Figure 1-32 tirée de la référence [86] illustre la vérification expérimentale de cette équation. Ainsi, les liquides dont l'hystérésis de l'angle de contact dans l'état initial (forme *trans*) est la plus faible seront plus facilement mis en mouvement. C'est le cas du benzonitrile mais pas du formamide.

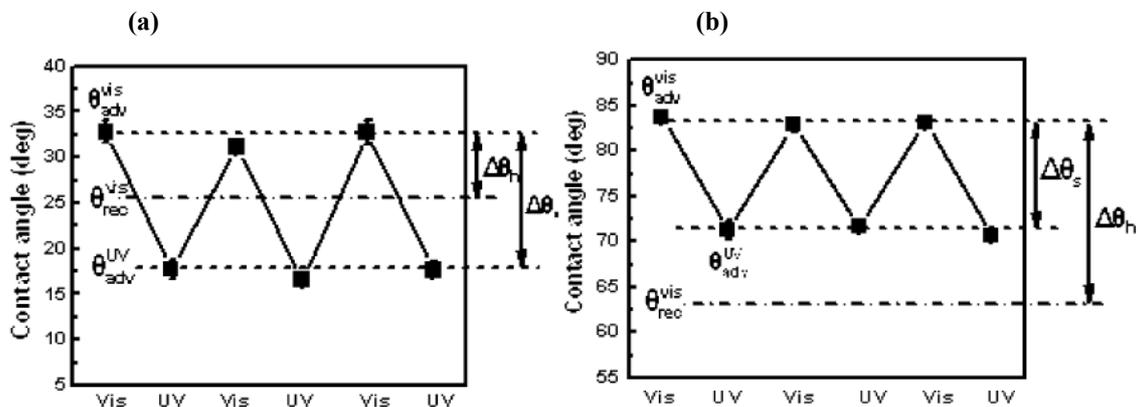


Figure 1-32 : Angles de contact (a) du benzonitrile et (b) du formamide mesurés sur des surfaces de silicium silanisées modifiées par des groupements azobenzène lors de cycles d'irradiation visible/UV. La variation de l'angle d'avancée après photo-irradiation UV, $\Delta\theta_s = \theta_a^{trans} - \theta_a^{cis}$, et l'hystérésis de l'angle de contact avant irradiation $\Delta\theta_h^{trans} = \theta_a^{trans} - \theta_r^{trans}$ sont également représentées [86].

4 Conclusion

La manipulation contrôlée de petites quantités de volume est un véritable défi en microfluidique. Néanmoins, pour le moment, seuls quelques liquides organiques peuvent être manipulés sur des surfaces de composés organiques photosensibles. Il est donc intéressant d'élaborer de nouveaux systèmes et d'explorer leur potentiel.

L'objectif principal de cette thèse est donc d'élaborer de nouvelles surfaces dont les propriétés de mouillage peuvent être modulées sous l'action de la lumière. Pour cela des polymères portant des groupements cinnamate ou azobenzène en différentes proportions ont été synthétisés. Ces polymères ont été déposés sous forme de films minces par des techniques déjà utilisées dans la littérature pour ce type d'application, le spin-coating et la technique de Langmuir-Blodgett. Des réseaux de polymères ont également été synthétisés ce qui constitue une nouvelle voie d'élaboration de surfaces organiques photosensibles. L'effet de l'isomérisation *trans-cis* des groupements photosensibles sur les propriétés de mouillage de deux liquides, l'eau et le diiodométhane, a été étudié sur les trois types de surfaces élaborées.

REFERENCES

- [1] T.Young, *Phil.Trans.Soc. (Lond)*, **95**, 65 (1805).
- [2] W.Zisman, in *Contact angle wettability and adhesion*, in chemical series **43**, Washington (1964).
- [3] D.Berthelot, *CRAS* **126**, 1857 (1898).
- [4] D. Y. Kwok, A. W. Neumann, *Adv. Colloid Interface Sci.* **81**, 167 (1999).
- [5] F.M Fowkes, *Ind. Eng. Chem.* **56**, 12 (1964).
- [6] D.K.Owens, R.C.Wendt, *J.Appl Polym. Sci* **13**, 1741 (1969).
- [7] C. J. van Oss, M. K. Chaudhury, R. J. Good, *Adv. Colloid Interface Sci.* **18**, 35 (1987).
- [8] P.G.de Gennes, F. Brochard-Wyart, D.Quéré, *Gouttes, Bulles, Perles et Ondes*, Belin (Eds) 2002.
- [9] R.H. Dettre, R.E.Johnson, *Adv.Chem.Ser.* **43**, 136 (1964).
- [10] A.B.D. Cassie, S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 546 (1944).
- [11] R. N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 988 (1936).
- [12] B. Xin, J. Hao, *Chem. Soc. Rev*, **39**, 769 (2010).
- [13] L. Liang, X. Feng J. Liu, P. C. Rieke, G. E. Fryxell, *Macromolecules*, **31**, 7845 (1998).
- [14] S. Kidoaki, S. Ohya, Y. Nakayama, T. Matsuda, *Langmuir*, **17**, 2402 (2001).
- [15] X. Feng, L. Jiang, *Adv. Mater*, **18**, 3063 (2006).
- [16] T. Sun, G. Wang, L. Feng, B. Liu, Y. Ma, L. Jiang, D. Zhu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 357 (2004).
- [17] D. M. Jones, J. R. Smith, W. T. S. Huck, C. Alexander, *Adv. Mater.*, **14**, 1130 (2002).
- [18] L. Liang, P. C. Rieke, G. E. Fryxell, J. Liu, M. H. Engelhard, K. L. Alford, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 11667 (2000).
- [19] Q. Fu, G. V. R. Rao, S. B. Basame, D. J. Keller, K. Artyushkova, J. E. Fulghum, G. P. Lopez, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 8904 (2004).
- [20] B. L. Neindre, P. Cancouet, « Des matériaux intelligents : les polymères stimulables », *Techniques de l'ingénieur* (2009).
- [21] Berge, B., *Electrocapillarité et mouillage de films isolants par l'eau*, *C.R. Acad. Sci. Paris, III* 317, 157-163 (1993).
- [22] A. M. Benselama, *Modélisation numérique du comportement d'une particule sous champ électrique dans les microsystèmes : de la déformation au déplacement*, Thèse de doctorat de l'université Joseph Fourier, (2005).
- [23] F. Mugele, J.C Baret. *Journal of Physics-Condensed Matter* 17: R705-R74 (2005).
- [24] Y. Fouillet, CEA-Léti-MINATEC, *Plate-forme microfluidique discrète et électromouillage*, 18ème Congrès Français de Mécanique Grenoble, 27-31 août (2007).
- [25] <http://www.varioptic.com/>
- [26] <http://www.liquavista.com/>

-
- [27] H. Moon, C.J Kim, Chapter 5 Electrowetting: Thermodynamic Foundation and Application to Microdevices, *Microfluidic Technologies for Miniaturized Analysis Systems*, Springer, US (2007).
- [28] M. Miyauchi; A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, K. Chem. Mater., **14**, 2812 (2002).
- [29] S. Lim, D. wak, D. Y. Lee, S. G. Lee, K. Cho, J. Am. Chem. Soc., **129**, 4128 (2007).
- [30] S. Wang, Y. Song, L. Jiang, J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. **8**, 18 (2007).
- [31] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Nature*, **388**, 431 (1997).
- [32] R.D. Sun, A. Nakajima, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, J. Phys. Chem. B, **105**, 2001 (1984).
- [33] H. S. Lim, D. Kwak, D. Y. Lee, S. G. Lee and K. Cho, J. Am.Chem. Soc., **129**, 4128 (2007).
- [34] X. Feng, J. Zhai, L. Jiang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 5115 (2005).
- [35] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid State Chem.*, **33**, 32 (2004).
- [36] M. Miyauchi, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *Chem. Mater.* **12**, 3 (2000).
- [37] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Adv. Mater.* **10**, 135 (1998).
- [38] R. H. El Halabieh, O. Mermut, C. J. Barrett, *Pure and Applied Chemistry*, **76**, 1445 (2004).
- [39] C.S Hsu, *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 829 (1997).
- [40] C. Sanchez; R. Cases, R. Alcala, A. Lopez, M. Quintanilla, L. Oriol, M. Millaruelo, J. *Appl. Phys.*, **89**, 5299 (2001).
- [41] V. Shibaev; A. Bobrovsky, N. Boiko, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 729 (2003).
- [42] S. W. Lee, S.I. Kim, B. Lee, W. Choi, B. Chae, S.B. Kim, M. Ree, *Macromolecules* **36**, 6527 (2003).
- [43] K. Ichimura, Y. Akita, H. Akiyama, K. Kudo, Y. Hayashi. *Macromolecules*, **30**, 903 (1997).
- [44] Noble, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, **98**, 253 (1856).
- [45] G.S. Hartley, *Nature*, **140**, 281 (1937).
- [46] S. Monti, G. Orlandi, P. Palmieri, *Chem. Phys.*, **71**, 87 (1982).
- [47] H. Rau, *Photochromism: Molecules and systems*, H. Durr, H. Bouas-Laurent, Elsevier Amsterdam, 165 (1990).
- [48] K.G. Yager, C.J. Barrett, J. Photochem. Photobiol., A Chem., **182**, 250 (2006).
- [49] G.S. Kumar, D.C. Neckers, *Chem. Rev.*, **89**, 1915 (1989).
- [50] H. H. Jaffe, S.J Yeh, R. W Gardner, *J. Mol. Spectroscopy*, **2**, 120 (1958).
- [51] E. Fischer, M. Frankel, R. Wolovsky, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1367 (1955).
- [52] P. Bortolus, S. J. Monti, *Phys. Chem.*, **83**, 648 (1979).
- [53] J. Saltiel, J.T. D'Agostino, E. D. Megarity, L. Metts, K. R. Neuberger, M. Wrighton, O. C. Zafiriow, *Org. Photochem.*, **3**, 1 (1973).

-
- [54] D. Ross, J. Blanc. Photochromism, G. Brown (Ed.), Interscience, New York (1971).
- [55] D. Y. Curtin, E. J. Grubbs, C. G. McCarthy, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2775 (1966).
- [56] S. Xie, A. Natansohn, P. Rochon, Chem. Mater., **5**, 403 (1993).
- [57] G. Kevin, Yager and Christopher J. Barrett, Smart Light-Responsive Materials. Edited by Yue Zhao and Tomiki Ikeda Copyright ©, John Wiley & Sons, Inc. (2009).
- [58] H. Rau, E. Luddecke, J. Am. Chem. Soc., **104**, 5046 (1982).
- [59] T. Nägele, R. Hoche, W. Zinth, J. Wachtveitl, Chem. Phys. Lett., **272**, 489 (1997).
- [60] S. Monti, G. Orlandi, P. Palmieri, Chem. Phys., **71**, 87 (1982).
- [61] T. Fujino, S.Y. Arzhantsev, T. Tahara, J. Phys. Chem. A, **105**, 8123 (2001).
- [62] E. W. G. Diau, J. Phys. Chem. A, **108**, 950 (2003).
- [63] T. Ikeda, O. Tsutsumi, Science, **268**, 1873 (1995).
- [64] P. Gupta, S.R. Trenor, T.E Long, G.L. Wilkes, Macromolecules, **37**, 9211 (2004).
- [65] S. P. Huong, V. Andrieu, J.P Reynier, E. Rocher, P.D Fourneron, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **186**, 65 (2007).
- [66] S. Pattanaargson, T. Munhapol, P. Hirunsupachot, P. Luangthongaram, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **161**, 269 (2004).
- [67] E. Rusu, E. Comanita, A. Airinei, and G. Rusu, Iranian Polymer Journal, **7**, 3 (1998).
- [68] X. Coqueret, J.Phys. IV France, **9** (1999).
- [69] M.B. Hocking. Can. J. Chem., **47**, 4567 (1969).
- [70] G.M.J. Schmidt, Topochemistry. Part III. The crystal chemistry of some *trans*-cinnamic acids. Journal Chemical Society, Abstract, 2014 (1964).
- [71] S. D. M Atkinson, M. J. Almond, P. Hollins, S. L. Jenkins, Spectrochimica Acta Part A, **59**, 629 (2003).
- [72] L. M. Minsk, J. G. Smith, W. P. van Deusen, J. F. Wright, Journal of applied polymer, **6**, **2**, 302 (1959).
- [73] M. M. Coleman, Y. Hu, M. Sobkowiak, P. C. Painter, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, **36**, 1579 (1998).
- [74] A. El Achari, X. Coqueret, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. **35**, 2513 (1997).
- [75] A. Hajaiej, X. Coqueret, A. Lablache-Combier, C. Loucheux, Makromol. Chem. **190**, 327 (1989).
- [76] X. Coqueret, A. El Achari, A. Hajaiej, A. Lablache-Combier, C. Loucheux, L. Randrianarisoa, Makromol. Chem. **192**, 1517 (1991).
- [77] L.M Siewierski, W.J. Brittain, S. Pdtrash, M.D. Foster, Langmuir, **12**, 5838 (1996).
- [78] N. Delorme, J. Bardeau, A. Bardeau, A. Bulou, F. Poncin-Epaillard, Langmuir, **21**, 12278 (2005).
- [79] C. Feng, Y. Zhang, J. Jin, Y. Song, L. Xie, G. Qu, L. Jiang, D. Zhu, Langmuir, **17**, 4593 (2001).
- [80] S.K Oh, M. Nakagawa and K. Ichimura, J. Mater. Chem., **12**, 2262 (2002).
- [81] G. B. Demirel, N. Dilsiz, M. Cakmak, T. Caykara, J. Mater. Chem, **21**, 3189 (2011)

-
- [82] W. Jiang, G. Wang, Y. He, X. Wang, Y. An, Y. Song, L. Jiang, *Chem. Commun.*, **28**, 3550 (2005).
- [83] H. S. Lim, J. T. Han, D. Kwak, M. Jin and K. Cho, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 14458 (2006).
- [84] G. Fang, W. Li, X. Wang, G. Qiao, *Langmuir*, **24**, 11651 (2008).
- [85] M. K. Chaudhury, G. M. Whitesides, *Science*, **256**, 5063, 1539 (1992).
- [86] D. Yang, M. Piech, N. S. Bell, D. Gust, S. Vail, A. A. Garcia, J. Schneider, C.D Park, M. A. Hayes, S. T. Picraux, *Langmuir*, **23**, 10864 (2007).

CHAPITRE II

Surfaces de polymères cellulosiques modifiés par des groupements cinnamate

Ce chapitre traite de l'élaboration et de la caractérisation de surfaces de polymères contenant des fonctions cinnamate.

Dans un premier temps, nous présenterons la synthèse du polymère photosensible obtenu en greffant des groupements cinnamate sur l'acéto-butyrates de cellulose (CAB). La caractérisation en solution du polymère photosensible par spectroscopies UV-visible et RMN ^1H a ensuite été réalisée afin de décrire les différents processus photochimiques pouvant être induits sous irradiation UV.

Par la suite, trois types différents de surfaces ont été élaborés à partir du polymère photosensible. Ainsi, des films monomoléculaires organisés du polymère cellulosique ont été élaborés par la technique de Langmuir-Blodgett (LB). Au préalable, les monocouches de Langmuir d'acéto-butyrates de cellulose, modifiée ou non par les groupements cinnamate, ont été caractérisées à l'interface air-eau grâce aux isothermes de compression et par microscopie à l'angle de Brewster. De plus, afin de déterminer le processus photochimique mis en jeu à l'interface air-eau, des expériences de spectroscopie de génération de fréquence somme (SFG) ont été menées. Puis, des films LB ont été élaborés sur des wafers de silicium. Après caractérisation des surfaces par microscopie à force atomique (AFM), leurs propriétés de mouillage ont été étudiées.

Des dépôts d'acéto-butyrates de cellulose modifiée ou non ont ensuite été réalisés par spin-coating. Le comportement photochimique de ces dépôts, plus épais et moins ordonnés que les précédents, a été étudié et corrélé aux propriétés de surfaces.

Enfin, des réseaux de CAB modifiée ou non par des groupements cinnamate ont été synthétisés. Ces réseaux ont été caractérisés en volume notamment par analyse thermomécanique dynamique et en surface par AFM. L'effet photo-induit des groupements cinnamate sur les angles de contact a été étudié. Ces réseaux ont ensuite été inclus dans une architecture de réseaux interpénétrés de polymères (RIP) en leur associant un polymère fluoré. Les propriétés massiques et surfaciques de ces matériaux originaux ont également été étudiées.

Finalement, le comportement photochimique et les propriétés de mouillage des différentes surfaces ont été systématiquement comparés.

I Synthèse du polymère cellulosique photosensible

1 Choix des composés

La cellulose est un biopolymère présentant des propriétés filmogène et d'excellentes propriétés mécaniques [1]. Toutefois, la cellulose native est très cristalline et présente l'inconvénient d'être insoluble dans la plupart des solvants organiques. La cellulose a donc été modifiée, dès 1856, pour pallier cette difficulté [1]. Ainsi, le nitrate de cellulose a été le premier dérivé cellulosique utilisé industriellement, notamment comme support de film photographique, à partir de 1889 [2]. Dans les années 1950, la compagnie Kodak a synthétisé les premiers dérivés cellulosiques portant des groupements cinnamate afin de remplacer le nitrate de cellulose hautement inflammable et d'élaborer des résines photosensibles [3].

Parmi les polymères dérivés cellulosiques disponibles commercialement, notre choix s'est porté, pour ce travail, sur un ester cellulosique, l'acéto-butyraté de cellulose (CAB) [4]. Les fonctions hydroxyle sont partiellement substituées par des groupements acétate et butyrate, en différentes proportions, rendant la CAB soluble dans différents solvants organiques (chloroforme, dichlorométhane, tétrahydrofurane...). Par ailleurs, nous pouvons nous appuyer sur l'expertise du laboratoire sur ce type de polymère qui a, en effet, été inclus sous forme de réseau dans différentes architectures de réseaux interpénétrés de polymères [5,6,7,8]. Dans certains cas, les propriétés de surface des matériaux obtenus ont en outre été étudiées [5,9].

Le dérivé CAB (Figure 2-1) est disponible avec différents pourcentages molaires de fonctions hydroxyle par unité. La CAB choisie pour cette étude résulte d'un compromis entre la solubilité dans les solvants organiques et le nombre de fonctions hydroxyle disponibles pour le greffage du groupement photosensible.

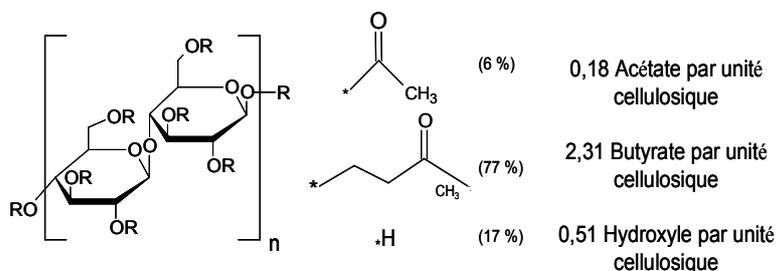


Figure 2-1 : Acéto-butyraté de cellulose (CAB)

L'acéto-butyrates de cellulose choisi a une masse molaire en nombre $M_n = 20\,000$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Il compte 6 %mol de groupements acétate, 77 %mol de groupements butyrates et 17 %mol de fonctions hydroxyle, soit 0,51 groupements hydroxyle par motif cellulosique ou environ une fonction hydroxyle toutes les deux unités de répétition.

Des groupements cinnamate seront greffés sur cette CAB. Ils ont été choisis, d'une part, pour leur originalité dans le cadre de l'étude des propriétés de mouillage de surfaces photosensibles et, d'autre part, pour leur possibilité d'être réticulés, largement utilisée dans la littérature. A titre d'exemple, des composés cellulosiques porteurs de groupements cinnamate ont été développés afin notamment d'étudier la formation de phases cristal liquide [10] ou la photo-réorientation de cristaux liquides [11]. Kamath et *coll.* [12] sont les premiers, à notre connaissance, à s'être intéressés à la préparation de réseaux interpénétrés à partir de polymères portant des groupements cinnamate. Ils ont ainsi synthétisé par photoréticulation des réseaux interpénétrés de polymères (RIP) associant le poly(méthyl méthacrylate) ou le poly(styrène) et un dérivé allylique de la cellulose portant des groupements cinnamate.

Pour ce travail, la réticulation des groupements cinnamate greffés sur le dérivé cellulosique (CAB) pourrait ainsi permettre l'élaboration de réseaux cellulosiques sans utiliser de réticulant exogène.

2 Protocole de synthèse

2-1 Modification chimique de la CAB

Le greffage du groupement cinnamate sur le polymère CAB a été réalisé par une réaction d'estérification entre le chlorure de cinnamoyl et les fonctions hydroxyle de la CAB [10,11,12]. La réaction est réalisée dans du dichlorométhane anhydre en présence de triéthylamine, comme capteur de HCl (Figure 2-2).

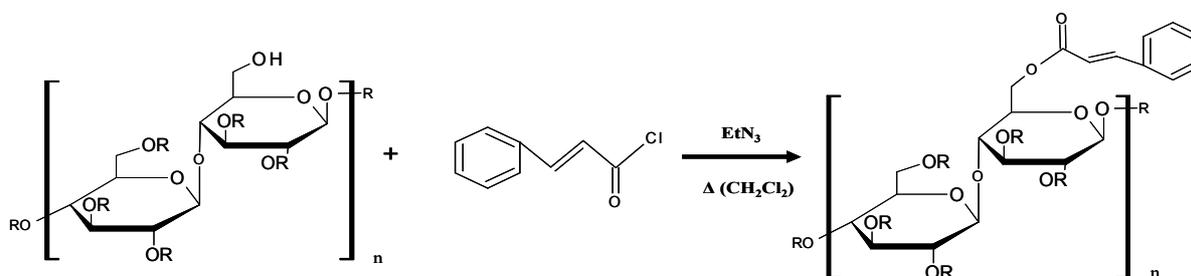


Figure 2-2 : Réaction de greffage du groupement cinnamate sur l'acéto-butyrates de cellulose.

Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant un temps compris entre 24 et 96 h afin d'obtenir de l'acéto-butyrates de cellulose comportant différents degrés de substitution (ds^*) par le cinnamate, notée CABg. ds^* correspond au nombre de groupements photosensibles par motif cellulosique. Sa valeur maximale est de 0,51 (nombre de fonction hydroxyle initialement disponible), c'est-à-dire un groupement cinnamate tous les deux motifs. La valeur expérimentale de ds^* a été déterminée par spectroscopie RMN du proton comme nous le verrons par la suite. Le protocole détaillé de la synthèse est présenté en Partie Expérimentale § III-A-1. En fin de synthèse, différentes techniques de purification ont été testées.

2-2 Purification

Dans un premier temps, le mélange réactionnel est lavé à l'eau jusqu'à pH constant des eaux de lavage, pour éliminer le capteur de proton. Puis, différentes méthodes de purification (dialyse dans le dichlorométhane, précipitation dans l'éther de pétrole, colonne sur résine avec comme éluant hexane/dichlorométhane...) ont été testées afin d'éliminer les réactifs en excès. Le solvant est ensuite évaporé et le produit est séché pendant 48 h sous vide à 50°C. Toutefois, ces différentes méthodes n'ont permis qu'une purification partielle du produit. Par contre, l'extraction solide-liquide au Soxhlet a permis de purifier complètement le produit. L'hexane a été choisi comme solvant d'extraction, car le polymère CAB y est insoluble tandis que les différents réactifs y sont solubles. La durée optimale d'extraction a été déterminée par chromatographie d'exclusion stérique du polymère après différents temps d'extraction. Pour purifier 10 grammes de produit, une extraction de 7 jours est nécessaire pour ne plus détecter le pic caractéristique des dérivés libres du chlorure de cinnamate sur le chromatogramme.

3 Caractérisation de la CAB modifiée

3-1 Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Une fois purifiée, la CAB modifiée a été caractérisée par chromatographie d'exclusion stérique afin d'une part, de s'assurer du greffage des groupements cinnamate, et d'autre part de la pureté du produit. L'appareil utilisé est muni d'un détecteur réfractomètre différentiel et d'un détecteur UV-visible qui permet de détecter spécifiquement les groupements cinnamate.

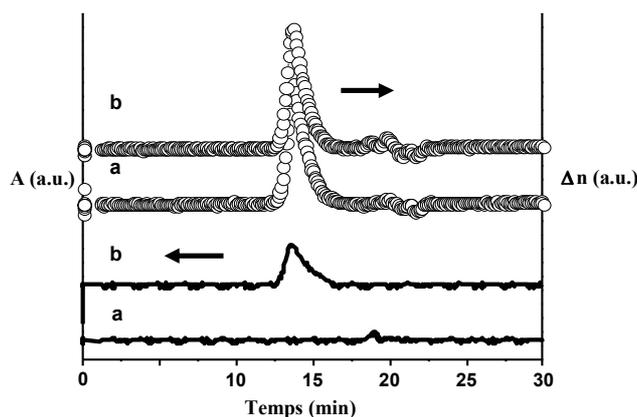


Figure 2-3 : Chromatogrammes d'exclusion stérique enregistrés avec le réfractomètre (○, échelle de droite) et le détecteur UV (trait plein, échelle de gauche) de solutions de (a) CAB et de (b) CABg $ds^*=0,25$ dans le THF.

Les chromatogrammes de la CAB et de la CAB greffée (CABg $ds^*=0,25$) sont présentés sur la Figure 2-3. La masse molaire en nombre de la CAB non modifiée est de l'ordre de $20\,000\text{ g.mol}^{-1}$, en accord avec la valeur annoncée par le fournisseur ($M_n=20\,000\text{ g.mol}^{-1}$). Les temps de rétention sont identiques pour les deux polymères (détecteur réfractomètre) ce qui signifie que la CAB modifiée n'est pas dénaturée par la réaction de greffage et l'extraction au soxhlet. Parallèlement, le chromatogramme de la CABg mesuré avec le détecteur UV présente un pic unique détecté au même temps de rétention que celui de la CAB non modifiée. Les groupements photosensibles sont donc bien greffés sur la CAB, puisqu'un second pic caractéristique des groupements cinnamate n'est pas détecté au même temps de rétention que le pic du solvant (THF) (solvant utilisé pour l'optimisation du temps d'extraction lors de la purification du polymère).

3-2 Détermination du degré de substitution ds^* par RMN ^1H

Les spectres RMN ^1H de la CAB et de la CABg ($ds^*=0,25$) dans le chloroforme deutéré sont présentés sur la Figure 2-4. Le spectre RMN ^1H de la CABg peut être décomposé en trois régions distinctes :

-Zone A : la gamme de déplacements chimiques de 0,5 à 2,5 ppm est attribuée aux protons des groupements acétate et butyrate.

-Zone B : elle correspond aux protons du motif cellulosique qui sont détectés entre 2,7 et 5,3 ppm.

-Zone C : les déplacements chimiques entre 6 et 8 ppm sont attribués aux protons des groupements cinnamate (hormis le pic à 7,27 ppm qui correspond au solvant). La détection de ces derniers confirme donc la présence des groupements cinnamate.

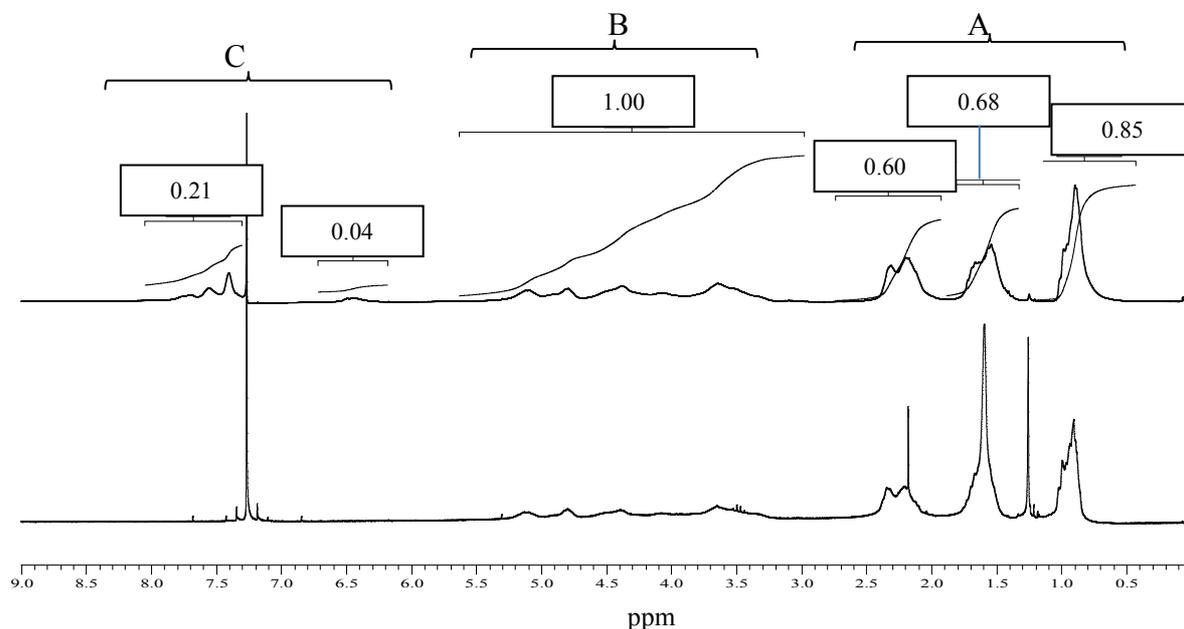


Figure 2-4 : Spectre RMN ^1H de la CAB (bas) et de la CABg $ds^*=0,25$ (haut) en solution dans CDCl_3 .

La spectroscopie RMN ^1H permet de déterminer le nombre de groupements cinnamate par unité cellulosique, noté ds^* . Il est calculé comme le rapport des protons des groupements cinnamate sur ceux du motif cellulosique. En effet, le nombre de protons d'un groupement cinnamate (7 protons, zone C) est identique à celui du cycle cellulosique (7 protons, zone B). L'incertitude sur la valeur de ds^* a été évaluée en effectuant la mesure sur six solutions différentes, ainsi l'incertitude sur le ds^* est de $\pm 0,01$.

Le nombre de groupements cinnamate par motif de CAB a ainsi été déterminé pour chacun des lots de CABg réalisé pour les différents temps de réaction (cf. § 2-1) (Tableau 2-1). La proportion de groupements cinnamate peut donc être aisément contrôlée par le temps de réaction [10].

Temps de réaction	24 h	48 h	72 h	96 h	2 x 96 h
ds^*	0,10	0,16	0,20	0,25	0,39

Tableau 2-1: Valeurs expérimentales des ds^* obtenues en fonction du temps de réaction pour une même synthèse.

Les résultats obtenus montrent qu'au-delà de 96 h de réaction, le taux de greffage ne varie plus. La valeur maximum de ds^* est alors de $0,25 \pm 0,01$ pour quatre jours de réaction, ce qui correspond à un groupement cinnamate pour quatre motifs cellulose. Or, il devrait être possible de greffer jusqu'à un groupement cinnamate pour deux motifs ($ds^* = 0,51$). Bien que pour l'élaboration future des réseaux de polymère, il soit primordial de laisser des groupements hydroxyle libres pour réaliser la réticulation avec un réticulant exogène de type pluri-isocyanate, dans le cas des autres types de surfaces étudiées, il est intéressant de greffer davantage de groupements cinnamate. Dans ce but, nous avons réalisé une nouvelle réaction de greffage sur la CABg correspondant au ds^* le plus élevé obtenu ($ds^* = 0,25$), selon le même protocole que précédemment, durant 4 jours [10]. A la suite de cette nouvelle réaction, la valeur de ds^* obtenue est de $0,39 \pm 0,01$.

Ainsi, les caractérisations en SEC et en spectroscopie RMN 1H ont permis, d'une part, de vérifier le greffage du groupement photosensible et la pureté du produit, et d'autre part, de déterminer le nombre de groupement cinnamate par unité cellulose (ds^*) en fonction du temps de réaction.

4 Etude du comportement photochimique de la CABg en solution

Après avoir synthétisé la CABg comportant différents nombres de groupements cinnamate par unité cellulose, l'étude photochimique de ces composés a été réalisée en solution.

4-1 Caractérisation par spectroscopie UV-visible

4-1-1 Spectre d'absorption de la CABg

Les spectres d'absorption UV-visible de solutions de chlorure de cinnamoyl et de CABg dans le chloroforme ont été comparés afin de déterminer un éventuel déplacement bathochrome ou hypsochrome. Les conditions opératoires sont précisées en Partie Expérimentale § VII-2.

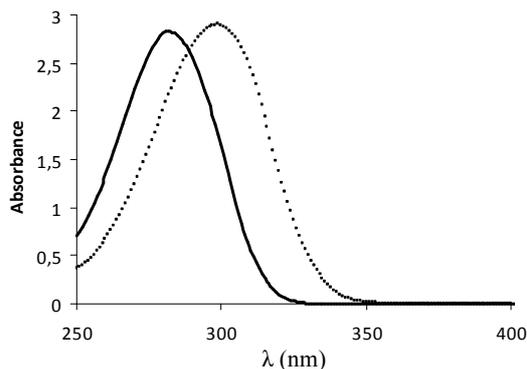


Figure 2-5 : Spectre d'absorption UV-visible du chlorure de cinnamoyle (...) et de la CABg ($ds^*=0,39$ -noir) dans le chloroforme (10^{-4} mol/L).

Le spectre d'absorption de la CABg ($ds^*=0,39$) présente un maximum d'absorbance à 282 nm tandis que le maximum d'absorption est à 301 nm pour le chlorure de cinnamate (Figure 2-5). Un effet hypsochrome est donc observé, ce qui confirme le greffage des groupements cinnamate sur le polymère.

4-1-2 Suivi de l'isomérisation *trans*→*cis* par spectroscopie UV-visible

L'évolution de la bande d'absorption à 282 nm, caractéristique des groupements cinnamate greffés sur la CAB, a été étudiée en fonction du temps d'irradiation (Figure 2-6-a) afin de quantifier l'isomérisation *trans*→*cis* de ces groupements. Pour cela, une solution de CABg ($ds^*=0,39$) dans le chloroforme a été irradiée par une lampe à vapeur de mercure munie d'un filtre en verre qui absorbe les radiations UV de longueur d'onde inférieure à 250 nm. Les valeurs d'absorbance à 282 nm sont reportées en fonction du temps d'irradiation sur la Figure 2-6-b.

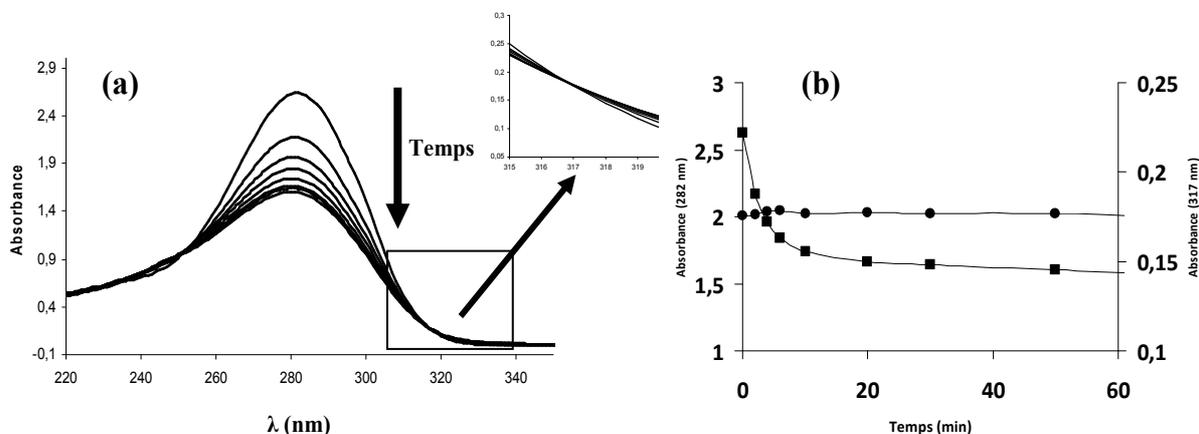


Figure 2-6: (a) Spectre d'absorption de la CABg dans le chloroforme en fonction du temps d'irradiation variant de 0 à 60 min, (b) absorbances à 282 nm (■) et 317 nm (●) en fonction du temps d'irradiation.

L'absorbance à 282 nm diminue rapidement au cours des dix premières minutes, puis un état stationnaire est atteint au-delà de 50 min. De plus, un point isobestique est détecté à $\lambda=317$ nm (insert Figure 2-6-a). A cette longueur d'onde, l'absorbance est donc indépendante du temps d'irradiation (Figure 2-6-b). Ce point isobestique représente par définition une coordonnée particulière (λ , ϵ), à laquelle les formes isomères *trans* et *cis* ont le même coefficient d'extinction molaire. La fonction cinnamate, sous l'effet d'une irradiation, peut subir un phénomène d'isomérisation réversible et/ou un phénomène de dimérisation irréversible. La présence de ce point isobestique dans l'intervalle de temps d'irradiation considéré est en faveur d'un processus unique d'isomérisation de la forme *trans* vers la forme *cis*. En effet, lors de la formation des dimères, la fonction C=C disparaît, le coefficient d'extinction molaire des dimères est nul ce qui entraîne la disparition du point isobestique.

4-1-3 Suivi de l'isomérisation *cis*→*trans* par spectroscopie UV-Visible

Nous avons mis en évidence précédemment que l'isomérisation *trans*→*cis* est favorisée en solution diluée. Ce processus devrait donc être, à priori, réversible. Néanmoins, contrairement aux composés azobenzène, il n'y a pas de longueur d'onde appropriée à laquelle la forme *cis* est excitée pour favoriser l'isomérisation *cis*→*trans*. Dans la littérature, la photo-isomérisation *trans*→*cis* de dérivés de cinnamate est largement étudiée mais essentiellement en raison de l'application potentielle de ces composés pour des dispositifs d'affichage à base de cristaux liquides [13,14,15]. En revanche, l'isomérisation inverse est très peu décrite. Toutefois, Hocking [16] a montré qu'il est possible d'induire l'isomérisation *cis*→*trans* par une activation thermique. Nous avons donc étudié l'isomérisation *cis*→*trans* induite par voie thermique. Ainsi, la solution de CABg a été chauffée à 55°C, légèrement en dessous de la température d'ébullition du chloroforme. La Figure 2-7 présente les spectres d'absorption de la CABg en solution dans le chloroforme (10^{-4} mol/L) (a) à l'état initial, (b) après 0,5 h d'irradiation et (c) après 0,5 h d'irradiation puis chauffage à 55°C pendant 1 h.

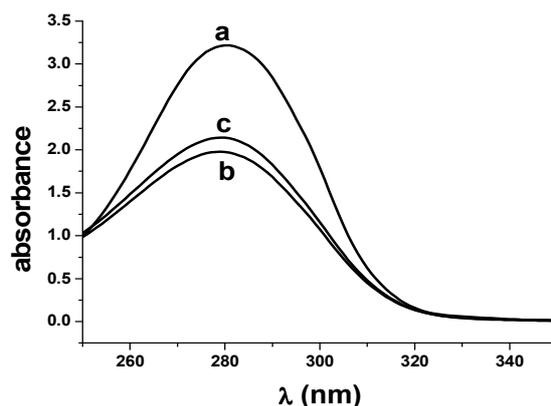


Figure 2-7 : Spectre d'absorption de l'isomérisation *cis*→*trans* par activation thermique, (a) spectre à l'état initial, (b) après 0,5 h d'irradiation et (c) après chauffage à 55°C pendant 1 h.

Une légère augmentation du maximum du pic d'absorption à 282 nm est observée après chauffage. D'après la variation du maximum d'absorbance, on peut estimer à 23 % le pourcentage d'isomères *cis* ayant recouvré la forme *trans*. Le retour à l'état initial n'est donc pas total dans ces conditions. Ceci peut être expliqué soit par une dimérisation lors de l'irradiation, néanmoins ce processus est peu probable compte-tenu de la présence du point isobestique, soit aux conditions de chauffage. En effet, Hocking [16] a montré que l'isomérisation *cis*→*trans* de l'acide cinnamique en solution dans l'acétate d'amylo nécessitait un chauffage à 143°C pendant 380 h pour être totale. Il est donc probable que, dans nos conditions, la température et le temps de chauffage ne soient pas suffisants pour revenir à l'état initial.

4-2 Suivi de l'isomérisation de la CABg par RMN ¹H

Afin de confirmer que les groupements cinnamate ne forment pas de dimères en solution [17] lors de la photo-irradiation, des spectres RMN ¹H d'une solution de CABg ds*=0,25 ont été enregistrés avant et après 4 h d'irradiation (Figure 2-9). Il est important de souligner que les solutions utilisées en RMN ¹H ont une concentration beaucoup plus importante (10⁻¹ mol/L) que celles étudiées en spectroscopie UV-visible (10⁻⁴ mol/L). La probabilité d'une dimérisation au cours de l'irradiation est donc plus élevée dans ces conditions. Les déplacements chimiques attribués aux protons des isomères *trans* et *cis* du groupement cinnamate et ceux correspondant aux dimères sont reportés sur la Figure 2-8 [16,18].

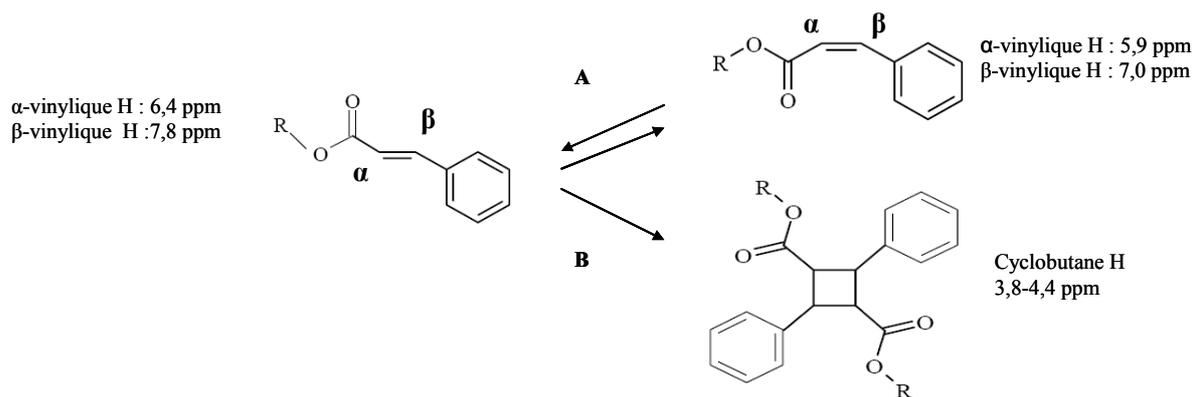


Figure 2-8: Déplacements chimiques des protons (A) des isomères *trans* et *cis* des groupements cinnamate et (B) des dimères.

Les déplacements chimiques des protons α -vinyliques sont détectés respectivement pour les isomères *trans* et *cis* à 6,4 ppm et à 5,9 ppm. Les déplacements chimiques des protons β -vinyliques ne pourront pas être suivis lors de l'irradiation car le déplacement correspondant à la forme *cis* est situé dans la même zone que les protons aromatiques (zone C). Le déplacement chimique attribué aux protons des dimères est situé dans la même région que les protons du squelette cellulosique, il est donc également impossible de les distinguer.

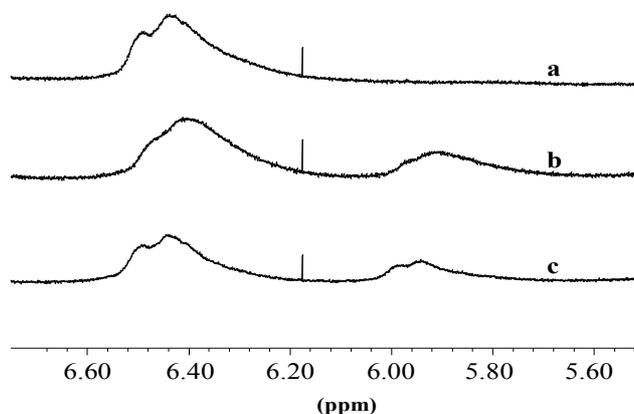


Figure 2-9 : Spectre RMN ^1H de la CABg $ds^*=0,25$ avant irradiation (a), après 4 h d'irradiation (b) et après chauffage 16 h à 55°C (c), en solution dans CDCl_3 .

Avant irradiation, seuls les protons caractéristiques de la forme *trans* sont détectés à 6,4 ppm. Après quatre heures d'irradiation, le spectre indique la présence des deux formes isomères. Si on normalise la région des pics des protons du cycle cellulosique, la somme des intégrations des protons α -vinylique des formes *trans* et *cis* reste constante au cours de l'irradiation, montrant que les groupements cinnamate ne dimérisent pas. La proportion d'isomères *trans* et *cis* est calculée en faisant respectivement le rapport des intégrations des

protons α -vinylique de la forme *trans* (ou *cis*) et de la somme des intégrations des protons α -vinyliques des deux isomères. Ainsi, après 4 h d'irradiation, une isomérisation *trans*→*cis* partielle s'est produite, avec 68 % de forme *trans* et 32 % de forme *cis* (Figure 2-9-a et 9-b). Ces proportions sont comparables à celles estimées à partir de la diminution du maximum du pic d'absorption du spectre UV-visible (Figure 2-7), respectivement de 63 % et 37 % pour les formes *trans* et *cis*.

La solution précédente a ensuite été chauffée pendant 16 h à 55°C (Figure 2-9-c). 76 % des groupements cinnamate sont alors sous la forme *trans*, ainsi 25 % ont recouvré leur forme *trans*. Cette valeur est cohérente avec celle estimée à partir des spectres UV-visible (23 %). En l'absence de dimère, ce retour partiel peut-être dû aux conditions de chauffage.

Ainsi, les résultats obtenus montrent que dans la gamme de concentrations étudiées ($10^{-4} < C < 10^{-1}$ mol/L), les groupements cinnamate de la CAB font exclusivement l'objet d'une isomérisation *trans*→*cis* en solution. Malgré l'absence de dimérisation, la réversibilité n'est que partielle, en raison certainement d'une température et d'un temps de chauffage trop faibles, limités par la température d'ébullition du chloroforme.

Il sera possible de s'affranchir de cette limitation lors de l'élaboration des films spin-coatés et des réseaux de CABg. En effet, les matériaux pourront être chauffés à une température beaucoup plus élevée, mais restant toutefois inférieure à la température de dégradation du polymère.

4-3 Détermination des coefficients d'extinction molaire des isomères *trans* et *cis*

La loi de Beer-Lambert n'est valable que dans la gamme de réponse linéaire de l'absorbance en fonction de la concentration. Pour déterminer le coefficient d'extinction molaire de la forme *trans* de la manière la plus précise possible, deux séries de dilutions ont donc été réalisées à partir d'une solution mère. L'évolution de l'absorbance à 282 nm est reportée en fonction de la concentration pour les deux séries sur la Figure 2-10. Une régression linéaire permet de déterminer les coefficients d'extinction molaire pour les 2 séries de mesures.

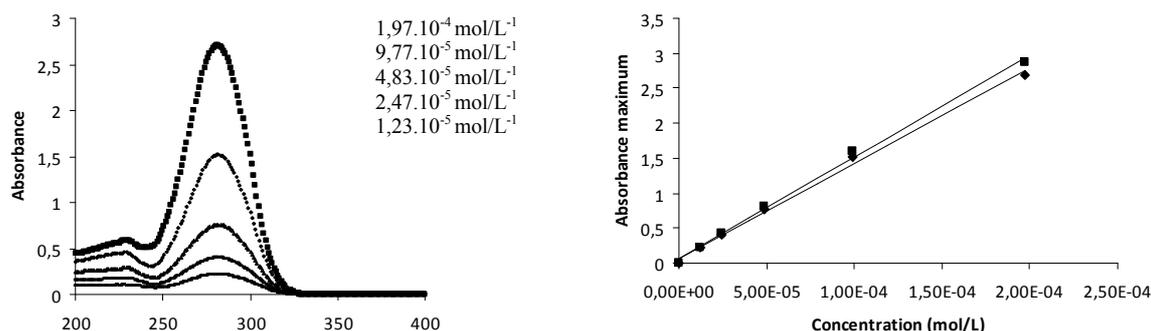


Figure 2-10 : (a) Spectres UV-visible de CABg $d_s^*=0,39$ mesurés sur des solutions de différentes concentrations dans le chloroforme, (b) absorbance à 282 nm en fonction de la concentration pour les 2 séries de mesures.

A partir de ces mesures, le coefficient d'extinction molaire de l'isomère *trans* est estimé à $14\,000\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 282 nm dans le chloroforme, avec une incertitude de 7 % compte-tenu de l'écart de pente obtenu pour les deux séries d'expériences. Ce résultat est en accord avec les valeurs reportées dans la littérature [15].

La détermination du coefficient d'extinction molaire de la forme *cis* nécessite de coupler la spectroscopie UV-visible à une technique donnant accès à la proportion d'isomères *trans* et *cis*. Dans la littérature, la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC), équipée d'un détecteur UV-visible, a été utilisée pour déterminer les coefficients d'extinction molaire *trans* et *cis* de dérivés cinnamiques [19]. L'HPLC a pour avantage de séparer et de quantifier les deux isomères. Toutefois, cette technique est utilisable uniquement pour des molécules de faible masse. C'est pourquoi, dans notre cas, nous avons utilisé les spectres RMN ^1H précédents nous informant qu'après 4 h d'irradiation, les proportions d'isomères *trans* et *cis* sont respectivement de 68 % et 32 %.

$$\text{La concentration de la solution totale est donnée par la relation : } C_0 = C_{\text{cis}} + C_{\text{trans}} \quad (1)$$

$$\text{Le rapport d'isomères } cis \text{ et } trans : C_{\text{cis}}/C_{\text{trans}} = 32/68 \quad (2)$$

$$\text{A partir des relations (1) et (2), } C_{\text{trans}} = 0,68C_0 \quad (3) \text{ et } C_{\text{cis}} = 0,32C_0 \quad (4)$$

$$\text{D'autre part, la loi d'additivité des absorbances s'écrit } A = A_{\text{trans}} + A_{\text{cis}} \quad (5)$$

En appliquant la relation de Beer Lambert à la relation (5), on obtient :

$$A = (\epsilon_{\text{trans}} \cdot C_{\text{trans}} + \epsilon_{\text{cis}} \cdot C_{\text{cis}})l \quad (6)$$

En utilisant les relations (3) et (4), la relation (6) devient : $A = l(0,68 \cdot \epsilon_{\text{trans}} + 0,32 \cdot \epsilon_{\text{cis}})C_0$

Afin de déterminer ϵ_{cis} à 282 nm plusieurs dilutions de la solution de CABg ($ds^*=0,39$) irradiée pendant 4 h ont été réalisées. La Figure 2-11 montre l'évolution de l'absorbance à 282 nm en fonction de la concentration.

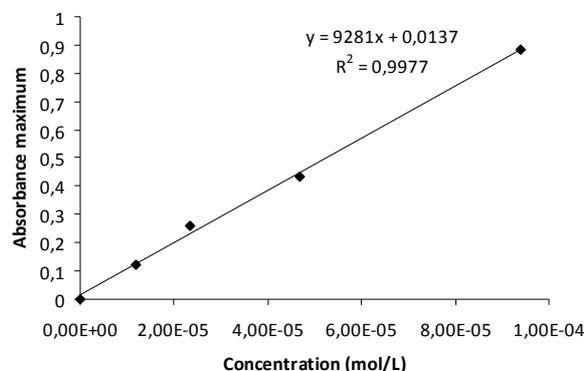


Figure 2-11 : Absorbance à 282 nm en fonction de la concentration de CABg dans le chloroforme irradiée pendant 4 h.

Une droite dont le coefficient directeur représente $l(0,68\epsilon_{trans}+0,32\epsilon_{cis})$ est obtenue. Connaissant l et ϵ_{trans} , il permet de calculer la valeur de ϵ_{cis} . La valeur obtenue est proche de zéro. Ainsi compte tenu de la précision de la méthode, ϵ_{cis} est négligeable devant ϵ_{trans} [20].

Après avoir caractérisé les propriétés photochimiques de la CAB modifiée en solution, les propriétés thermiques de cette dernière ont été étudiées.

5 Analyses thermiques

5-1 Analyse enthalpique différentielle (DSC)

Les températures de transition vitreuse (T_g) de la CAB, modifiée ou non par des groupements cinnamate ont été déterminées par analyse enthalpique différentielle (DSC) (Partie Expérimentale III-A-9-3). Dans un souci de lisibilité, seules les courbes correspondant aux $ds^*=0$ et $0,25$ ont été représentées sur la Figure 2-12. L'ensemble des valeurs de T_g sont reportées dans le Tableau 2-2.

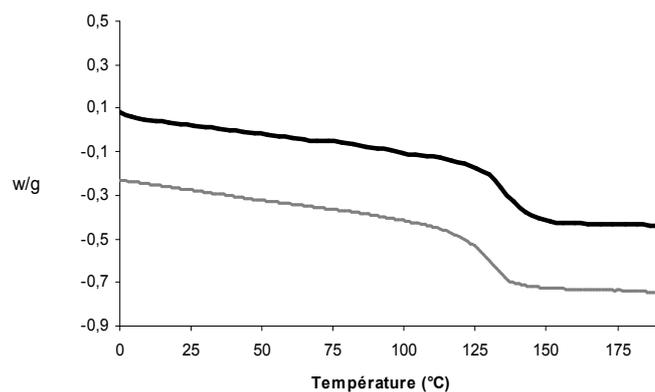


Figure 2-12: Thermogrammes des polymères de CAB (noir) et CABg $ds^*=0,25$ (gris).

Valeur de ds^*	0	0,20	0,25	0,39
T_g polymères (°C)	131	130	131	130

Tableau 2-2: Température de transition vitreuse des polymères de CAB et CABg.

Les valeurs de T_g ($130 \pm 1^\circ$), mesurées à l'offset, ne varient pas avec le degré de substitution de la CAB.

5-2 Analyse thermogravimétrique (TGA)

La température de dégradation thermique des polymères a été mesurée par analyse thermogravimétrique (Partie Expérimentale § III-A-9-2). Les thermogrammes de la CAB, modifiée ou non par des groupements cinnamate (Annexe I-2), montrent que ces polymères sont stables sous argon jusqu'à 250°C , avec une perte de masse inférieure à 1 %. Cette température de dégradation varie très peu avec le degré de substitution ds^* .

6 Conclusion

Des groupements cinnamate ont été greffés sur l'acéto-butyrates de cellulose (CAB). En faisant varier le temps de réaction, différents degrés de substitution (ds^*) ont été obtenus. Les caractérisations des différents polymères modifiés par chromatographie d'exclusion stérique et par spectroscopie RMN ^1H ont permis, d'une part, de prouver que la réaction de greffage avait bien lieu de manière contrôlée et, d'autre part, de calculer le ds^* pour chacun d'eux.

Une étude du comportement du polymère photosensible en solution sous irradiation a été effectuée en couplant la spectroscopie UV-visible et la RMN ^1H . Le processus d'isomérisation *trans*→*cis* est induit par irradiation UV, sans dimérisation. En revanche, la réaction *cis*→*trans* activée thermiquement, n'est que partielle après 16 h de chauffage à 55°C. La préparation de films de CABg déposés par spin-coating ou l'élaboration de réseaux de polymère, c'est-à-dire des systèmes sans solvant, devraient permettre de s'affranchir de cette limitation. De plus la température de transition vitreuse étant de 130°C et la température de dégradation de 250°C, l'effet d'une température de chauffage inférieure ou supérieure à la T_g pourra être étudié sur l'isomérisation *cis*→*trans* induite par voie thermique.

Dans la suite, nous décrirons les 3 types de surfaces de CABg : films de Langmuir-Blodgett, films spin-coatés et réseaux de polymères. Nous commencerons par les surfaces obtenues par la technique de Langmuir-Blodgett qui a été largement utilisée dans la littérature pour élaborer des surfaces contenant des groupements azobenzène [21].

II Monocouches de CAB et CABg : technique de Langmuir-Blodgett

La méthode de Langmuir-Blodgett offre la possibilité d'obtenir des monocouches (ou des multicouches) ordonnées à partir d'une monocouche obtenue à l'interface air-eau appelée monocouche de Langmuir.

1 Généralités sur les films de Langmuir

Un film de Langmuir est un film bidimensionnel monomoléculaire formé à l'interface air-eau par des molécules amphiphiles, c'est-à-dire des molécules qui présentent une partie hydrophile, la tête polaire, et une partie hydrophobe, souvent une longue chaîne hydrocarbonée (Figure 2-13-b).

La notion de monocouche apparaît dès la fin du 18^e siècle, mais c'est Irving Langmuir, prix Nobel en 1932, qui commença à s'intéresser aux propriétés thermodynamiques des films ainsi formés. Il fut notamment le premier à introduire la notion de molécule amphiphile dont un exemple, l'acide béhénique, est montré à la Figure 2-13-a.

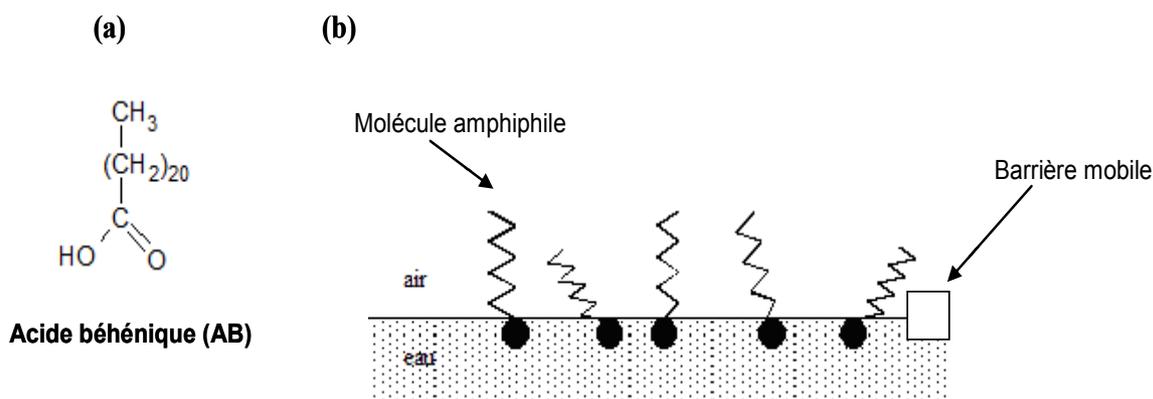


Figure 2-13: (a) Exemple de molécule amphiphile : l'acide béhénique. (b) Représentation d'un film de Langmuir à l'interface air-eau.

Afin d'étudier quantitativement ces films, il est nécessaire de connaître avec précision la quantité de matière à l'interface ce qui implique d'utiliser des molécules insolubles dans l'eau. La méthode d'élaboration consiste à dissoudre une quantité connue du composé amphiphile solubilisé dans un volume connu d'un solvant organique volatil s'étalant sur l'eau, dans notre cas le chloroforme. Cette solution est ensuite déposée à la surface de l'eau. Après quelques minutes, le solvant s'est totalement évaporé. Les molécules sont ensuite comprimées à l'aide d'une barrière mobile (Figure 2-13) et la pression de surface est enregistrée en fonction de l'aire moyenne par molécule A . La pression de surface, notée π , est définie comme la différence entre la tension superficielle de l'eau pure γ_0 et celle de l'eau sur laquelle les molécules sont déposées et comprimées γ :

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \text{ (en mN/m)}$$

La pression de surface est déterminée par la méthode de Wilhelmy qui consiste à mesurer la force qui s'exerce sur une lame verticale de dimensions connues, généralement un papier filtre, dont l'une des extrémités est plongée dans le liquide et l'autre reliée à un capteur de force.

L'évolution de la pression de surface π en fonction de l'aire moyenne par molécule à température constante constitue les isothermes bidimensionnelles $\pi = f(A)$ qui permettent d'étudier les propriétés thermodynamiques des films de Langmuir en repérant la présence éventuelle de transitions de phases.

La Figure 2-14 montre l'isotherme de l'acide béhénique (AB) mesurée à 20°C sur une sous phase d'eau ultra pure. Ce composé sera utilisé dans la suite de ce travail pour réaliser un

dépôt préalable sur les substrats. Suivant l'aire par molécule disponible, les chaînes hydrocarbonées s'organisent de différentes manières.

Pour une aire moyenne par molécule supérieure à 400 \AA^2 , les molécules sont très éloignées les unes des autres, les chaînes sont désordonnées. Il n'y a pas d'interactions entre les molécules et le film est très compressible, nous sommes en présence d'une phase gazeuse.

Au cours de la compression et toujours à pression nulle, la coexistence entre une phase gazeuse et une phase condensée intermédiaire entre liquide et solide (mésophase), notée L_2 , est observée. Dans cette phase, les têtes polaires sont organisées sur un réseau quasi-hexagonal et les chaînes hydrocarbonées sont inclinées par rapport à la verticale, et vers un premier voisin. Lorsque la pression commence à augmenter, la phase gazeuse disparaît et seule la phase L_2 est présente.

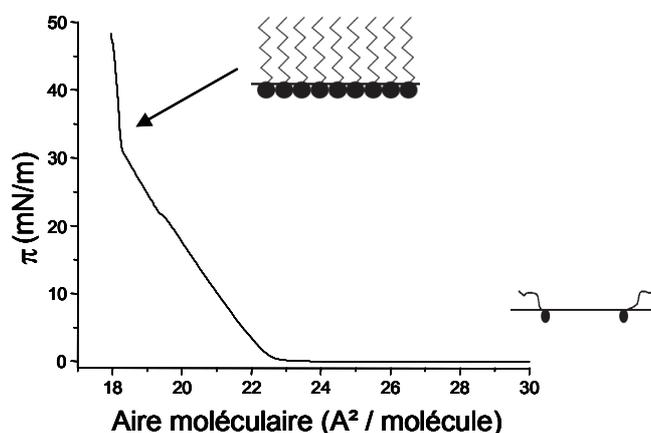


Figure 2-14: Isotherme de compression à 20°C de l'acide béhénique sur eau ultra pure.

Une première transition est perceptible au travers d'un court plateau à une pression de surface de 21 mN/m ; le film passe en phase L'_2 qui se distingue de la phase L_2 par un changement de direction d'inclinaison des chaînes, vers un second voisin. Une seconde transition de phase, caractérisée par une rupture de pente, est détectée à 31 mN/m . La monocouche est en phase S dans laquelle les chaînes hydrocarbonées sont verticales et forment un réseau compact quasi hexagonal [22,23]. Par la suite, les monocouches d'AB seront transférées sur substrat à 35 mN/m , c'est-à-dire en phase S.

2 Monocouches de Langmuir de CAB et CABg

2-1 Etude thermodynamique

2-1-1 Isothermes

La Figure 2-15 présente les isothermes de compression obtenues à température ambiante (20°C) pour les dérivés cellulosiques CAB et CABg ($ds^*=0,16$ et $0,39$) déposés sur une sous-phase d'eau pure. L'aire moléculaire moyenne correspond à l'aire par unité de répétition du polymère. Les différentes isothermes présentent une allure générale similaire mais sont décalées en aire moléculaire. La pression de surface devient non nulle dès lors que les aires moléculaires sont inférieures à 75 \AA^2 , 80 \AA^2 et 88 \AA^2 pour les monocouches, respectivement, de CAB, CABg ($ds^*=0,16$) et CABg ($ds^*=0,39$). Une rupture de pente est ensuite détectée aux environs de 6 mN/m. En effet, au-delà de cette pression, la pression de surface augmente de façon plus importante quand l'aire moyenne par molécule diminue : la monocouche est donc en phase condensée. Cette rupture de pente est donc caractéristique d'une transition d'une phase liquide vers une phase condensée. Lorsque l'aire moléculaire est encore réduite, une inflexion dans l'augmentation de la pression est observée. Cette variation a été attribuée au collapse du film comme la visualisation de la monocouche en microscopie à l'angle de Brewster le confirmera. La pression de collapse relevée au niveau de cette inflexion est de 27 mN/m pour la monocouche de CAB et respectivement de 23 mN/m et 18 mN/m pour les monocouches de CABg correspondant aux $ds^*=0,16$ et $0,39$. Elle diminue donc avec la densité de groupements cinnamate dans le polymère. Ces groupements remplaçant des fonctions hydroxyle dans le polymère modifié, celui-ci devient plus hydrophobe. Ainsi, plus le caractère amphiphile du polymère est diminué, plus il a tendance à collapser à faible pression.

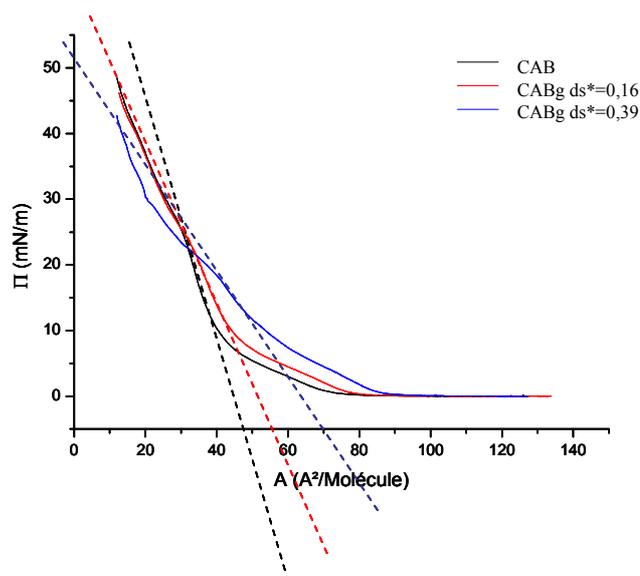


Figure 2-15 : Isothermes de compression à 20°C de la CAB et de la CABg à $ds^*=0,16$ et $0,39$ sur une sous-phase d'eau.

L'aire moléculaire, en phase condensée, occupée par une unité de répétition constituant le polymère, a été déterminée en traçant la tangente à l'isotherme de compression (Figure 2-15). Ainsi, un motif glucose modifié par des groupements acétate et butyrate (CAB non modifiée par des groupements cinnamate) occupe une aire moyenne de $48 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$. Cette valeur est inférieure à celle de $60 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$ estimée pour un motif de glucose à plat [24]. Pourtant, les unités de répétition de CAB sont plus volumineuses que celles de la cellulose native puisque certaines fonctions hydroxyle ont été substituées par des groupements acétate et butyrate. Par conséquent, si les unités de répétition étaient à plat à la surface de l'eau, l'aire moléculaire devrait en principe être supérieure à 60 \AA^2 . La valeur mesurée suggère l'inclinaison des unités de répétition de CAB par rapport à la surface de l'eau. Ce comportement a en effet été décrit pour des éthers de cellulose à longues chaînes hydrocarbonées [25,26]. Ainsi pour des chaînes octadécyl (C18), Kasai et *coll.* [25] ont déduit des isothermes des aires moléculaires en phase condensée de 33, 55 et 62 \AA^2 pour respectivement une, deux et trois chaînes par motif cellulosique. L'inclinaison des motifs a ensuite été confirmée par des mesures d'épaisseur des monocouches transférées obtenues par réflectivité des rayons X.

Par ailleurs, les aires moléculaires occupées par un motif glucose modifié par des groupements acétate, butyrate et cinnamate (monocouches de CABg) sont de $56 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$ et $68 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$ respectivement pour $ds^*=0,16$ et $0,39$. Le greffage des groupements cinnamate a donc aussi un effet significatif sur l'aire occupée par unité cellulosique. Cela

montre que pour les monocouches de CABg, l'aire par motif de répétition est déterminée par les interactions entre les cinnamate.

Les isothermes de la CAB peuvent être également comparées à celles mesurées à une température de 25°C par Basque et *coll.* [27] pour des monocouches de butyl cellulose. Bien que ces composés aient une structure proche mais néanmoins des masses molaires différentes (M_w 57 000 g.mol⁻¹ pour la CAB et 30 000 g.mol⁻¹ pour la butyl cellulose), leurs isothermes sont significativement différentes. En effet, une aire moléculaire de 60 Å² est relevée à l'endroit où la pression devient non nulle puis la monocouche est dans une phase de type liquide entre 60 et 47 Å². Un court plateau de pression de surface attribué à la formation de multicouches est ensuite décelé à 15,5 mN/m. L'isotherme de la CAB diffère ainsi clairement de celle de la butyl cellulose par l'existence d'une transition du 2nd ordre entre une phase liquide et une phase condensée.

2-1-2 Etude de la stabilité du film de Langmuir de CAB

La stabilité du film de CAB à l'interface air-eau a été étudiée sur plusieurs cycles alternant compression et expansion entre deux pressions de surface choisies. La Figure 2-16-a présente les isothermes de compression/expansion d'un film de CAB sur deux cycles. Lorsque la monocouche est comprimée jusqu'à une pression de surface de 30 mN/m, légèrement au-dessus de la pression de collapse, une légère diminution de l'aire par molécule est détectée lors de la deuxième compression. Cette variation peut être attribuée à la formation lors du collapse de cristaux 3D qui ne sont pas « détruits » lors de l'expansion. En revanche, lorsque le film est comprimé à une pression de surface inférieure à la pression de collapse (20 mN/m), une parfaite réversibilité des isothermes de compression est observée sur les 2 cycles (Figure 2-16-b). Les mêmes résultats ont été obtenus pour les monocouches des polymères cellulosiques photosensibles.

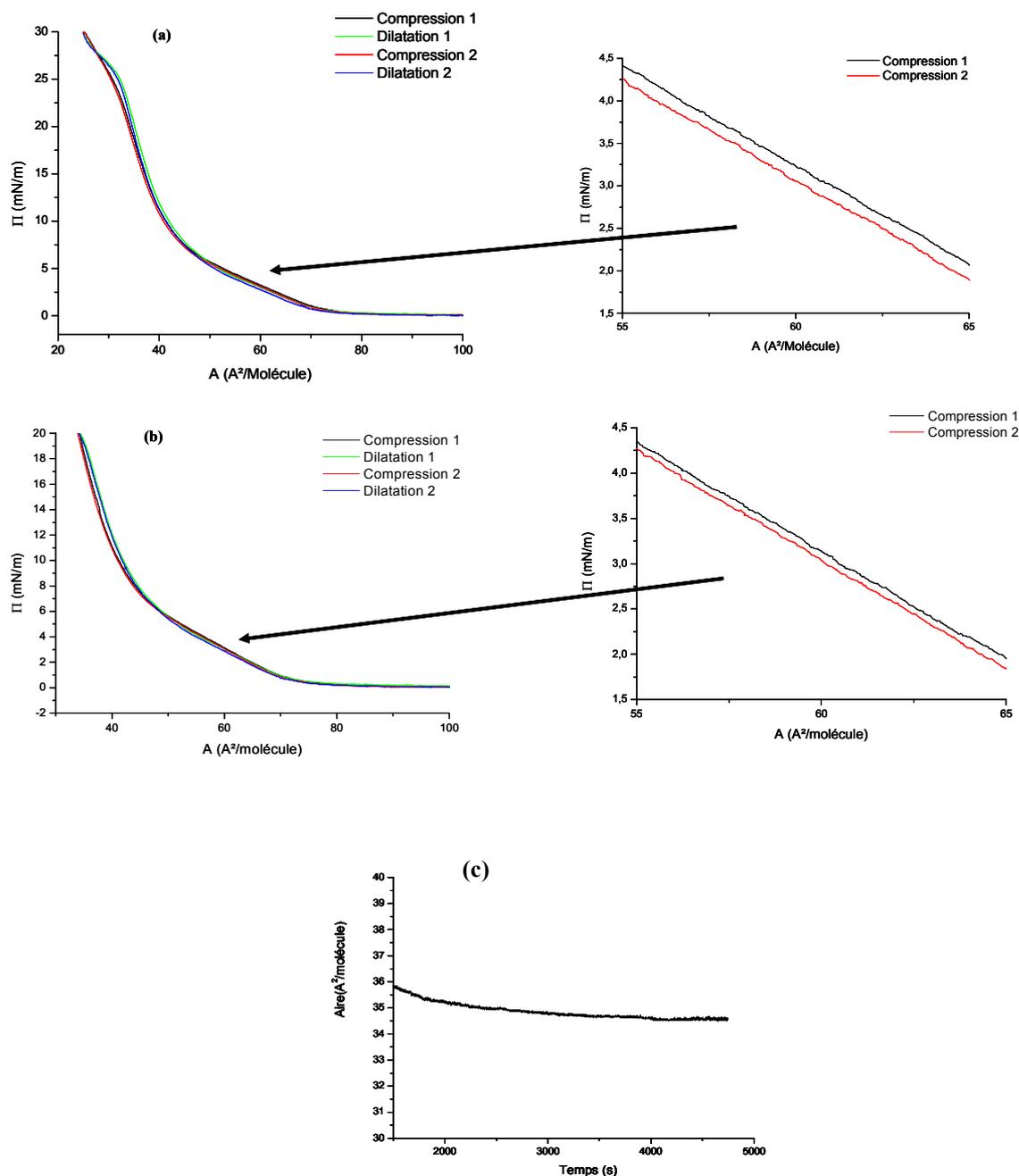


Figure 2-16 : Isothermes de compression/expansion sur deux cycles d'une monocouche de CAB sur une sous-phase d'eau ultra-pure à une température de 20°C jusqu'à une pression de surface (a) $\pi=30$ mN/m et (b) $\pi=20$ mN/m. Les encarts montrent un agrandissement des deux compressions successives; (c) Evolution de l'aire moléculaire (Å²/molécule) en fonction du temps à pression constante ($\pi=20$ mN/m) d'un film de CAB.

Une deuxième étude a consisté à étudier la stabilité des films à pression de surface constante. Pour cela, l'évolution de l'aire moléculaire en fonction du temps, enregistrée à pression de surface constante de 20 mN/m (Figure 2-16-c) montre la stabilité du film de CAB en phase condensée à cette pression. Les résultats obtenus indiquent qu'après une

décroissance d'environ $1 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$ les premières minutes liée à la relaxation du film, l'aire par molécule reste stable durant plus d'une heure. Les mêmes observations ont été faites pour les deux polymères modifiés par les groupements cinnamates ($ds^*=0,16$ et $0,39$).

Nous pouvons donc conclure que les différents polymères cellulosiques étudiés forment des monocouches stables à l'interface air-eau.

2-2 Microscopie à l'angle de Brewster

2-2-1 Principe

Le microscope à angle de Brewster a été mis au point par Jacques Meunier au Laboratoire de Physique Statistique de l'Ecole Normale Supérieure (Paris) [28]. Il utilise les propriétés de réflectivité de la lumière à l'angle de Brewster pour imager la monocouche à l'interface air-eau. Le principe consiste à éclairer la monocouche sous un angle d'incidence égal à l'angle de Brewster en utilisant un faisceau monochromatique polarisé dans le plan d'incidence (Partie Expérimentale § VII-8). Dans ces conditions, l'intensité de la lumière réfléchi par une interface parfaite est nulle tandis que celle réfléchi par un film moléculaire d'indice généralement différent de celui de l'eau permet d'obtenir un signal qui dépend de la densité et de l'épaisseur du film. On peut ainsi observer des coexistences de phases. De plus, en plaçant un analyseur sur le trajet du faisceau réfléchi, on peut éventuellement détecter une anisotropie optique qui peut être liée soit à l'inclinaison des chaînes [29], soit à une anisotropie du réseau moléculaire formé par les têtes polaires [30].

2-2-2 Observation des monocouches de dérivés cellulosiques

Les monocouches de CAB et de CABg ($ds^*=0,16$ et $0,39$) ont été visualisées à la surface de l'eau et les images obtenues ne sont pas modifiées par le taux de greffage de groupements cinnamate. A pression de surface nulle, des domaines de phase liquide, apparaissant brillant, coexistent avec une phase gazeuse (Figure 2-17-a). Lorsque la pression de surface commence à augmenter, le film, en phase liquide, devient homogène. La rupture de pente vers 6 mN/m s'accompagne d'une augmentation significative de la rigidité de la monocouche. En effet, plus aucun mouvement du film n'est décelable. De plus, l'observation de la monocouche avec un analyseur sur le parcours de la lumière réfléchi permet de détecter une légère anisotropie optique. Ainsi, des régions présentant différentes nuances de gris sont observées avec un très faible contraste (Figure 2-17-b). Ce type d'anisotropie est en général

décelé lorsque les molécules forment un réseau cristallin anisotrope (cristal 2D ou mésophase), et les différents niveaux de gris sont alors associés à différentes orientations cristallines de la maille. Cette observation indique qu'en phase condensée, les motifs celluloses ont une organisation particulière à l'interface air-eau. Enfin, pour une pression de surface de 27 mN/m qui correspond à l'inflexion sur les isothermes de compression, des agrégats 3D apparaissent, souvent sous forme de bandes qui traduisent le plissement du film (Figure 2-17-c). Ces observations confirment le collapse de la monocouche.

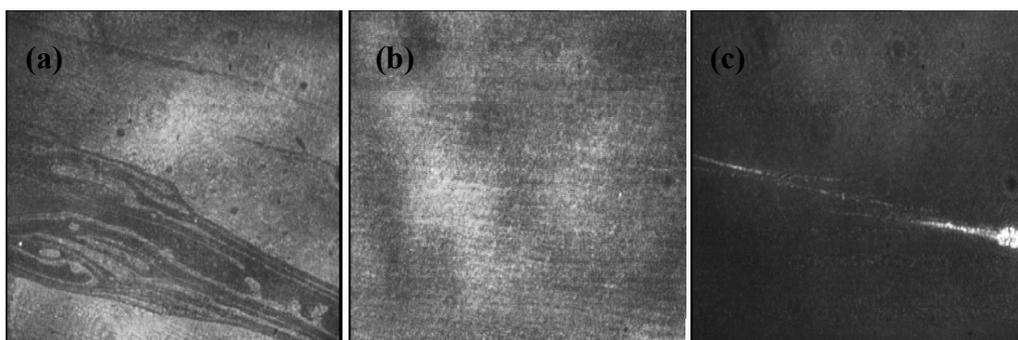


Figure 2-17: Images de microscopie à l'angle de Brewster (600 μm x 600 μm) d'un film de CABg $d_s^*=0,39$ sur eau (a) à pression de surface nulle : phase liquide (brillant) et phase gazeuse (sombre) ; (b) à $\pi=6$ mN/m : image avec analyseur de la phase condensée et (c) à $\pi=27$ mN/m pression de collapse.

Afin de mieux définir l'orientation des dérivés celluloses à l'interface air-eau, nous avons réalisé des analyses des monocouches par spectroscopie vibrationnelle par génération de fréquence somme (SFG) visible/infrarouge. L'objectif était également de mettre en évidence le processus photochimique mis en jeu à l'interface air-eau lors de la photoirradiation des films, isomérisation *trans*→*cis* et/ou dimérisation des groupements cinnamate. Ces mesures de SFG ont été effectuées en collaboration avec le Dr. Ellen Backus de l'Institut AMOLF à Amsterdam.

2-3 Spectroscopie vibrationnelle par génération de fréquence somme (SFG)

La spectroscopie vibrationnelle par génération de fréquence somme (SFG) visible/infrarouge [31,32] est une technique d'investigation *in situ* des interfaces. C'est une technique d'optique non linéaire basée sur l'interaction, à l'interface air-eau dans notre cas, d'un faisceau de lumière visible de vibration constante avec un faisceau de lumière infrarouge de vibration variable, ce qui génère un troisième faisceau à la fréquence somme. En balayant les fréquences du faisceau infrarouge, un spectre vibrationnel des molécules à l'interface air-

eau est obtenu et permet d'en analyser la composition moléculaire et de déterminer l'orientation de certains groupements.

La polarisation de chaque faisceau est soit perpendiculaire (notée S), soit parallèle (notée P) au plan d'incidence. Les spectres ont été mesurés en utilisant deux couplages de polarisations différentes, SSP et SPS. La première lettre désigne le faisceau généré à la fréquence somme (SFG), la seconde le faisceau visible et la troisième le faisceau Infrarouge. Compte-tenu de l'angle d'incidence du faisceau IR (40°) (Figure 2-18), la polarisation SPS permet de détecter les vibrations des liaisons chimiques qui présentent une composante de moment dipolaire parallèle à la surface de l'eau. En revanche, les liaisons qui possèdent une composante de moment dipolaire perpendiculaire à l'interface seront amplifiées en polarisation SSP (Partie Expérimentale § VII-6).

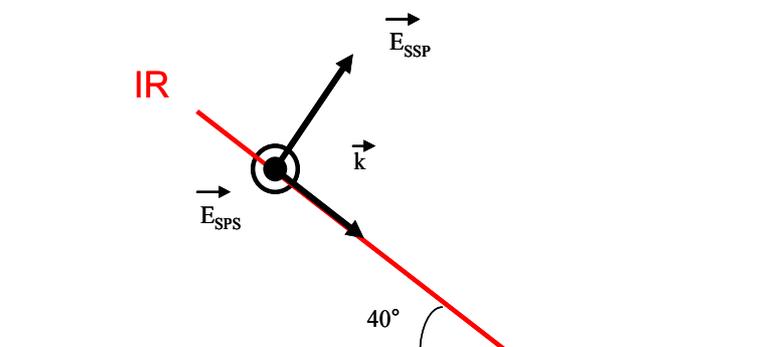


Figure 2-18 : Représentation du faisceau IR (angle d'incidence de 40°) et du champ électrique correspondant pour les deux couplages de polarisation considérés, SSP et SPS.

2-3-1 Monocouches de CAB et CABg

La Figure 2-19 présente les spectres SFG enregistrés pour les couplages de polarisation SSP et SPS dans la région des vibrations C-H pour les monocouches de CAB et de CABg ($d_s^* = 0,39$). Pour éviter des interférences entre les modes de vibration des C-H vinyliques ou aromatiques et la bande de l'eau ($> 3000 \text{ cm}^{-1}$), les monocouches ont été déposées sur D_2O .

En polarisation SSP, les 2 bandes détectées à 2879 et 2945 cm^{-1} correspondent respectivement aux modes de vibration d'élongation symétrique des CH_3 et à la résonance de Fermi des CH_3 des groupements acétate et butyrate [33] et/ou aux vibrations d'élongation des CH du motif cellulosique [34]. Sur le spectre de la monocouche CABg, une bande supplémentaire est détectée à 3061 cm^{-1} et correspond à l'élongation des C-H aromatiques des groupements cinnamate ($\nu(C-H)$) [38]. Toutefois, compte tenu de sa faible intensité, son

évolution au cours de l'irradiation ne pourra être suivie. En polarisation SSP, le signal est dix fois moins important et l'ajustement des pics montre que les spectres présentent deux pics à 2933 et 2964 cm^{-1} pouvant être attribués respectivement aux modes de vibration d'élongation antisymétrique des CH_2 et CH_3 [33].

Enfin, les modes de déformation des C-H de la fonction vinyle attendus à 980 cm^{-1} pour la forme *trans* et qui doivent se décaler à 885 cm^{-1} en cas d'isomérisation n'ont pu être étudiés. En effet, cette gamme de longueur d'onde n'est pas accessible en SFG en raison de l'impossibilité de générer un faisceau IR suffisamment intense pour sonder la monocouche.

La Figure 2-19 présente également les spectres SFG enregistrés pour les couples de polarisations SSP et SPS, entre 1550 et 1800 cm^{-1} pour les monocouches de CAB et de CABg ($ds^*=0,39$) à 10 mN/m sur une sous phase d'eau ultra-pure.

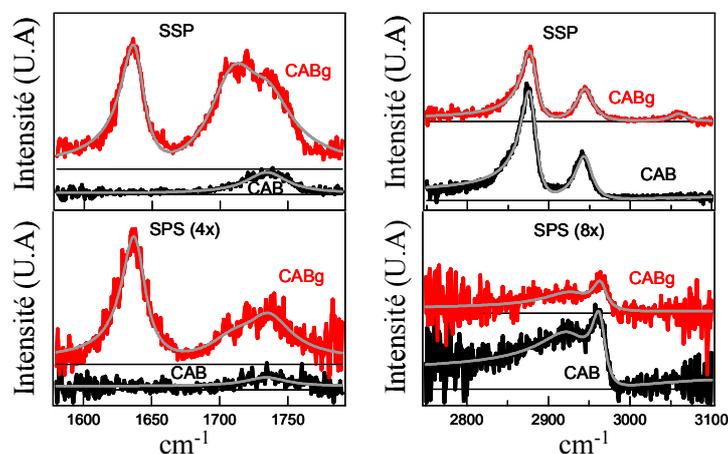


Figure 2-19 : Spectres SFG de monocouches de CAB (noir) et de CABg $ds^*=0,39$ (rouge) ($\pi=10$ mN/m) enregistrés entre 1550-1800 cm^{-1} (gauche) à la surface de l'eau, et entre 2750-3100 cm^{-1} (droite) à la surface de D_2O , en polarisations SSP (haut) et SPS (bas). Pour des raisons de clarté, les spectres sont décalés verticalement. Les courbes grises correspondent à un ajustement des pics par des Lorentziennes. Les petites structures observées entre 1700-1750 cm^{-1} sont attribuées à la vapeur d'eau résiduelle présente sur le trajet du faisceau IR.

Sur l'ensemble des spectres, une bande de vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ large caractéristique des liaisons C=O des groupements acétate et butyrate est détectée à 1735 cm^{-1} [35,39]. De plus l'ajustement de cette bande montre qu'elle est élargie à basse fréquence (1710 cm^{-1}) dans le cas de la monocouche de CABg, ce qui traduit la présence des liaisons C=O des groupements cinnamate. Enfin, le spectre de la monocouche de CABg met en évidence une bande supplémentaire à 1638 cm^{-1} , attribuée à la double liaison C=C des groupements cinnamate en forme *trans* [35,38].

2-3-2 Irradiation à l'interface air-eau

La monocouche de CABg ($ds^*=0,39$) a été irradiée afin de suivre le comportement photochimique des groupements cinnamate à l'interface air-eau. La Figure 2-20 présente l'évolution en fonction du temps d'irradiation des spectres SFG enregistrés en polarisations SSP et SPS à une pression de surface de 10 mN/m. Les intensités des bandes $\nu(C=C)$ et $\nu(C=O)$ en fonction du temps d'irradiation sont également reportées. Les spectres ont été systématiquement comparés à ceux obtenus pour la monocouche de CAB non modifiée soumise aux mêmes conditions d'irradiation.

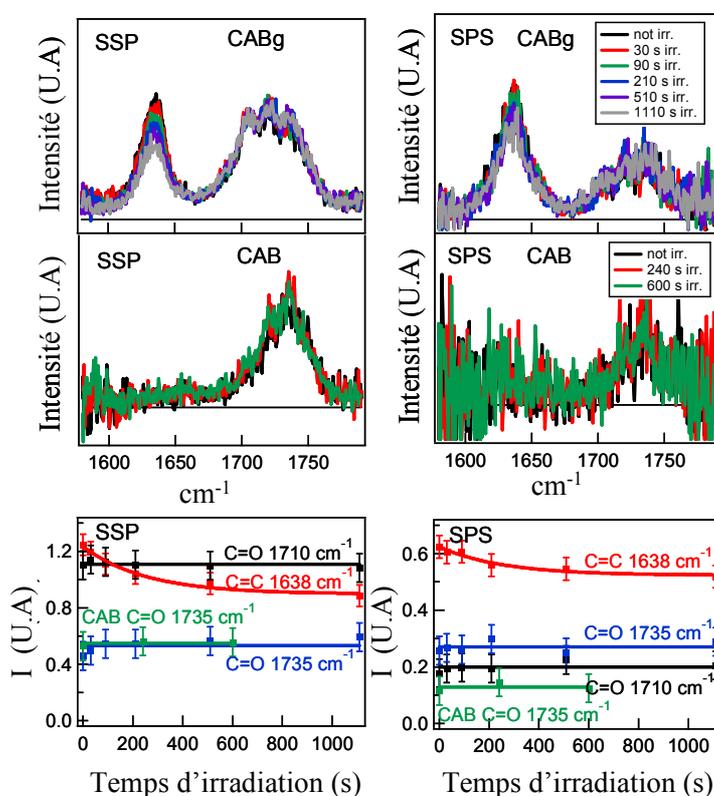


Figure 2-20: Spectres SFG des monocouches de CABg ($ds^*=0,39$) et de CAB à la surface de l'eau ($\pi=10$ mN/m) mesurés après différents temps d'irradiation; évolution de l'intensité des bandes $\nu(C=O)$ à 1735 cm⁻¹ de la CAB (vert) et des différentes bandes détectées pour la CABg ($\nu(C=O)$ à 1710 cm⁻¹ en noir, $\nu(C=O)$ à 1735 cm⁻¹ en bleu et $\nu(C=C)$ à 1638 cm⁻¹ en rouge) en fonction du temps d'irradiation. Les petites structures observées entre 1700-1750 cm⁻¹ sont attribuées à la vapeur d'eau résiduelle présente sur le trajet du faisceau IR.

Dans le cas de la monocouche de CAB non modifiée, l'intensité de la bande $\nu(C=O)$ ne varie pas en fonction du temps d'irradiation, ce qui est cohérent avec l'absence de groupements photosensibles.

Au cours de la photo-irradiation de la monocouche de CABg, l'intensité de la bande $\nu(\text{C}=\text{O})$ reste constante quelle que soit la polarisation des faisceaux. En revanche, celle de la bande $\nu(\text{C}=\text{C})$ correspondant aux groupements cinnamate initialement à l'état *trans* diminue de 25 % et 15 % en polarisations SSP et SPS respectivement lorsque le temps d'irradiation augmente. Cette différence de décroissance de la bande $\nu(\text{C}=\text{C})$ selon la polarisation indique un changement d'orientation de la liaison $\text{C}=\text{C}$ des groupements cinnamate qui pourrait être lié à l'isomérisation *trans*→*cis*. Néanmoins, la bande $\nu(\text{C}=\text{C})$, caractéristique des groupements cinnamate sous la forme *cis*, n'apparaît pas à 1631 cm^{-1} [36,37]. Des spectres ont également été enregistrés dans le domaine $2750\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux vibrations C-H (Annexe I-1). Néanmoins, comme la bande associée à l'élongation des C-H aromatiques ($\nu(\text{C}-\text{H})$) est très faible, il n'a pas été possible d'en détecter des changements au cours de la photo-irradiation. Quant aux bandes de vibration des CH_2 et CH_3 des groupements acétate et butyrate, elles ne sont pas affectées par l'exposition UV.

Le processus de dimérisation est essentiellement décrit lors de l'irradiation de films spin-coatés de poly(vinyl cinnamate) (PVCi) caractérisés en SFG [38] ou en spectroscopie infrarouge [39], ou de poly(méthyl 4-(méthacryloyloxy)cinnamate) étudiés en spectroscopie infrarouge [35]. La dimérisation est alors caractérisée par la diminution voire la disparition totale de la bande $\nu(\text{C}=\text{C})$ de la forme *trans* à 1638 cm^{-1} . Simultanément, les auteurs ont observé que l'intensité de la bande $\nu(\text{C}=\text{O})$ diminue au cours de la photo-irradiation et sa décroissance s'accompagne de l'apparition d'une nouvelle bande à une fréquence plus élevée. Ce décalage est attribué à la disparition de la double liaison $\text{C}=\text{C}$ au voisinage de la fonction $\text{C}=\text{O}$.

Dans le cas d'une isomérisation des groupements cinnamate, une diminution de la bande $\nu(\text{C}=\text{C})$ de la forme *trans* à 1638 cm^{-1} et l'apparition de la bande $\nu(\text{C}=\text{C})$ de la forme *cis* à 1631 cm^{-1} sont attendues [36,37]. Néanmoins, cette dernière n'a jamais été détectée à notre connaissance. Il faut cependant spécifier que les films étudiés dans la littérature ont une densité de groupements cinnamate plus élevée (un groupement cinnamate sur chaque unité de répétition) que le polymère de CABg étudié. Quant à la bande $\nu(\text{C}=\text{O})$, Chakrabartk et *coll.* [40] indiquent qu'elle n'est pas modifiée significativement en cas d'isomérisation.

Afin d'identifier le processus photochimique mis en jeu, nous avons comparé ces spectres à ceux obtenus lorsque la monocouche est épandue à partir d'une solution de CABg $d_s^*=0,39$ préalablement irradiée. En effet, en solution, nous avons montré précédemment que les groupements cinnamate subissent une isomérisation exclusive.

2-3-3 Spectre SFG d'une monocouche réalisée avec une solution pré-irradiée

La solution de CABg a été préalablement photo-irradiée avant d'être déposée à l'interface air-eau à une pression de surface de 10 mN/m. Les spectres enregistrés en polarisation SSP pour les monocouches réalisées à partir d'une solution non irradiée et de solutions irradiées 60 s, 300 s et 600 s ont été superposés afin d'être comparés (Figure 2-21).

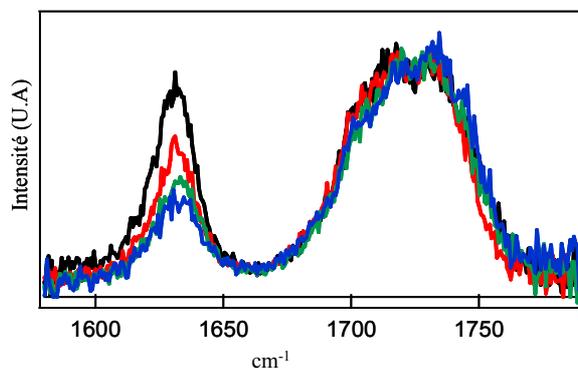


Figure 2-21 : Spectres SFG enregistrés entre 1550-1800 cm^{-1} , en polarisation SSP pour une monocouche de CABg réalisée à la surface de l'eau à partir d'une solution dans le chloroforme non irradiée ou irradiée pendant 60s, 300 s ou 600 s; le film est déposé à $\pi=10$ mN/m. Les spectres ont été normalisés par rapport à la bande $\nu(\text{C}=\text{O})$ à ~ 1730 cm^{-1} .

Comme pour les monocouches irradiées directement à l'interface air-eau, une diminution de l'intensité de la bande $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{trans}}$ est observée tandis qu'aucune variation significative des bandes $\nu(\text{C}=\text{O})$ et $\nu(\text{C}-\text{H})$ n'est décelée (Annexe I-1). Cependant, la bande $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{cis}}$ n'est toujours pas détectée bien que l'isomérisation soit exclusive. L'une des hypothèses pouvant expliquer cette observation est que la bande $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{cis}}$ ne soit pas active en SFG. Il faut en effet souligner que les modes de vibrations actifs en SFG doivent l'être à la fois en spectroscopie infrarouge et en spectroscopie Raman [41,42].

D'autre part, la décroissance de la bande $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{trans}}$ est beaucoup plus rapide que lorsque la monocouche est directement irradiée à la surface de l'eau. On peut supposer que lorsque la monocouche est irradiée à la surface de l'eau, la mobilité des groupements cinnamate est beaucoup moins importante qu'en solution d'où une diminution de l'intensité de la bande $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{trans}}$ plus lente.

Afin de compléter les résultats obtenus à l'interface air-eau et de comprendre pourquoi la bande $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{cis}}$ n'est pas détectée, nous avons caractérisé en spectroscopies infrarouge et Raman des dépôts sur un substrat de solutions de CABg préalablement irradiées.

2-3-4 Caractérisation par spectroscopies Infrarouge et Raman

Une solution de CABg $ds^*=0,39$ ($C=10^{-2}$ g/ml) dans le chloroforme a été irradiée pendant 4 h puis des gouttelettes de cette solution ont été déposées soit sur une pastille de KBr pour enregistrer les spectres infrarouges, soit sur des lames de fluorine pour les spectres Raman. Après évaporation du solvant, les spectres ont été enregistrés et comparés à ceux obtenus de la même manière à partir d'une solution non irradiée.

2-3-4-1 Spectroscopie Infrarouge

La Figure 2-22 présente les spectres infrarouges obtenus sur pastilles de KBr réalisées à partir de solutions de CABg $ds^*=0,39$ non irradiée ou irradiée 4 h.

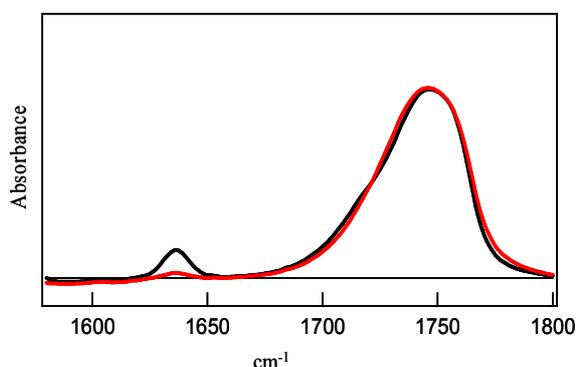


Figure 2-22 : Spectres infrarouges avant (noir) et après 4 h d'irradiation (rouge) de CABg $ds^*=0,39$. Les spectres ont été normalisés par rapport à la bande $\nu(C=O)$ détectée entre 1700-1750 cm^{-1} .

Après irradiation, seule une diminution de la bande C=C à 1638 cm^{-1} attribuée au *trans*-cinnamate est observée, la bande d'absorption des C=O à 1750 cm^{-1} restant stable. Ainsi, malgré la détection des isomères *cis* en RMN, la bande C=C attribuée à la forme *cis* n'est pas décelée. Ces résultats montrent que la bande $\nu(C=C)_{cis}$ est inactive en spectroscopie infrarouge.

2-3-4-2 Spectroscopie Raman

La Figure 2-23 montre les spectres Raman obtenus après dépôt sur une lame de fluorine d'une solution de CABg $ds^*=0,39$, non irradiée ou irradiée 4 h.

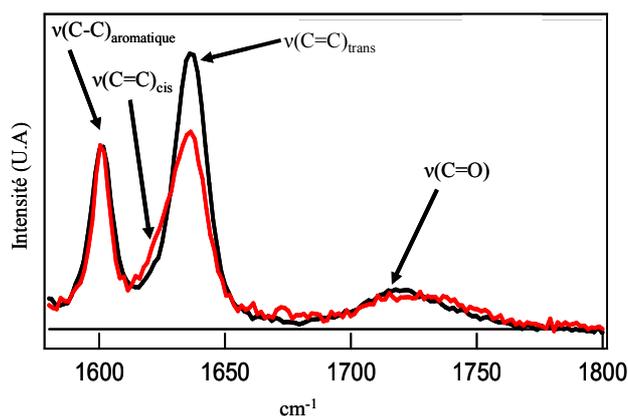


Figure 2-23: Spectres Raman d'un film sur CaF_2 de CABg $ds^*=0,39$ obtenu à partir d'une solution dans le chloroforme non irradiée (noir) ou irradiée 4 h (rouge). Les spectres ont été normalisés par rapport à la bande $\nu(\text{C}=\text{O})$ détectée entre $1700\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$.

Comme en spectroscopie infrarouge, la photo-irradiation induit une diminution de la bande $\text{C}=\text{C}$ correspondant à la forme *trans*. En revanche, l'apparition d'un épaulement à 1631 cm^{-1} attribué à la double liaison $\text{C}=\text{C}$ de l'isomère *cis* est détectée, ce qui n'est pas le cas en spectroscopie infrarouge. Toutefois ces 2 techniques ne répondent pas aux mêmes règles de sélection. En effet, la spectroscopie infrarouge détecte des liaisons dont le moment dipolaire varie tandis que la spectroscopie Raman est sensible aux changements de polarisabilité. Les processus physiques étant différents, les règles de sélection et donc l'intensité des raies peuvent différer.

En outre, les spectres Raman et infrarouge diffèrent par l'observation d'une bande Raman de forte intensité à 1605 cm^{-1} , associée à l'élongation des $\text{C}=\text{C}$ aromatiques [40,43]. Son absence en infrarouge explique qu'elle ne soit pas observée non plus en SFG. Enfin, les spectres Raman et infrarouge se distinguent également par le rapport des intensités des bandes $\nu(\text{C}=\text{C})$ et $\nu(\text{C}=\text{O})$.

La bande de vibration $\nu(\text{C}=\text{C})$ de l'isomère *cis* est active en Raman mais pas en infrarouge, elle ne peut donc pas l'être en SFG.

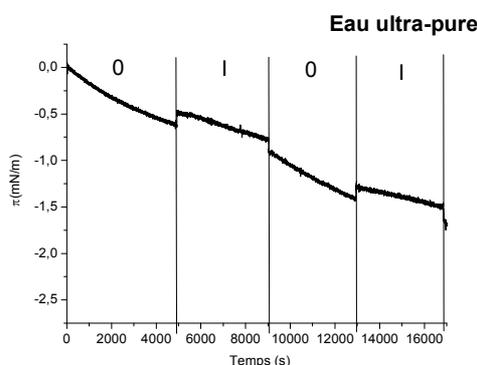
Une diminution de la bande d'absorption $\nu(\text{C}=\text{C})$ de l'isomère *trans* a été observée de façon similaire pour les monocouches obtenues à partir d'une solution pré-irradiée ou directement irradiées à la surface de l'eau. En outre, cette bande ne disparaît pas totalement, même pour des temps d'exposition UV prolongés, comme cela devrait être le cas en présence d'une dimérisation des groupements cinnamate. La littérature faisant essentiellement état d'un processus de dimérisation lorsque la bande d'absorption $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{trans}}$ décroît et disparaît, il est

difficile de conclure directement par SFG à un processus d'isomérisation et/ou de dimérisation. Toutefois, nous avons démontré qu'en solution, le processus d'isomérisation est unique. Or les spectres SFG obtenus selon les 2 méthodes d'irradiation (solution, surface) ont des évolutions semblables en fonction du temps d'exposition. Par conséquent, les études faites en solution associées aux mesures SFG sont en faveur d'un processus d'isomérisation des groupements cinnamate à l'interface air-eau lors de leur irradiation. Ce résultat n'est pas surprenant compte-tenu de la densité moyenne de groupements cinnamate (1 cinnamate toutes les 2,5 unités de répétition) et montre qu'aucune réticulation significative entre les groupements cinnamate de chaînes de polymère voisines ne se produit.

2-4 Effet de l'irradiation des monocouches de CAB et CABg sur la pression de surface

L'isomérisation de groupements photosensibles tels que les cinnamates se traduit par un changement de géométrie. Ainsi, si la surface de la monocouche de CABg est maintenue constante, une augmentation de la pression de surface devrait être observée lors de l'irradiation. Cet effet a déjà été mis en évidence avec les groupements azobenzène [44,45]. La monocouche de CABg $ds^*=0,39$ a donc été déposée à l'interface air-eau dans une cuve ronde sans barrière de compression permettant d'irradier l'ensemble de la surface. La pression de surface est alors d'environ 10 mN/m ainsi la monocouche est en phase condensée. La pression de surface a été enregistrée en fonction du temps en alternant des périodes d'irradiation et de non irradiation (Figure 2-24-c). La même expérience a été menée avec la monocouche de CAB mais également en l'absence de film (Figure 2-24-a et b).

(a)



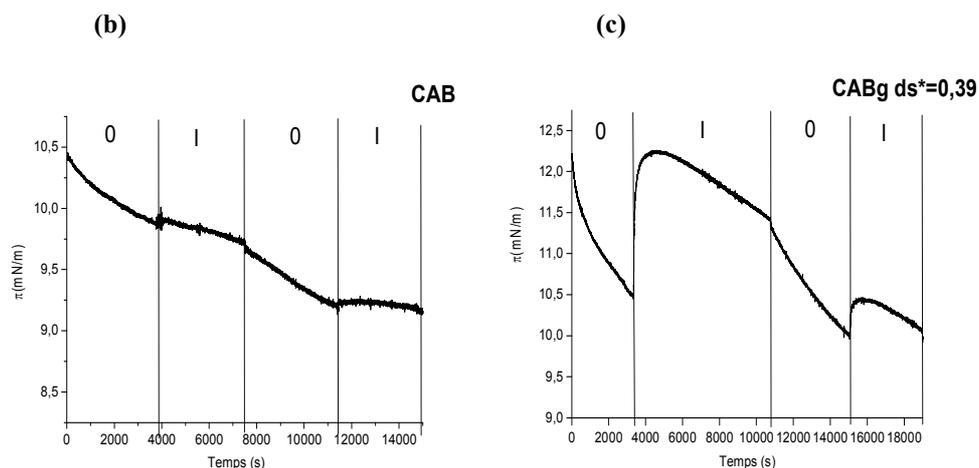


Figure 2-24 : Variation de la pression (mN/m) en fonction du temps en alternant extinction (0) et irradiation (I), pour (a) l'eau ultra-pure, (b) une monocouche de CAB et (c) une monocouche de CABg $ds^*=0,39$.

L'expérience s'étendant sur plusieurs heures, en l'absence de film, une diminution continue de la pression, liée à l'évaporation de l'eau dans la cuve, est observée. De plus, le début de l'irradiation s'accompagne d'une augmentation de pression de 0,13 mN/m, réversible lors de l'extinction de la lampe. Celle-ci peut être liée au chauffage du papier filtre du capteur de pression lors de la photo-irradiation. Cette courbe a ainsi servi de référence pour l'étude des monocouches de CAB et de CABg $ds^*=0,39$.

La monocouche de CAB montre le même type de variation que celui observé sur l'eau ultra-pure ce qui est en accord avec l'absence de groupements cinnamate sur le polymère cellulosique. En revanche, pour la monocouche de CABg, une augmentation soudaine de 1,8 mN/m de la pression est détectée lors du premier allumage de la lampe. Cette valeur étant largement supérieure à celle mesurée en l'absence de film ou sur la monocouche de CAB, elle ne peut être due qu'à un changement de conformation des groupements cinnamate au cours de la photo-irradiation. D'après la pente de l'isotherme en phase condensée, une variation de pression de 1,8 mN/m correspond à une augmentation d'aire moléculaire de $2,5 \text{ \AA}^2$. Compte-tenu des résultats obtenus en SFG, on peut penser qu'une partie des groupements cinnamate s'est convertie de la forme *trans* à la forme *cis*. De plus, lors de la deuxième illumination après 70 min d'extinction, une augmentation de pression, bien que plus faible (0,48 mN/m), est de nouveau observée. Une partie des isomères *cis* a donc regagné l'état *trans* pendant l'extinction de la lampe et/ou les groupements n'ayant pas réagi lors de la 1^{ère} période d'irradiation s'isomérisent.

Cet effet de l'isomérisation de groupements photosensibles sur la pression de surface a déjà été mis en évidence pour des monocouches formées par une molécule amphiphile comportant deux groupements azobenzène [44]. Après photo-irradiation UV, une augmentation de pression d'environ 12 mN/m attribuée au changement de conformation des groupements lors de l'isomérisation a été mesurée à une aire moléculaire de 75 Å². Des variations significatives des isothermes mesurées pour le composé à l'état *trans* et à l'état *cis* ont également été détectées. Dans notre cas, la variation de pression détectée est plus faible mais la densité de groupements photosensibles l'est également. Il n'a pas été possible de mesurer l'isotherme de compression après photo-irradiation car sur les cuves avec barrière dont nous disposons, l'ensemble de la surface ne peut être irradié de manière homogène. Les isothermes de compression de solutions pré-irradiées ont également été mesurées, cependant leur reproductibilité n'est pas suffisante pour déceler de si faibles variations d'aires moléculaires.

Les monocouches de CAB et CABg ($ds^* = 0,16$ et $0,39$) ont ensuite été transférées sur substrat solide afin d'étudier les propriétés de mouillage des surfaces ainsi obtenues.

3 Les films de Langmuir-Blodgett

3-1 Principe

Les films de Langmuir-Blodgett sont constitués de couches monomoléculaires empilées les unes sur les autres à la surface d'un substrat solide (Figure 2-25). L'avantage de cette méthode est le contrôle de l'organisation des monocouches à l'échelle moléculaire.

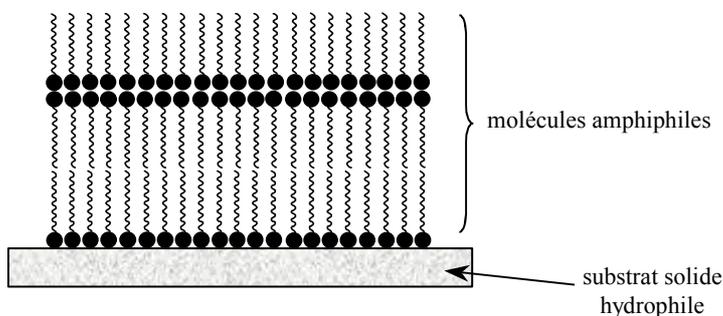


Figure 2-25: Schéma simplifié de 3 couches de Langmuir-Blodgett.

Les premières études du dépôt de monocouches d'acides carboxyliques à longues chaînes furent menées par Katharine Blodgett et présentées par Irving Langmuir au début des années 1930 [46,47]. Pour cela, un substrat solide est déplacé perpendiculairement à la monocouche de Langmuir à vitesse constante (Figure 2-26). A chaque traversée de l'interface, une monocouche de densité choisie, c'est-à-dire à pression de surface constante, est transférée de l'interface air-eau sur le substrat.

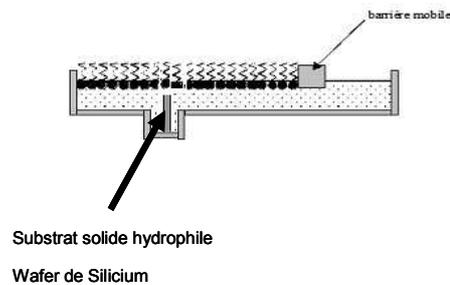


Figure 2-26: Schéma d'une cuve de Langmuir-Blodgett

Les substrats utilisés sont des wafers de silicium oxydés naturellement et de ce fait, hydrophiles. Ils sont donc préalablement plongés dans la sous-phase. Les molécules étudiées sont déposées à la surface de l'eau et le film est comprimé ; dès que la pression de transfert choisie est atteinte, le substrat est émergé, entraînant les molécules amphiphiles lors de son ascension (Figure 2-27). La pression de surface est maintenue constante au cours de ce transfert grâce à une boucle de contre-réaction. Ainsi le déplacement de la barrière compense la perte de molécules à la surface de l'eau.

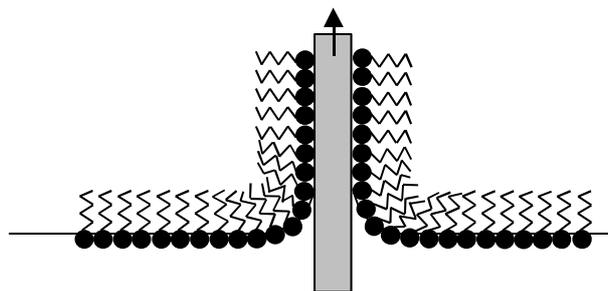


Figure 2-27 : Schéma du transfert d'une couche par la technique de Langmuir-Blodgett.

Pour réaliser des multicouches, il suffit de replonger le substrat dans la cuve et ainsi de suite en fonction du nombre de couches désiré. Le film obtenu correspond, en général, à un arrangement tête-tête et chaîne-chaîne des molécules. Sur un substrat hydrophile, un nombre impair de monocouches est nécessaire pour que le film soit stable à l'air.

Dans un premier temps, l'obtention et la caractérisation des films LB d'acéto-butyrate de cellulose non modifié (CAB) seront présentés. Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons au transfert et à l'étude des films de CAB modifiée par les groupements photosensibles (CABg).

3-2 Films « LB hydrophile »

3-2-1 Procédure de transfert

La monocouche de CAB peut se transférer de manière homogène sur des wafers de silicium oxydé naturellement. Cependant, elle n'est pas suffisamment ancrée au substrat pour permettre l'étude de ses propriétés de mouillage. Pour remédier à cet inconvénient, les wafers de silicium sont préalablement recouverts d'une bicouche d'acide béhénique (AB) puis la monocouche de CAB est déposée à une pression de surface $\pi=20$ mN/m. Ces films seront désignés « LB hydrophile » par la suite. Chaque monocouche d'acide béhénique est réalisée à partir d'une sous-phase contenant $1,9 \mu\text{mol.L}^{-1}$ d'ions cadmium, et ajustée à pH 7.5 par ajout d'hydrocarbonate de sodium, et transférée à une pression de surface $\pi=35$ mN/m. Ces conditions confèrent au film de CAB étudié un meilleur ancrage sur le substrat, indispensable pour l'étude des propriétés de mouillage [22].

Le schéma d'un film « LB hydrophile » est présenté Figure 2-28.

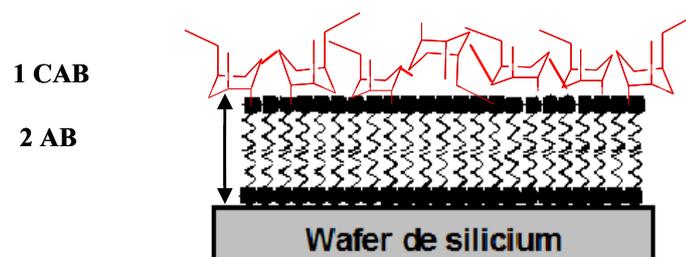


Figure 2-28: Schéma des films LB de CAB transférés sur des wafers de silicium recouverts d'une bicouche d'AB.

L'élaboration d'un film LB est suivie par la mesure du taux de transfert des différentes monocouches sur le substrat. Ce taux correspond au rapport de la surface occupée par les molécules transférées à l'interface air-eau sur la surface du substrat immergé ou émergé. La première couche d'acide béhénique (AB) est transférée avec un taux de transfert voisin de 1. Une valeur légèrement moins importante (0,9) est obtenue pour la seconde couche d'AB. En effet, en raison de la forme différente du ménisque lors de l'immersion et de l'émergence du

solide, l'aire de la surface transférée est un peu plus faible pour la seconde couche. La monocouche de CAB présente un taux de transfert d'environ 0,7.

3-2-2 Caractérisation des films LB de CAB

3-2-2-1 Microscopie à force atomique

La topographie des films « LB hydrophile » de CAB a été étudiée par microscopie à force atomique (AFM) en mode contact intermittent (tapping) dont le principe est décrit en Partie Expérimentale § VII-9. La Figure 2-29 présente les images obtenues à des échelles de $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ et de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$.

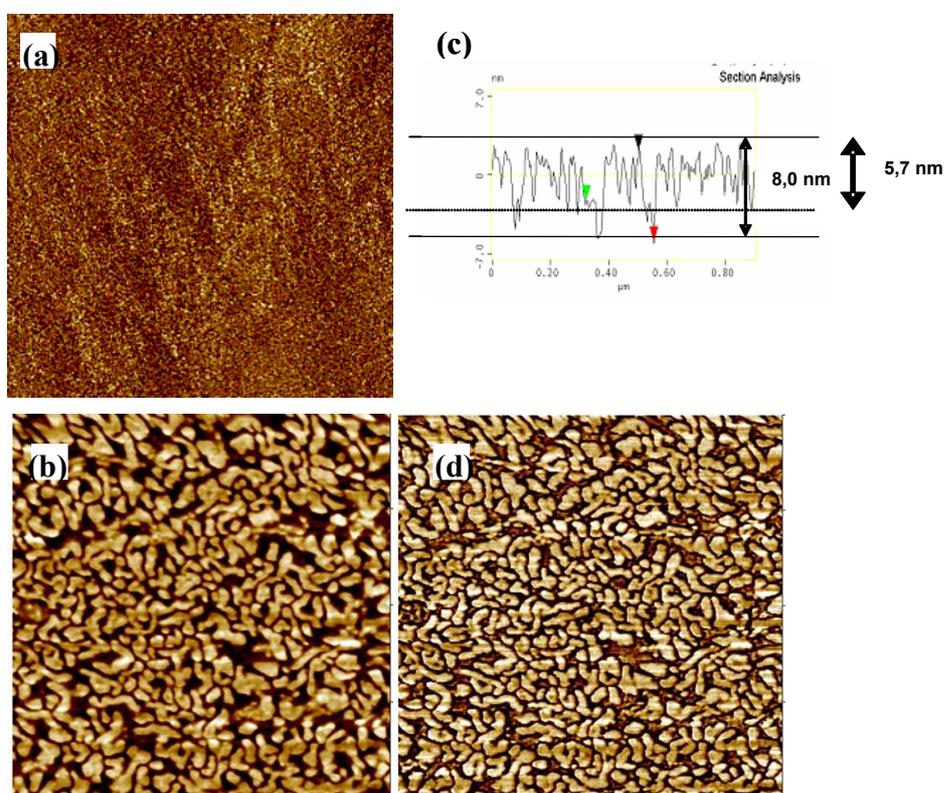


Figure 2-29 : Images AFM d'un film « LB hydrophile » de CAB : (a) $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$: topographie (b) et (d) $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$: (b) topographie (échelle en z : 25 nm) et (d) phase (échelle en z : 10°), (c) section de l'image de topographie (b).

A l'échelle de $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$, la surface apparaît lisse et relativement homogène. A plus petite échelle ($1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$), une structure labyrinthique est décelée. La proportion des trous est proche de 50 %. Une analyse précise de sections (Figure 2-29-c) de ces images montre que la partie basse des labyrinthes comprend des zones de 2 profondeurs différentes par rapport à la surface : $5,7 \pm 0,5\ \text{nm}$ et $8,0 \pm 0,5\ \text{nm}$. Les images (Figure 2-29-d) de phase

révèlent que le signal mesuré à l'intérieur des parties basses de la structure labyrinthique n'est pas homogène. De plus, le signal de phase des zones situées à 5,7 nm de profondeur est proche de celui de la partie haute des labyrinthes. Ces zones ont donc probablement des compositions chimiques voisines, elles pourraient ainsi correspondre à la CAB.

La hauteur d'une bicouche d'acide béhénique (AB) est connue, 6 nm [22]. Celle d'une monocouche de CAB ne l'est pas mais une limite supérieure peut en être estimée à 2,5 nm en considérant la hauteur d'une unité glucose verticale (0,9-1 nm d'après Kasai et *coll.* [25]) à laquelle sont liés des groupements butyrate ou cinnamate. Par conséquent, les hauteurs mesurées en AFM suggèrent que la structure labyrinthique obtenue est liée à un retournement partiel de la seconde monocouche d'AB conduisant à la formation de zones recouvertes de 3 monocouches d'AB et d'autres d'une seule monocouche d'AB (Figure 2-30).

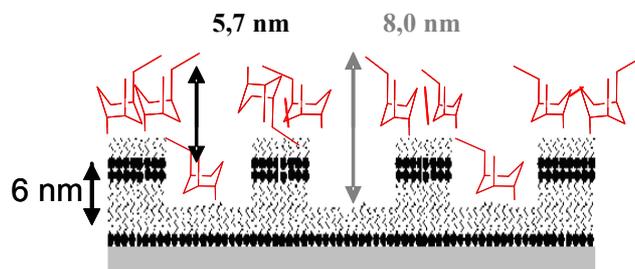


Figure 2-30 : Modèle d'un film « LB hydrophile » de CAB.

Or les tricouches d'AB sur wafer de silicium oxydé présentent des surfaces homogènes, ainsi la seconde monocouche d'AB se transfère correctement. En revanche, les films formés par une bicouche d'AB n'étant pas stables à l'air, la seconde monocouche d'AB se réorganise en se retournant à 50 % pour que seules les chaînes hydrocarbonées soient en contact avec l'air et une structure labyrinthique très similaire est observée (Figure 2-31) [48].

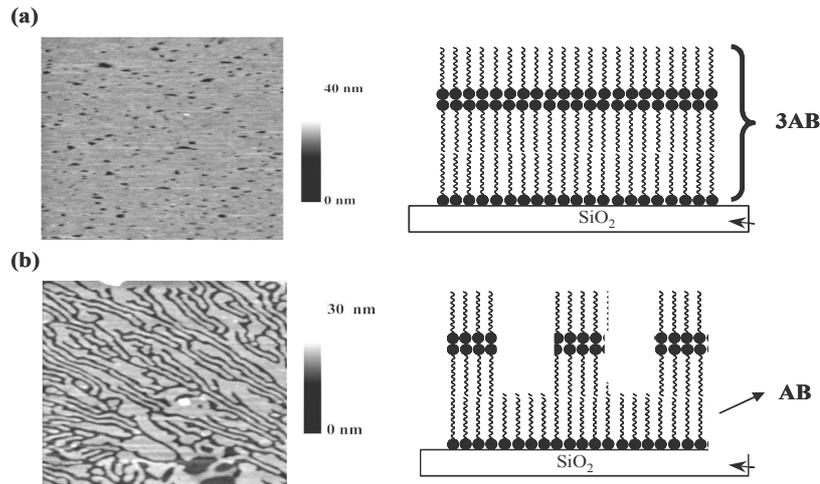


Figure 2-31 : Images AFM (a) d'une tricouche d'acide béhénique (3AB) et (b) d'une bicouche d'acide béhénique, échelle 1 μm x 1 μm et structures correspondantes [48].

Une réorganisation similaire à celle du film « LB hydrophile » a déjà été mise en évidence pour des films LB composés d'une monocouche de molécules fluorocarbonées déposée sur une bicouche d'AB [48]. Ce réarrangement en cours de transfert avait été attribué à la structure particulière de la molécule fluorocarbonée et à son changement de conformation lors du transfert lui conférant deux extrémités hydrophobes après dépôt. La réorganisation des films « LB hydrophile » mise en évidence traduit donc une mauvaise affinité de la monocouche de CAB avec les têtes polaires de l'acide gras. [22]. Le greffage des groupements acétate, butyrate sur l'unité cellulosique confère à la CAB une nature plus hydrophobe. A l'interface air-eau, ces groupements peuvent s'arranger à plat à la surface de l'eau ou se solubiliser dans la sous-phase tandis que lors du transfert sur la bicouche d'AB, les têtes polaires de l'AB sont mises en contact avec le polymère à caractère relativement hydrophobe. Ceci peut expliquer la réorganisation de la deuxième couche d'acide béhénique qui en se retournant à 50 % permet le transfert du film de CAB. Celui-ci se transfère sur les parties hautes des labyrinthes mais aussi occasionnellement sur leur partie basse. Le modèle d'organisation de ce film « LB hydrophile » proposé à partir des images de topographie, de phase et des sections est schématisé sur la Figure 2-30.

Afin de valider ce modèle, des mesures de réflectivité des rayons X ont été réalisées. Cette technique permet d'obtenir des informations sur l'épaisseur, la densité électronique et la rugosité de couches minces déposées sur un substrat [49].

3-2-2-2 Confirmation du modèle par réflectivité des rayons X

Les mesures de réflectivité ont été effectuées à l'Institut de la Matière Condensée et des Nanosciences (ICMN) de Louvain La Neuve (Belgique), et supervisées par Alain Jonas. Elles ont été réalisées sur un goniomètre double cercle (D5000 Siemens) équipé d'une anode tournante de Cu ($\lambda = 0,15418$ nm, 40 kV, 300 mA). Les intensités normalisées sont reportées en fonction du vecteur d'onde vertical q_z (Figure 2-32). A partir de ces courbes, la distribution des densités électroniques en fonction de l'épaisseur est modélisée. La procédure de modélisation est décrite dans la publication suivante et en Partie Expérimentale § VII-7 [50].

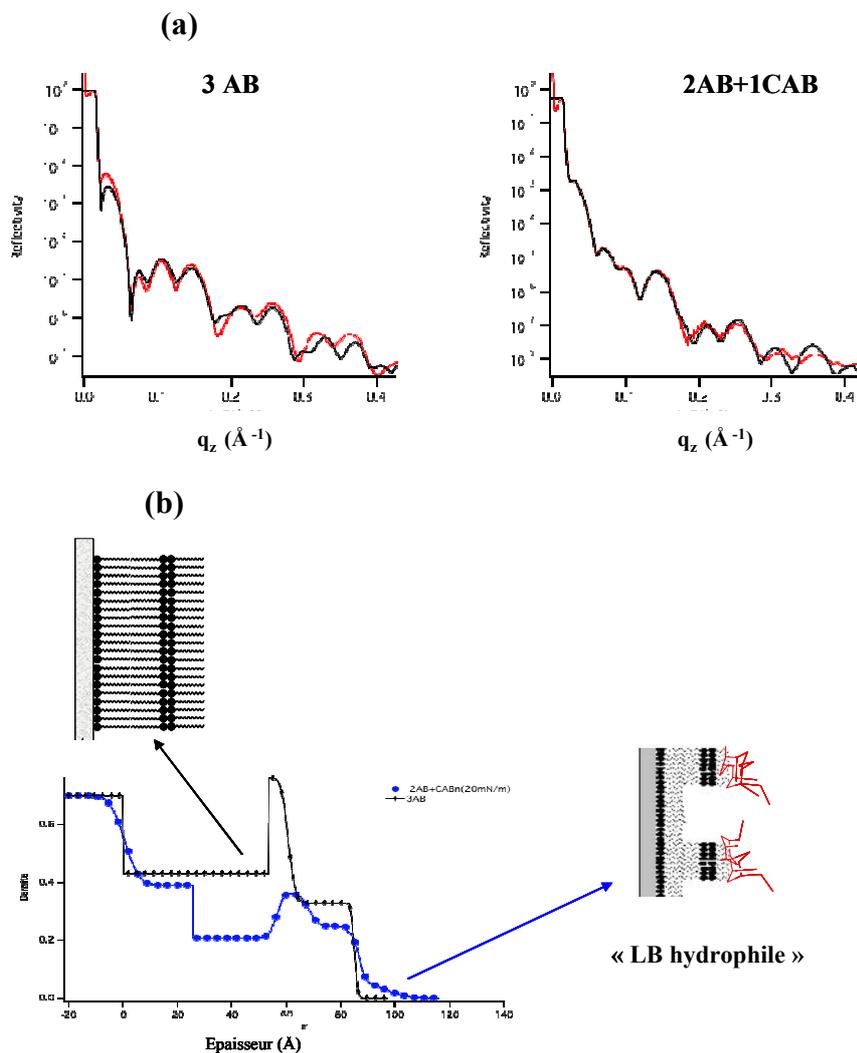


Figure 2-32 : (a) Courbes de réflectivité (noir) en fonction du vecteur d'onde q_z , mesurées pour une tricouche d'AB (gauche) et pour un film « LB hydrophile » (droite). Les ajustements des courbes sont représentés en rouge. (b) Profil de densité électronique en fonction de l'épaisseur (\AA) pour une tricouche d'AB (noir) et pour un film « LB hydrophile » (bleu).

La Figure 2-32 présente les courbes de réflectivité et les profils de densités électroniques correspondants obtenus pour une tricouche d'acide béhénique prise comme référence et pour le film « LB hydrophile » de CAB (2AB+1CAB).

Le profil de densité électronique de la tricouche d'AB présente 3 parties distinctes depuis le substrat :

- de 0 à 55 Å, un plateau de densité électronique correspondant à l'épaisseur d'une bicouche de chaînes hydrocarbonées d'AB. Les têtes polaires de la première monocouche d'AB ne peuvent pas être distinguées du substrat SiO₂.
- Un « pic » de densité électronique centré sur 60 Å attribué aux têtes polaires des deuxième et troisième couches d'AB.
- de 60 à 90 Å, un nouveau plateau attribué aux chaînes hydrocarbonées de la troisième couche d'AB.

L'épaisseur totale du film est voisine de 90 Å comme cela est attendu.

Le profil de densité électronique du film « LB hydrophile » de CAB se distingue de celui de la tricouche d'AB dès la deuxième couche. En effet, on observe :

- de 0 à 30 Å environ, un plateau de densité électronique semblable à celui de la tricouche d'AB et attribué à la première couche d'AB.
- de 30 Å à environ 90 Å, un profil de densité électronique d'allure semblable à celui observé pour la tricouche d'AB dans cette zone mais avec une densité électronique 2 fois moindre. Ceci est cohérent avec le retournement partiel de la seconde monocouche d'acide béhénique.
- de 90 Å à 110 Å, une couche de faible densité électronique qui correspond à la monocouche de CAB recouvrant la partie haute des labyrinthes. Ainsi, l'épaisseur de la monocouche de CAB peut être estimée à 2 nm.

L'épaisseur totale du film, d'environ 110 Å, donc supérieure à celle de la tricouche d'AB confirme également la réorganisation des monocouches.

Les mesures de réflectivité permettent donc de valider le modèle proposé. Néanmoins, les surfaces obtenues par ce mode de transfert (substrat hydrophile) ne sont pas homogènes. Comme cela sera précisé par la suite, les mêmes résultats sont obtenus avec le polymère photosensible (CABg) ce qui réduit la proportion de groupements cinnamate présents à la surface. Pour y remédier, nous avons transféré la monocouche de CAB sur substrat hydrophobe.

3-3 Transfert de la monocouche de CAB sur substrat hydrophobe

Le substrat hydrophobe « modèle » choisi pour cette étude est un wafer de silicium oxydé naturellement recouvert cette fois-ci d'une seule couche d'acide béhénique déposée à une pression de surface de 35 mN/m comme précédemment (Figure 2-33).



Figure 2-33: Substrat hydrophobe modèle

3-3-1 Procédure de transfert

Deux types d'échantillons ont été élaborés afin d'étudier les deux « faces » de la monocouche de CAB telle qu'elle est organisée à l'interface air-eau. Le premier type d'échantillon nommé film LS a été préparé par la technique de Langmuir-Schaeffer. Contrairement au transfert de Langmuir-Blodgett, cette méthode consiste à amener horizontalement le substrat, au contact de la monocouche [51] (Figure 2-34).

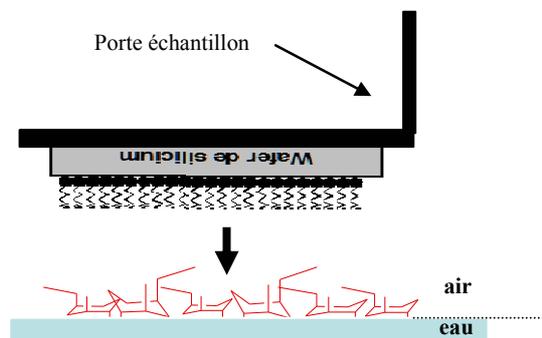


Figure 2-34: Schéma du transfert de CAB par la technique de Langmuir-Schaeffer.

Le deuxième type d'échantillon nommé film « LB hydrophobe » a été préparé en transférant une bicouche de CAB par la technique de Langmuir-Blodgett. Les structures attendues sont schématisées Figure 2-35. Les films LS vont ainsi permettre d'étudier la face de la monocouche en contact avec l'eau à l'interface air-eau tandis que les films « LB hydrophobe » donneront accès à la face en contact avec l'air, en supposant que cette dernière ne subisse pas de réorganisation au cours du transfert.

Tous les dépôts ont été réalisés à la même pression que les films transférés sur substrat hydrophile, c'est-à-dire 20 mN/m pour les monocouches de CAB.

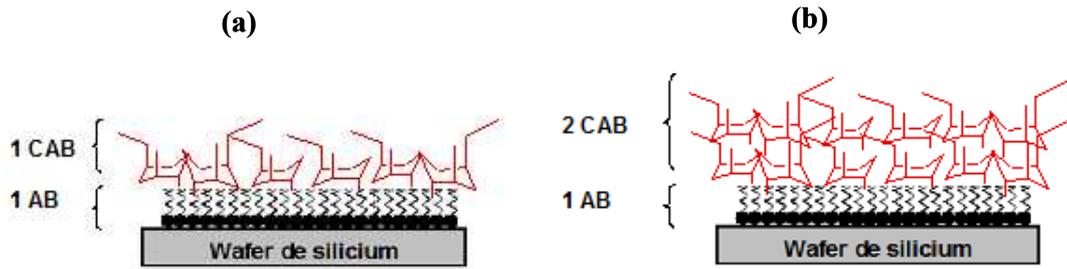


Figure 2-35 : Dépôt de films de CAB transférés à $\pi=20$ mN/m par (a) la technique de Langmuir-Schaeffer « film LS » et (b) la technique Langmuir-Blodgett « LB hydrophobe ».

3-3-2 Caractérisation des films

La topographie des films LS et « LB hydrophobe » a été caractérisée par AFM à des échelles de $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ et $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ (Figure 2-36). Les films apparaissent homogènes (rugosité de surface inférieure <1 nm) et sans la structure labyrinthique observée précédemment sur les films déposés sur substrat hydrophile.

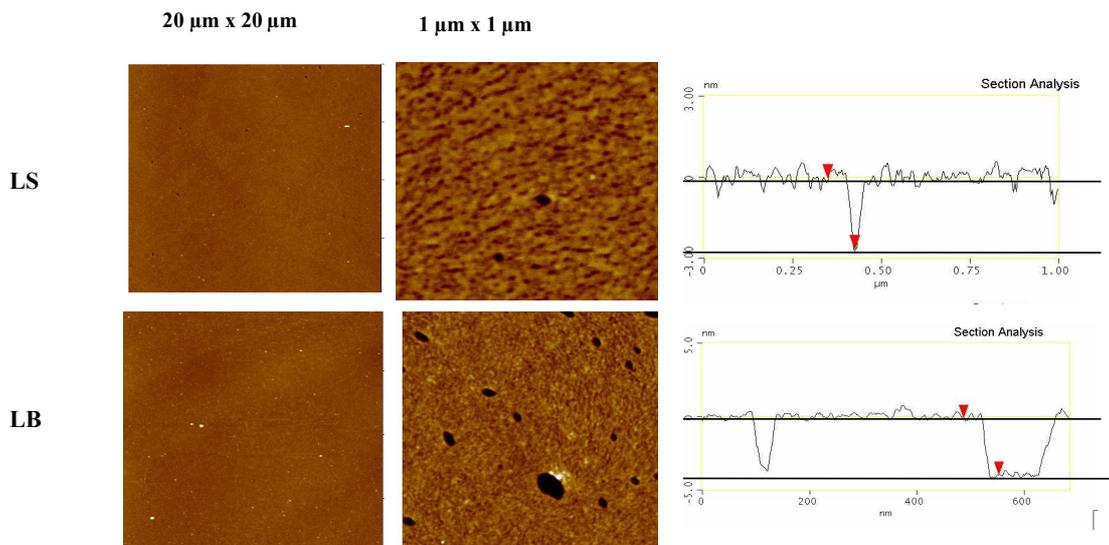


Figure 2-36 : Images AFM des films LS et « LB hydrophobe » de CAB à deux échelles différentes, $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ (échelle en z : 20 nm) et $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ (échelle en z : 6 nm) et sections correspondantes.

Une analyse de sections de ces images a permis de détecter sur les films LS la présence occasionnelle de trous d'une profondeur proche de 2,5 nm correspondant à la monocouche de CAB. En revanche, sur les films LB, les trous sont plus nombreux et plus larges, leur profondeur de 3,7 nm correspond vraisemblablement à la bicouche de CAB. Ainsi, l'épaisseur de la bicouche de CAB du film « LB hydrophobe » est inférieure à deux fois celle de la monocouche de CAB du film LS. Ceci semble indiquer que les groupements

acétate et butyrate greffés sur le cycle cellulosique s'interpénètrent dans la bicouche du film « LB hydrophobe ».

Les 2 types d'échantillons permettent donc d'obtenir des surfaces homogènes de CAB. Par la suite, ces films ont été éclairés afin de déterminer l'influence éventuelle de la photo-irradiation sur la morphologie de surface. En effet, de nombreuses études ont montré que l'exposition UV peut induire un changement de rugosité [52,53,54,21]. A titre d'exemple, Feng et *coll.* [21] ont observé sur des monocouches d'un azo-polymère transféré par la technique LB sur substrat lisse, une modification de la topographie de surface après photo-irradiation UV-visible. La rugosité s'accroît en raison du changement de conformation du groupement photosensible lors de l'isomérisation *trans*→*cis* qui génère une variation de volume. Les changements morphologiques sont réversibles lors de l'isomérisation *cis*→*trans* induite par irradiation en lumière visible. Néanmoins, ces modifications successives d'organisation des groupements azobenzène génèrent des fissures dans la couche.

Sur les films de CABg, aucun effet de la photo-irradiation n'a été observé. En effet, la rugosité de surface reste inchangée (< 1nm).

4 Etude des propriétés de mouillage

4-1 Liquides étudiés

Le comportement en mouillage de plusieurs liquides a été étudié sur les surfaces élaborées. Certaines études de la littérature montrent en effet que, pour une même surface, les variations d'angles de contact après photo-irradiation sont liées aux propriétés du liquide utilisé. De plus, il a aussi été constaté que le mouvement d'une goutte est possible ou non selon les liquides [67,62]. Ainsi, Yang et *coll.* [67] (cf. chapitre I § II-B-3-2) ont notamment observé un déplacement de gouttes de benzonitrile diméthylformamide, 1-methylnaphthalene ou 1-bromonaphthalene sur des surfaces contenant des azobenzènes. En revanche, aucun mouvement n'a été obtenu pour l'eau, le formamide et l'éthylène glycol. Un autre liquide, le diiodométhane, vérifiant la condition nécessaire au déplacement de la goutte ($\theta_{a\ cis} < \theta_{r\ trans}$) n'a pu être mis en mouvement, en raison probablement d'un écart ($\theta_{r\ trans} - \theta_{a\ cis}$) trop faible.

Le Tableau 2-3 présente les différents liquides testés avec leurs tensions superficielles mesurées à 25°C et leurs composantes associées γ_L^d et γ_L^{nd} relevées dans la littérature. Ces composantes sont dérivées de l'approche de Fowkes [55] qui décompose la tension de surface

en deux contributions : les forces de dispersion d'une part (γ_L^d), les interactions dipolaires et la liaison hydrogène d'autre part (γ_L^{nd}).

Liquide	γ_L (mN/m)	γ_L^d (mN/m)	γ_L^{nd} (mN/m)
Eau ^{a,b}	72,8	21,8	51,0
Formamide ^{a,b}	58,0	39,0	19,0
Diiodomethane ^c	50,8	50,8	0
Éthylène glycol ^{a,b}	48,0	29,0	19,0
Diméthylsulfoxyde ^{a,b}	44,0	36,0	8
Benzonitrile ^b	39,4	34,7	4,7
Diméthylformamide ^d	37,1	29,0	8,1
Cis-décaline ^d	32,2	32,2	0
Trans-décaline ^d	29,5	29,5	0

Tableau 2-3: Valeurs des tensions superficielles des liquides utilisés ainsi que leurs composantes, (a : [56] ; b : [57] ; c [58] ; d [59]).

Parmi les liquides utilisés, tous ceux dont la tension superficielle est inférieure à 39 mN/m mouillent complètement les échantillons. Ceci signifie que l'énergie de surface des films est de l'ordre de 40 mN/m. Pour cette raison, le 1-methylnaphthalene et le 1-bromonaphthalene qui ont des tensions superficielles voisines de 40 mN/m n'ont pas été testés. Par ailleurs, lors de l'inclinaison du substrat, l'arrière des gouttes de formamide et d'éthylène glycol reste ancré à la surface, même lorsque celle-ci est verticale. Une « traînée » est observée à l'arrière de la goutte de diméthylsulfoxyde. Aucune étude en mouillage n'a donc pu être réalisée avec ces liquides. Dans le cas de l'eau, l'arrière de la goutte reste ancré également au substrat cependant ce liquide étant particulièrement utilisé dans la littérature pour caractériser les surfaces photosensibles, l'évolution après photo-irradiation de l'angle d'avancée a néanmoins été réalisée.

Lors de la mesure des angles de contact du diiodométhane, nous avons observé des sauts de la ligne triple lors du glissement de la goutte. Kwok et *coll.* [60] furent les premiers à décrire ce phénomène nommé « slip-stick » sur des surfaces de polymères fluorés avec différents liquides dont le diiodométhane. Murielle Bouteau [9] lors de ses travaux de thèse menés au laboratoire a aussi observé ce phénomène sur des surfaces d'AB déposées par la technique de Langmuir Blodgett (LB). Néanmoins, les valeurs d'angles mesurées présentent

une bonne reproductibilité. De plus, avec les azobenzènes, ce liquide satisfait la condition de mise en mouvement [67]. Nous avons donc conservé ce liquide.

Ainsi, les mesures dynamiques d'angles de contact de deux liquides de nature différentes, l'un polaire, l'eau, et l'autre apolaire, le diiodométhane, ont été réalisées sur l'ensemble des surfaces de CAB et CABg ds* = 0,16 et 0,39 obtenues par les différentes méthodes de transfert.

4-2 Comparaison des films LB hydrophile, LB hydrophobe et LS

Dans un premier temps, afin de valider la réorganisation des monocouches mise en évidence dans les films « LB hydrophile », les angles d'avancée mesurés avec l'eau et le diiodométhane sur les trois types d'échantillons (« LB hydrophile », « LB hydrophobe » et LS) préparés avec la monocouche de CAB ont été comparés. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 2-4. Les valeurs des angles de contact des films LS et « LB hydrophobe » sont relativement proches, quel que soit le liquide utilisé. Ce résultat montre que la composition chimique des deux « faces » de la monocouche de CAB à l'interface air-eau est très semblable. Cela n'est pas surprenant compte-tenu de la présence aléatoire des groupements hydrophobes acétate et butyrate autour du cycle cellulosique.

CAB	θ_a (°) de l'eau	θ_a (°) du diiodométhane
« LB hydrophile »	104,6±2,8	62,7±0,8
« LB hydrophobe »	91,9±0,5	51,3±0,6
LS	91,9±0,6	53,4±0,9

Tableau 2-4 : Angles d'avancée de l'eau et du diiodométhane mesurés sur les différentes surfaces de CAB.

En revanche, les angles de contact mesurés sur les films transférés sur substrat hydrophile (films « LB hydrophile ») sont différents de ceux obtenus sur substrat hydrophobe. Ceci confirme la présence de molécules d'acide béhénique à la surface de ces films. Pour valider cette hypothèse et le modèle de réorganisation des monocouches proposé précédemment, la proportion surfacique x de CAB a été estimée en utilisant la loi de Cassie-Baxter applicable aux surfaces planes, ce qui peut être admis dans la mesure où le facteur de rugosité peut être estimé à $r = 1,1$ d'après les images AFM. Si le modèle proposé est correct,

le film peut être considéré comme composé d'une part, d'une fraction x de surface couverte par une monocouche de CAB sur une monocouche d'AB et équivalente à un film LS, et d'autre part, d'une fraction $(1-x)$ de surface couverte par une monocouche d'AB (Figure 2-37).

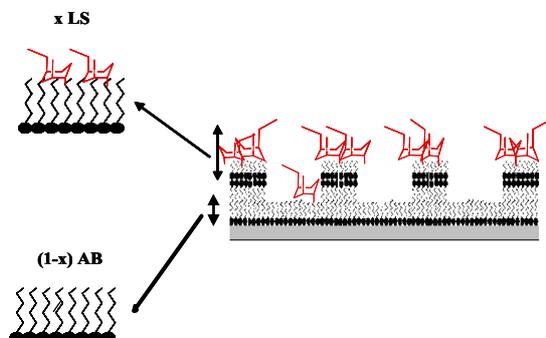


Figure 2-37 : Modèle de réorganisation des monocouches de CAB d'un film « LB hydrophile ».

La loi de Cassie Baxter s'écrit donc :

$$\cos\theta_{a \text{ LB hydrophile}} = x \cos\theta_{a \text{ LS}} + (1-x) \cos\theta_{a \text{ AB}}$$

Compte-tenu de l'incertitude sur les valeurs de θ_a obtenues pour l'eau sur le film « LB hydrophile », nous avons utilisé les valeurs d'angles obtenues avec le diiodométhane. L'angle d'avancée du diiodométhane mesuré sur une surface d'acide béhénique a été reporté dans la thèse de M. Bouteau [9], $\theta_{aAB} = 80,0 \pm 2,1^\circ$ et celui obtenu sur une surface LS est $\theta_{aLS} = 53,4 \pm 0,9^\circ$ (Tableau 2-4). La proportion surfacique x de CAB sur les films « LB hydrophile » est estimée à $67 \pm 3 \%$, soit une fraction de CAB recouvrant les parties basses des labyrinthes estimée à $17 \pm 3 \%$. Ce résultat est cohérent avec les observations AFM qui néanmoins ne permettent pas de vérifier précisément cette valeur en raison de la résolution des images.

Par la suite, nous avons transféré par ces deux méthodes (LS et « LB hydrophobe ») l'acétobutyrate de cellulose sur lequel des groupements cinnamate avaient été greffés (CABg) à deux ds^* différents (0,16 et 0,39). La topographie des films de CABg, avant et après photo-irradiation, est identique à celle des films de CAB non modifiée et n'est donc pas présentée.

4-3 Etude de l'effet du groupement photosensible sur les angles de contact

Les angles de contact dynamiques de l'eau et du diiodométhane ont été mesurés sur les films « LB hydrophobe » et LS de CAB et de CABg avec $ds^*=0,16$ et $0,39$, avant et après photo-irradiation UV des films pendant une durée de 4 heures ($\lambda > 250 \text{ nm}$) (Partie Expérimentale § VI). Dans le cas de l'eau, pour les raisons exposées précédemment, seul

l'angle d'avancée a pu être mesuré. Les valeurs reportées correspondent à la moyenne de 18 mesures réalisées sur 4 échantillons différents.

4-3-1 Mesures d'angles de contact de l'eau

Les valeurs des angles d'avancée de l'eau mesurés sur les surfaces « LB hydrophobe » et LS avant (θ_a) et après 4 heures de photo-irradiation UV (θ_a^*) sont reportées dans le Tableau 2-5. L'évolution de la variation d'angle d'avancée ($\theta_a^* - \theta_a$) en fonction de ds^* est également représentée sur la Figure 2-38.

(a)

LB ds^*	θ_a (°)	θ_a^* (°)	$\theta_a^* - \theta_a$ (°)
0	87,0±0,8	87,3 ±0,5	0,3±1,3
0,16	85,6±0,6	85,6±0,5	0±1,1
0,39	91,9±0,5	85,2±0,4	-6,7±0,9

(b)

LS ds^*	Θ_a (°)	Θ_a^* (°)	$\Theta_a^* - \Theta_a$ (°)
0	87,5±0,9	86,8 ±1,2	-0,7±2,1
0,16	90,9±0,7	90,1±1,3	-0,8±2,0
0,39	91,9±0,4	87,8±0,8	-4,1±1,2

Tableau 2-5 : Angles d'avancée de l'eau mesurés avant et après 4 h d'irradiation sur les films (a) « LB hydrophobe » et (b) LS en fonction de ds^* .

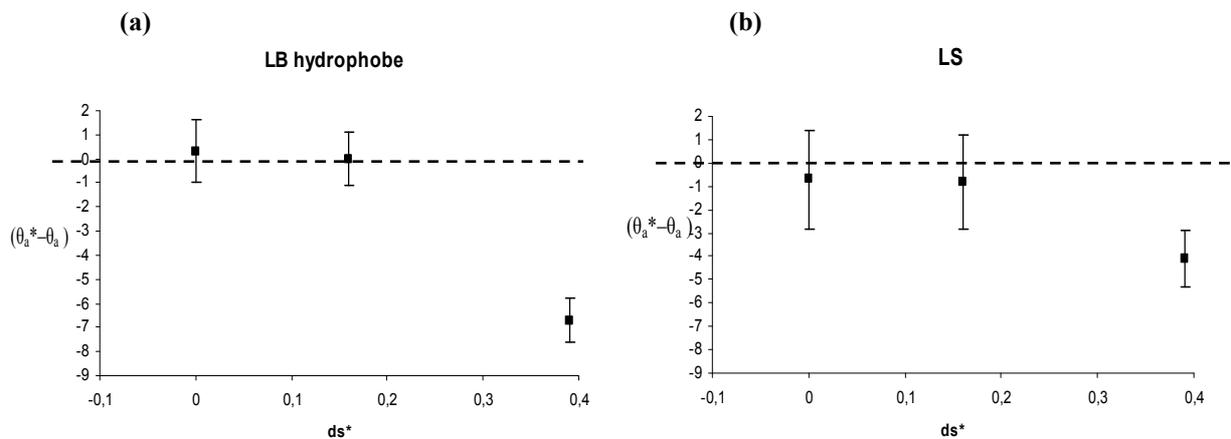


Figure 2-38 : Variation de l'angle d'avancée ($\theta_a^* - \theta_a$) mesurée sur (a) les films « LB hydrophobe » et (b) LS en fonction de ds^* .

Les angles d'avancée θ_a mesurés sur les monocouches de CABg de différents ds^* , avant irradiation, sont comparables pour les deux types d'échantillons préparés (LS et « LB hydrophobe »). Le greffage des groupements cinnamate n'induit pas de variation réellement significative de l'hydrophobie de la surface.

Après irradiation, on vérifie qu'en l'absence de groupements photosensibles, les angles ne sont pas modifiés. Pour les films « LB hydrophobe » et LS de CABg comprenant des groupements cinnamate, les angles restent constants pour la plus faible densité de groupements cinnamate. En revanche, l'angle d'avancée diminue après l'irradiation si $ds^*=0,39$, avec une décroissance de $2,6^\circ$ plus importante pour le film « LB hydrophobe » que pour le film LS. Cet écart pourrait résulter de la différence d'épaisseur de CABg dans les deux films, une monocouche pour le film LS et une bicouche pour le film « LB hydrophobe ». Ainsi, il n'est pas exclu que des groupements cinnamate de la monocouche de CABg la plus profonde du film LB s'isomérisent aussi et participent ainsi aux variations d'angles de contact.

Sur les films minces de molécules comprenant des groupements azobenzène, les chercheurs ont mis en évidence une diminution de quelques degrés de l'angle statique ou de l'angle d'avancée de l'eau après photo-irradiation. Cette diminution est attribuée à une augmentation du moment dipolaire des molécules lors de l'isomérisation *trans*→*cis* [61,62,63,64,65]. A titre d'exemple Yang et coll. [67] ont greffé sur un substrat lisse un dérivé d'azobenzène afin d'étudier les variations photo-induites de ses propriétés de mouillage. Avant irradiation, l'angle statique de l'eau est de $101,3^\circ$, après irradiation UV sa valeur diminue et atteint $88,9^\circ$. Dans la littérature, la variation d'angle de contact de l'eau mesurée sur les surfaces photosensibles lisses n'excède généralement pas une dizaine de degrés [66].

Les résultats obtenus sur les films LS et « LB hydrophobe » de CABg sont donc cohérents avec ceux décrits dans la littérature pour des groupements azobenzène. Néanmoins, les variations restent très faibles et l'impossibilité de mesurer les angles de reculée ne permet d'étudier la possibilité de mise en mouvement des gouttes de liquide.

4-3-2 Mesures d'angles de contact du diiodométhane

Les valeurs des angles d'avancée et de reculée du diiodométhane sur les surfaces « LB hydrophobe » et LS avant (θ_a , θ_r) et après 4 heures de photo-irradiation UV (θ_a^* , θ_r^*) sont

reportées dans le Tableau 2-6. L'évolution des variations des angles d'avancée ($\theta_a^* - \theta_a$) et de reculée ($\theta_r^* - \theta_r$) en fonction de ds^* est également représentée sur la Figure 2-39.

(a)

LB ds^*	θ_a (°)	θ_a^* (°)	$\theta_a^* - \theta_a$ (°)	θ_r (°)	θ_r^* (°)	$\theta_r^* - \theta_r$ (°)
0	51,3±0,6	52,1±0,8	0,8±1,4	31,1±0,5	31,8±1,1	0,7±1,6
0,16	52,3±1,1	52,9±0,8	0,6±1,9	29,2±1,1	32,4±0,7	3,2±1,8
0,39	54,8±1,1	55,5±0,8	0,7±1,9	28,0±1,5	33,4±1,3	5,4±2,8

(b)

LS ds^*	θ_a (°)	θ_a^* (°)	$\theta_a^* - \theta_a$ (°)	θ_r (°)	θ_r^* (°)	$\theta_r^* - \theta_r$ (°)
0	53,4±0,9	53,8±1,1	0,4±2,0	36,5±0,4	36,1±0,5	-0,4±0,9
0,16	52,5±0,8	53,1±1,2	0,6±2,0	33,1±1,3	34,0±1,3	0,9±2,6
0,39	52,5±0,8	53,7±0,8	1,2±1,6	31,4±1,7	36,2±1,1	4,8±2,8

Tableau 2-6 : Angles d'avancée et de reculée du diiodométhane mesurés avant et après 4 h d'irradiation sur les films (a) « LB hydrophobe » et (b) LS, en fonction de ds^* .

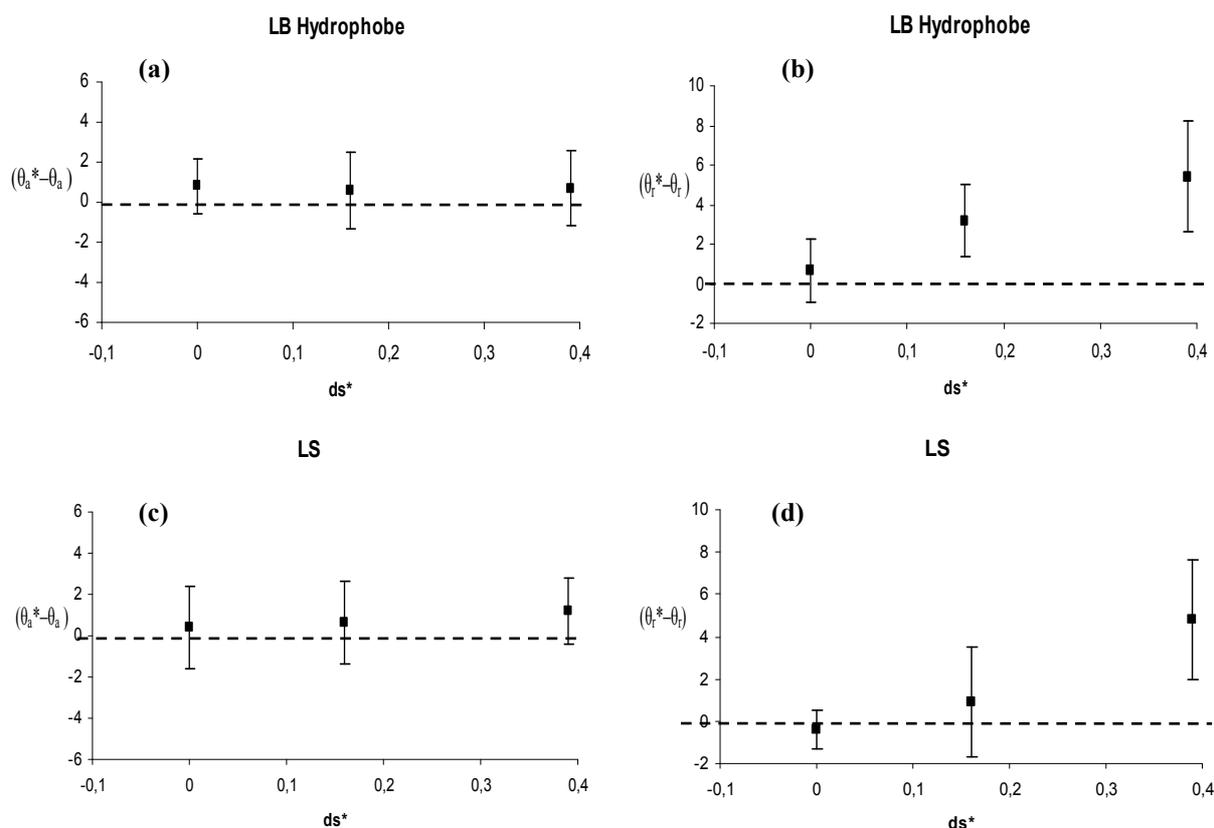


Figure 2-39 : Variation de l'angle d'avancée ($\theta_a^* - \theta_a$) (a, c) et de l'angle de reculée ($\theta_r^* - \theta_r$) (b, d) du diiodométhane mesurée sur les films « LB hydrophobe » (a, b) et LS (c, d) en fonction de ds^* .

Avant photo-irradiation, les valeurs de θ_a mesurées sur les films LS et « LB hydrophobe » sont très semblables compte-tenu des incertitudes, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus pour l'eau. De plus, les angles d'avancée ne varient pas significativement avec ds^* . Sur les 2 types de surfaces, l'hystérésis entre angles d'avancée et de reculée ($\theta_a - \theta_r$) augmente de quelques degrés lorsque le taux de groupements cinnamate passe de 0 à 0,39. Néanmoins, aucun changement topographique en fonction de ds^* n'a été détecté en AFM aux échelles étudiées. En outre, l'hystérésis est en moyenne 5° plus élevée pour les films « LB hydrophobe » que pour les films LS. Cette différence d'hystérésis est sans doute liée à la présence des trous décelés sur les films « LB hydrophobe ».

Après photo-irradiation, les valeurs des angles d'avancée obtenues ne sont pas modifiées compte-tenu des barres d'incertitude, même pour la densité de groupements cinnamate la plus élevée. Ce résultat est curieux car l'effet de l'irradiation des films de CABg sur l'angle d'avancée de l'eau est similaire à celui mis en évidence dans la littérature sur surfaces d'azobenzène. De plus, Yang et *coll.* [67] ont également observé une diminution de l'angle d'avancée du diiodométhane après photo-irradiation de monocouches de siloxane fonctionnalisées par un azobenzène ($\theta_a^* - \theta_a = -12.0^\circ$). L'absence de variation des angles d'avancée du diiodométhane mesurés sur les films de CABg est donc probablement liée à une interaction entre le liquide et les groupements cinnamate. Il est important de souligner que le diiodométhane est un liquide incolore qui peut cependant se décomposer lors d'une exposition à la lumière ce qui entraîne une libération d'iode responsable d'une coloration brunâtre. Bien que le diiodométhane ait été conservé à l'abri de la lumière, nous avons observé une légère coloration jaunâtre. Or, l'iode est connu pour être capable de se fixer sur les insaturations et notamment les doubles liaisons C=C des acides gras [68]. Une possible interaction entre l'iode présent dans le diiodométhane et la double liaison des cinnamate peut donc être envisagée. Toutefois, à notre connaissance, aucune étude ne traite des propriétés de mouillage photo-induites de ce liquide sur des surfaces de composés comportant la fonction alcène.

En revanche, nous avons noté une légère augmentation de l'angle de reculée après photo-irradiation des films de CABg, LS ou « LB hydrophobe », et d'autant plus importante que ds^* est élevé. Dans la littérature, peu d'études traitent de la variation de l'angle de reculée sous irradiation. Aussi, selon la nature du polymère photosensible ou du liquide utilisé, l'angle de reculée diminue ou augmente après irradiation selon les cas, sans que ce phénomène n'ait été relié aux propriétés des surfaces [67,62]. A titre d'exemple, Oh et *coll.* [62] ont observé sur des films de Langmuir-Blodgett de calixresorcinarène modifié par des groupements azobenzène une augmentation significative (11°) de l'angle de reculée de l'eau.

En revanche, les angles de reculée d'autres liquides comme le formamide ou l'éthylène glycol diminuent, la variation étant du même ordre de grandeurs qu'avec l'eau.

5 Conclusion

Des monocouches de CABg ont été caractérisées à la surface de l'eau. Les mesures SFG corrélées aux caractérisations réalisées en solution semblent confirmer que seul le processus d'isomérisation *trans*→*cis* des groupements cinnamate a lieu à l'interface air-eau lors de l'irradiation de la monocouche. Cette conclusion n'a malheureusement pas pu être confirmée par spectroscopie UV-visible des monocouches de CABg transférés car les couches sont monomoléculaires. Le transfert de plusieurs couches est possible mais les processus photochimiques peuvent différer en raison de la dimérisation éventuelle de groupements cinnamate appartenant à des monocouches successives. Néanmoins, lors de l'irradiation un faible effet sur l'angle d'avancée a été observé. Enfin, l'étude du processus *cis*→*trans* inverse par voie thermique n'a pu être envisagée sur ce type de surface car une élévation de température entraîne une désorganisation des monocouches.

L'effet observé sur les angles de contact étant relativement faible sur ce type de films, nous nous sommes intéressés à d'autres méthodes d'élaboration de surfaces de CABg. Ainsi, des films plus épais mais moins ordonnés de CAB et CABg ont été élaborés par spin-coating.

III-Films minces de CAB et CABg élaborés par spin-coating

Le dépôt par spin-coating est une technique d'élaboration de couches minces par centrifugation. Des films de CAB et de CABg ($ds^*=0,16$ et $0,39$) ont été préparés par cette méthode afin d'étudier l'évolution de leurs propriétés de mouillage après photo-irradiation UV, puis chauffage. Les dépôts ont été réalisés à partir de solutions à la concentration de 10^{-2} mol.L⁻¹ dans le chloroforme, en fixant la vitesse de rotation à 6000 tr/min. Des films d'une épaisseur de 60 nm, déterminée par profilométrie, ont été ainsi obtenus (Partie Expérimentale IV).

1 Etude photochimique des films de CABg spin-coatés

De la même manière qu'en solution, le suivi cinétique de l'isomérisation et/ou la dimérisation des groupements cinnamate d'un film de CABg spin-coaté a été réalisé par

spectroscopie UV-visible. Les mesures ont été réalisées en transmission, ainsi l'ensemble des groupements cinnamate présents (surface et volume) dans le matériau est analysé. La Figure 2-40-a montre l'évolution du spectre d'absorption d'un film de CABg ($ds^*=0,39$) en fonction du temps d'irradiation ainsi que le spectre mesuré après 4 h d'irradiation suivies de 0,5 h de chauffage à 130°C. Comme nous le verrons plus en détail dans le paragraphe consacré aux réseaux de polymères, ces conditions de chauffage permettent une isomérisation *cis*→*trans*, en l'absence de dimérisation lors de la photo-irradiation.

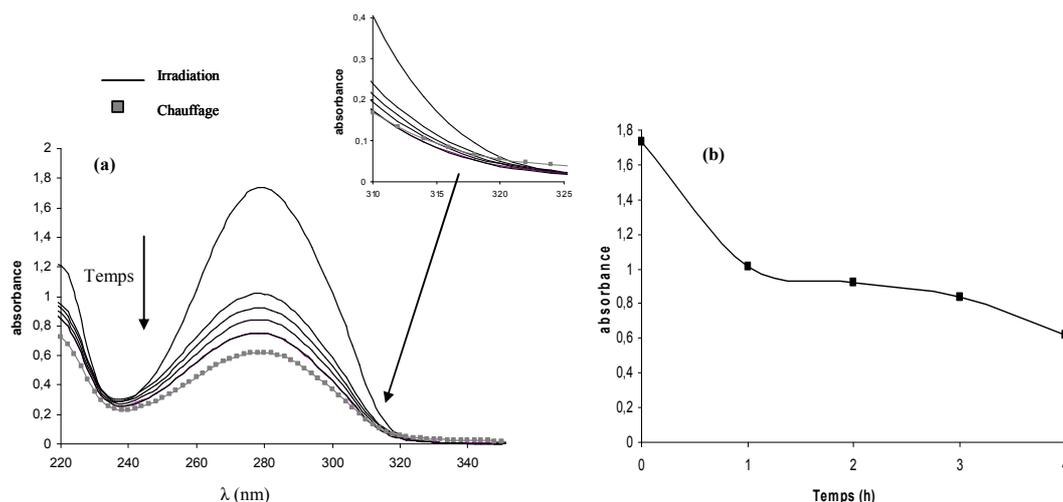


Figure 2-40 : (a) Spectres d'absorption UV-visible d'un film spin-coaté de CABg ($ds^*=0,39$) avant irradiation, après 1, 2, 3 et 4 h d'irradiation, et après 4 h d'irradiation suivies de 0,5 h de chauffage à 130°C et (b) absorbance à 280 nm en fonction du temps (h) d'irradiation.

Avant irradiation, le spectre d'absorption présente un maximum d'absorbance à 282 nm. Cette valeur est identique à celle relevée pour le polymère en solution dans le chloroforme. Ainsi, l'environnement des groupements cinnamate n'influence pas le spectre d'absorption UV. Comme le montre la Figure 2-40-b, après une 1 h d'irradiation, une diminution importante de l'absorbance de 1,7 à 1,0 est observée. Ensuite, entre 1 et 4 h d'irradiation, l'absorbance continue à décroître mais plus lentement de 1,0 à 0,75, comme cela a été observé en solution. De plus, cette décroissance s'accompagne d'une déviation des courbes par rapport au point isobestique à 317 nm mis en évidence en solution, (voir agrandissement Figure 2-40-a). Cette déviation peut être révélatrice d'une réaction de dimérisation [15].

Après 4 h d'irradiation, le film de CABg a été chauffé pendant 0,5 h à 130°C. Le spectre d'absorption montre que l'absorbance à 282 nm décroît de 0,75 à 0,62. Or, dans le cas d'une isomérisation *cis*→*trans*, une augmentation de l'absorbance était attendue, comme cela

a été observé en solution. Néanmoins, ce type d'évolution lors du chauffage a été décrit par Sung et *coll.* [69] pour des films spin-coatés de poly(vinyl cinnamate). Les auteurs attribuent cette décroissance d'absorbance à une réaction de dimérisation des groupements cinnamate induite par voie thermique. En effet, l'élévation de température augmente la mobilité des chaînes de polymères et favorise ainsi la réaction de dimérisation.

Afin de confirmer ce résultat, un film de CABg $ds^*=0,39$ n'ayant pas subi d'irradiation préalable a été chauffé à 130°C pendant 0,5 h puis 1 h, et les spectres ont été enregistrés (Figure 2-41).

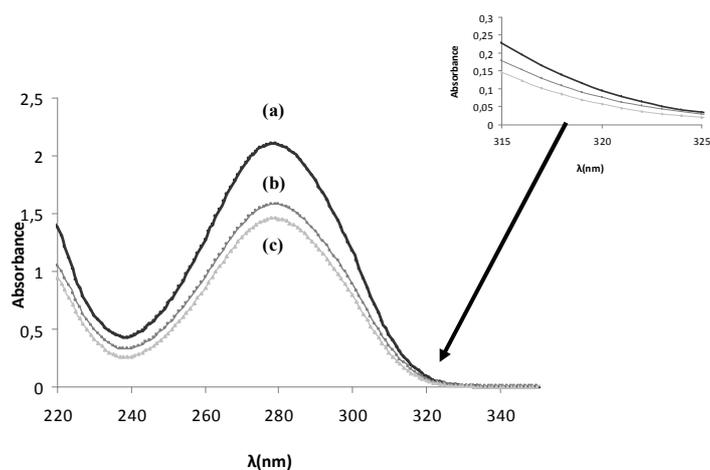


Figure 2-41 : Spectre d'absorption d'un film spin-coaté de CABg ($ds^*=0,39$) initial (a) et après 0,5 h (b) et 1h (c) de chauffage à 130°C.

Après le traitement thermique de 0,5 h à 130°C, une décroissance de 2,1 à 1,6 du maximum d'absorbance est observée et le point isobestique est absent. Le spectre est comparable à celui obtenu pour le film préalablement irradié puis chauffé (Figure 2-40). Après 0,5 h supplémentaires à 130°C, le maximum d'absorbance décroît de nouveau de 1,6 à 1,45. Ce résultat confirme, en accord avec les résultats obtenus par Sung et *coll.* [69] que la réaction de dimérisation est possible par voie thermique en milieu condensé. Finalement, la solubilité des films spin-coatés de CAB et CABg ($ds^*=0,16$ et $0,39$) photo-irradiés pendant 4 h a été vérifiée dans le chloroforme. Le film de CAB non modifiée se solubilise totalement et rapidement (moins de 5 min) après avoir été immergé dans du chloroforme. En revanche lorsque les films de CABg $ds^*=0,16$ et $0,39$ sont immergés dans du chloroforme pendant plusieurs heures, ils y sont insolubles. Ceci confirme qu'une réaction de réticulation des chaînes de polymères s'est bien produite. En l'absence d'agent réticulant, cette réaction ne peut être attribuée qu'à la dimérisation des groupements cinnamate.

Le processus de dimérisation apparaît donc prépondérant au cours de la photo-irradiation des films spin-coatés, mais aussi lors de leur traitement thermique à 130°C.

2 Analyse topographique des films spin-coatés

Les films de CAB et CABg $ds^*=0,16$ et $0,39$ ont été caractérisés par microscopie à force atomique (AFM) en mode contact intermittent. Leur topographie a été étudiée avant irradiation à deux échelles ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ et $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ - Figure 2-42). A ces deux échelles, la surface des films de CAB et de CABg apparaît lisse et relativement homogène. La rugosité quadratique moyenne mesurée sur les images de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ est de 4 nm pour les films de CAB et 1 nm pour ceux de CABg $ds^*=0,16$ et $0,39$. La différence de rugosité peut s'expliquer par la présence de trous sur les films de CAB dont la profondeur peut atteindre 30 nm. Le nombre de trous par unité de surface diminue lorsque le degré de substitution ds^* de la CAB augmente.

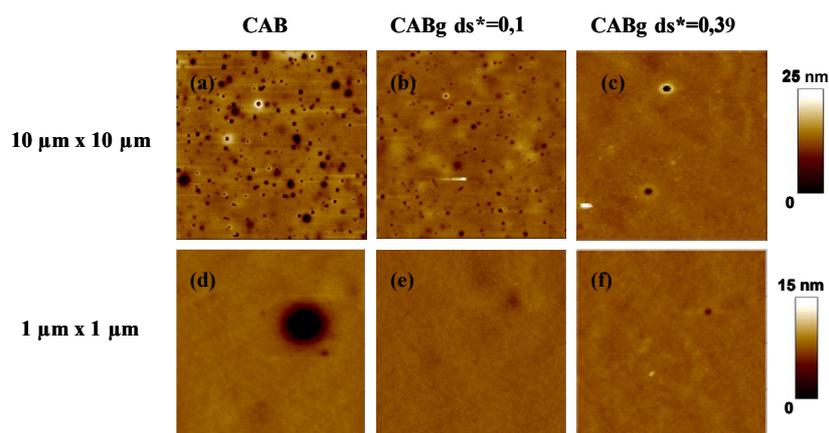


Figure 2-42: Image AFM échelle ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) et ($1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$) des films spin-coatés de CAB (a, d), CABg $ds^*=0,16$ (b, e) CABg $ds^*=0,39$ (c, f).

Les films de CAB et CABg ($ds^*=0,16$ et $0,39$) ont ensuite été photo-irradiés puis chauffés, et leurs surfaces ont été caractérisées par AFM à chaque étape. La Figure 2-43 présente les images obtenues pour un film de CABg $ds^*=0,39$ avant irradiation (a, d), après 4 h d'irradiation (b, e) et après 4 h d'irradiation suivies de 0,5 h à 130°C (c, f).

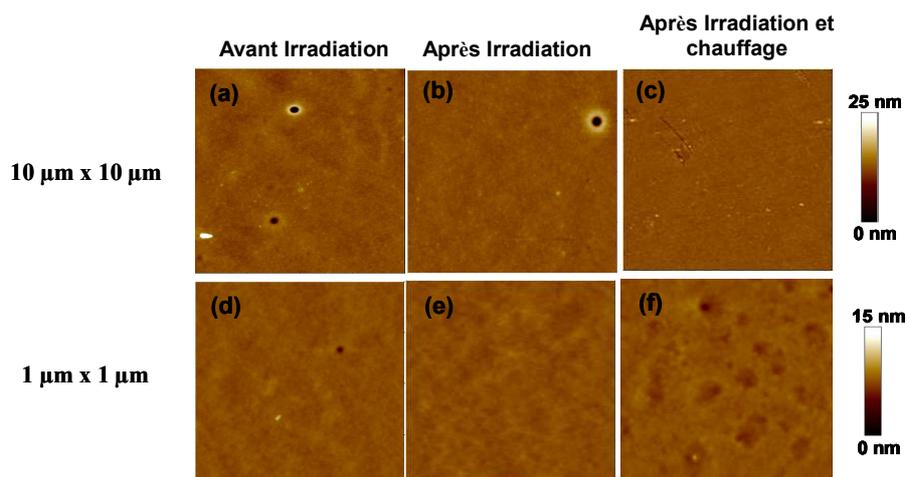


Figure 2-43 : Images AFM de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ et $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ obtenues sur des films spin-coatés de CABg $ds^*=0,39$ avant irradiation (a) et (d), après 4 h d’irradiation (b) et (e) et après 4 h d’irradiation, puis 0,5 h à 130°C (c) et (f).

Aucun effet de la photo-irradiation, ni du traitement thermique sur la morphologie de surface de ces échantillons n’est détecté à ces échelles. La rugosité reste identique.

Une fois les surfaces des films de CAB et CABg caractérisées, nous avons étudié leurs propriétés de mouillage. Dans la littérature, des changements morphologiques les plus significatifs [53] après irradiation UV ont principalement été mis en évidence pour des monocouches de Langmuir-Blodgett de composés azoïques, comportant une densité de groupements azobenzène souvent supérieure à celle de la CABg (> 1 unité sur 2).

3 Etude des propriétés de mouillage

3-1 Mesures d’angles de contact de l’eau

Les angles d’avancée θ_a et de reculée θ_r de l’eau sur des films spin-coatés de CAB et CABg ($ds^* = 0,16$ et $0,39$) ont été déterminés par mesures dynamiques d’angles de contact en utilisant la méthode d’inclinaison (Partie Expérimentale VII-10). Les valeurs initiales des angles d’avancée et de reculée de l’eau (θ_a , θ_r) puis après 4 h de photo-irradiation (θ_a^* , θ_r^*) sont reportées dans le Tableau 2-7.

ds*	θ_a (°)	θ_a^* (°)	$\theta_a^* - \theta_a$ (°)	θ_r (°)	θ_r^* (°)	$\theta_r^* - \theta_r$ (°)
0	85,3±0,6	85,5±0,8	0,2±1,4	49,0±0,7	48,6±0,4	-0,4±1,1
0,16	86,9±0,5	86,7±0,5	-0,2±1,0	53,0±0,5	56,0±0,8	3,0±1,3
0,39	86,0±0,6	87,1±1,3	1,1±1,9	54,3±0,3	57,3±0,5	3,0±0,8

Tableau 2-7 : Angles d'avancée et de reculée mesurés avant photo-irradiation, après 4 h de photo-irradiation, sur des films spin-coatés de CAB et CABg (ds*=0,16 et 0,39).

Avant irradiation, l'angle d'avancée ne varie pas significativement en fonction de ds* tandis que l'angle de reculée mesuré sur les films de CAB est de 4° plus faible que sur les films de CABg. L'hystérésis ($\theta_a - \theta_r$) est donc un peu plus élevée sur les films de CAB, ce qui peut être lié à la présence des trous dans les dépôts détectés par AFM. Enfin, les valeurs de θ_a sont de quelques degrés inférieures (2 à 6°) à celles mesurées sur les films « LB hydrophobe » et LS. Cela peut être attribué au mode de préparation des surfaces qui conduit soit à un film non organisé (film spin-coaté), soit à une structure plus ordonnée (films de Langmuir-Blodgett).

La Figure 2-44 présente les variations, dues à la photo-irradiation, des angles d'avancée ($\theta_a^* - \theta_a$) et de reculée ($\theta_r^* - \theta_r$) mesurés sur les films de CABg en fonction de ds*.

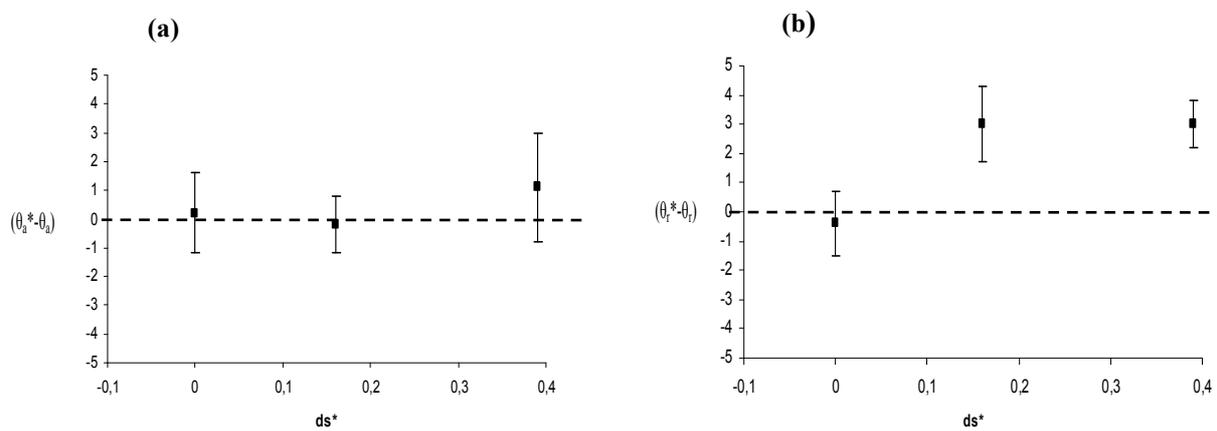


Figure 2-44 : Variation des angles d'avancée ($\theta_a^* - \theta_a$) (a) et de reculée ($\theta_r^* - \theta_r$) (b) de l'eau après 4 h d'irradiation sur des films spin-coatés de CABg, en fonction de ds*.

Après photo-irradiation, les valeurs des angles d'avancée et de reculée ne varient pas pour le composé CAB, en accord avec l'absence de groupements cinnamate. En ce qui concerne les films de CABg, l'angle d'avancée ne varie pas tandis que l'angle de reculée

augmente de 3° pour les deux ds^* étudiés. Rappelons qu'une diminution de l'angle d'avancée de l'eau a été mise en évidence sur les films LB pour lesquels le processus d'isomérisation est favorisé. Par ailleurs, nous avons montré que la CABg dimérise, via les groupements cinnamate, lorsque les films spin-coatés sont photo-irradiés ou chauffés à 130°C. L'absence de variation significative de l'angle d'avancée après photo-irradiation peut très bien être liée cette dimérisation.

Afin de vérifier que le processus de réticulation mis en évidence en volume est également prépondérant en surface, les films préalablement photo-irradiés pendant 4 h ont été chauffés à 130°C pendant 0,5 h. Comme cela sera montré lors de l'étude des réseaux de polymères photosensibles, ces conditions de chauffage permettent de revenir aux valeurs initiales des angles de contact, en l'absence de dimérisation irréversible des groupements cinnamate lors de la photo-irradiation. Ainsi, dans le Tableau 2-8, en plus des valeurs des angles d'avancée et de reculée de l'eau avant et après 4 h d'irradiation, nous avons reporté les angles de contact ($\theta_a^{\text{chauffage}}$, $\theta_r^{\text{chauffage}}$) mesurés après 4 h d'irradiation suivies de 0,5 h de chauffage à 130°C.

ds^*	θ_a (°)	θ_a^* (°)	$\theta_a^{\text{chauffage}}$ (°)	θ_r (°)	θ_r^* (°)	$\theta_r^{\text{chauffage}}$ (°)
0	85,3±0,6	85,5±0,8	85,1±0,7	49,0±0,7	48,6±0,4	48,6±0,3
0,16	86,9±0,5	86,7±0,5	86,7±0,5	53,0±0,5	56,0±0,8	54,5±1,2
0,39	86,0±0,6	87,1±1,3	86,7±0,6	54,3±0,3	57,3±0,5	57,0±0,6

Tableau 2-8 : Angles d'avancée et de reculée avant irradiation (θ_a , θ_r), après 4 h d'irradiation (θ_a^* , θ_r^*) et après 4 h d'irradiation suivies de 0,5 h de chauffage à 130°C ($\theta_a^{\text{chauffage}}$, $\theta_r^{\text{chauffage}}$).

Il est important de souligner que le chauffage n'influence pas la valeur des angles d'avancée et de reculée mesurés sur les films spin-coatés de CAB non modifiée. En ce qui concerne les films de CABg, l'angle d'avancée n'évolue pas après chauffage pour les deux ds^* étudiés. L'angle de reculée mesuré sur le film de CABg $ds^*=0,39$ conserve exactement la même valeur. Cette absence d'évolution de θ_a et θ_r après chauffage montre que le processus de dimérisation mis en évidence en volume est également prépondérant à la surface de ces films. En revanche, l'angle de reculée mesuré sur les films de CABg correspondant à un ds^* plus faible ($ds^*=0,16$) décroît légèrement de 1,5° vers sa valeur initiale de 53°. La variation des angles observée, néanmoins faible, pourrait indiquer à la fois l'existence des phénomènes d'isomérisation et de dimérisation en surface des films.

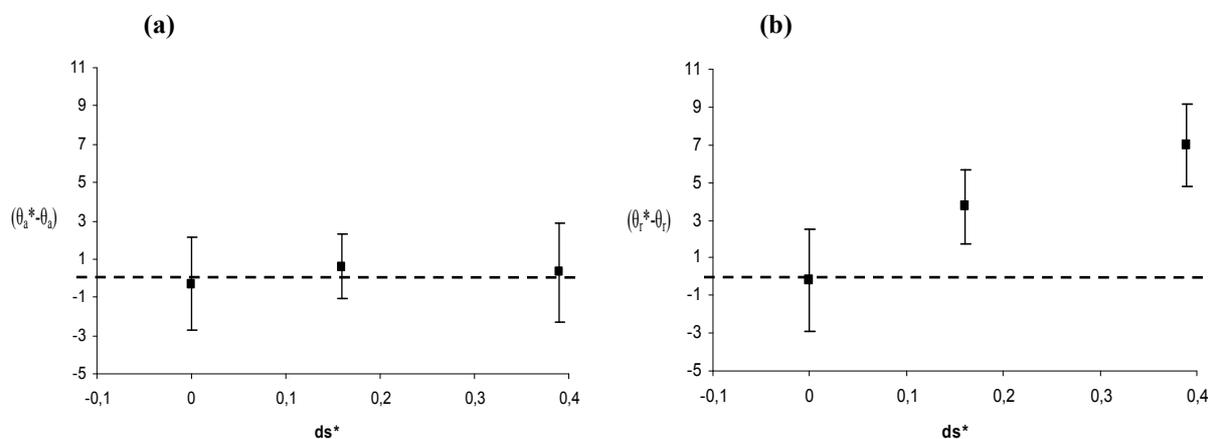
3-2 Mesures d'angles de contact du diiodométhane

Des mesures d'angles d'avancée et de reculée du diiodométhane ont également été réalisées sur les films spin-coatés de CABg. Les valeurs des angles d'avancée et de reculée mesurés initialement (θ_a , θ_r) et après 4 h d'irradiation (θ_a^* , θ_r^*) ont été reportées dans le Tableau 2-9. Les variations après irradiation des angles d'avancée ($\theta_a - \theta_a^*$) et de reculée ($\theta_r - \theta_r^*$) sont également représentées sur la Figure 2-45.

ds*	θ_a (°)	θ_a^* (°)	$\theta_a^* - \theta_a$ (°)	θ_r (°)	θ_r^* (°)	$\theta_r^* - \theta_r$ (°)
0	42,1±1,1	41,8±1,3	-0,3±2,4	22,3±1,3	22,1±1,4	-0,2±2,7
0,16	42,1±0,7	42,7±1,0	0,6±1,7	20,3±1,2	24,0±0,8	3,7±2,0
0,39	40,2±1,5	40,5±1,1	0,3±2,6	21,1±1,0	28,1±1,2	7,0±2,2

Tableau 2-9 : Angles d'avancée et de reculée du diiodométhane mesurés sur des films spin-coatés de CABg, avant et après irradiation (4h), en fonction de ds*

Avant irradiation, les angles d'avancée et de reculée ne dépendent pas significativement de ds*, de la même manière que ceux de l'eau. Toutefois, les valeurs de θ_a sont en moyenne 10° inférieures à celles mesurées sur les films « LB hydrophobe » et LS, quel que soit le ds*. Ce résultat est cohérent avec les mesures réalisées avec l'eau sur les différentes surfaces. Comme cela a été mentionné précédemment, ceci est sans doute lié à l'absence d'organisation des molécules dans les films spin-coatés. L'angle de reculée θ_r est lui-aussi environ 10° plus faible que sur les films de Langmuir-Blodgett, pour chaque ds*. Cela conduit donc à la même hystérésis de l'angle de contact, en accord avec les valeurs de rugosité comparables des différents films.



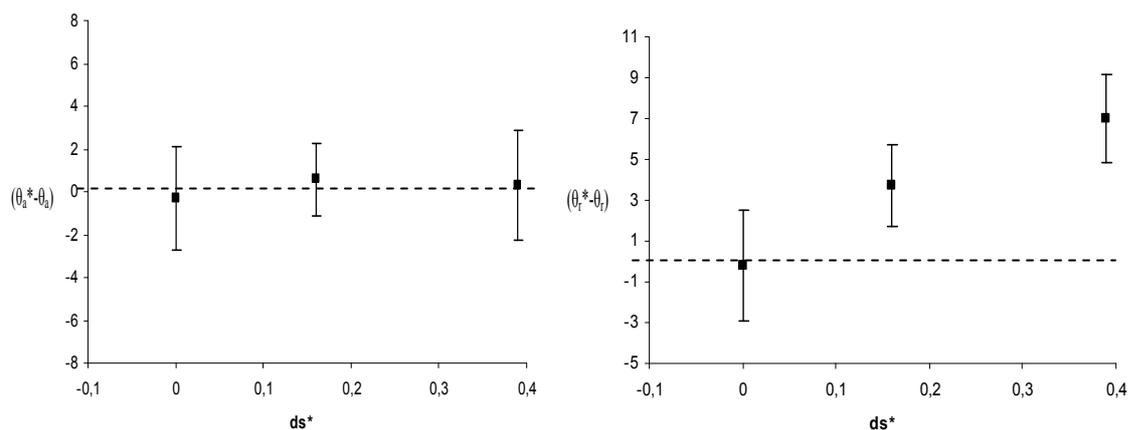


Figure 2-45: Variation des angles d'avancée ($\theta_a^*-\theta_a$) (a) et de reculée ($\theta_r^*-\theta_r$) (b) du diiodométhane après 4 h d'irradiation des films de CABg en fonction de ds^* .

Après photo-irradiation, les angles d'avancée ne sont pas modifiés et ce quel que soit le ds^* et les angles de reculée augmentent d'autant plus que la densité de cinnamate est élevée. Ce comportement de mouillage est comparable à celui observé sur les films « LB hydrophobe » et LS. Toutefois, dans le cas de l'eau, les évolutions après irradiation de θ_a sont différentes, diminution sur les films « LB hydrophobe » et LS et absence de variation sur les films spin-coatés. Le processus photochimique prépondérant en surface est donc sans doute différent sur les deux types de surface : dimérisation pour les films spin-coatés et isomérisation pour les films LB. Cette différence peut être liée à l'organisation en monocouche du polymère dans les films LB qui limite la possibilité de dimérisation des groupements cinnamate.

4 Conclusion

Des films minces de CAB et de CABg ont été élaborés par spin-coating. Cette méthode de dépôt a permis d'étudier, d'une part, le comportement photochimique du polymère photosensible à l'état condensé et, d'autre part, les variations photo-induites de ses propriétés de surface. L'absence de point isobestique sur les spectres UV-visible réalisés à différents temps d'irradiation, l'irréversibilité des spectres au cours du chauffage, l'insolubilité des films, et les résultats obtenus en mouillage prouvent qu'un processus de dimérisation des groupements cinnamate en volume et à la surface des films de CABg spin-coatés a lieu lors de photo-irradiation, mais aussi lors du chauffage à 130°C.

Par la suite, des réseaux de polymère ont été élaborés avec les CAB et CABg en utilisant un agent réticulant réagissant avec les fonctions hydroxyle des polymères. Ces dérivés cellulósiques forment, en effet, des réseaux qui sont non élastomères à température ambiante [7] ce qui doit limiter la dimérisation des groupements cinnamate sous photo-irradiation puisque, cette réaction n'est possible que lorsque les groupements voisins sont dans une configuration favorable.

IV Elaboration des réseaux de polymères

Les chaînes de polymère forment un réseau dès lors que chacune d'entre elles est connectée à plus de deux de ses homologues par l'intermédiaire de nœuds de réticulation [70]. A l'inverse des réseaux cristallins, le terme de réseau polymère n'implique aucunement une notion d'ordre à grande distance ; il est utilisé pour signifier que l'édifice macromoléculaire s'étend dans les trois directions de l'espace. La masse molaire d'un réseau polymère est donc théoriquement infinie, c'est pourquoi il est insoluble dans tout solvant. Par contre, il peut gonfler dans un bon solvant du polymère linéaire, d'autant plus que sa densité de réticulation diminue.

Pour obtenir un réseau à partir d'un polymère plurifonctionnel (fonctionnalité > 2) comme la CAB, un agent réticulant de fonctionnalité égale à deux suffit. Toutefois, les réseaux de CAB ont été synthétisés avec le Desmodur® N3300, agent réticulant de fonctionnalité supérieure à 2 (Figure 2-46) [7].

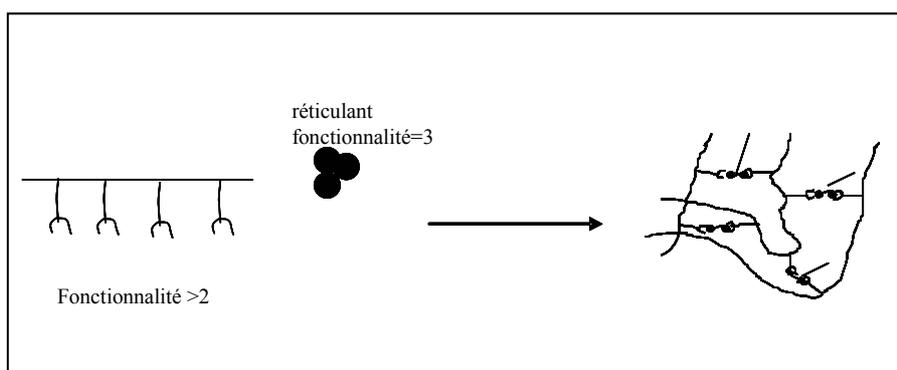


Figure 2-46: Schéma d'une synthèse de réseaux simples de polymères à partir d'un polymère plurifonctionnel et d'un réticulant de fonctionnalité > 2 .

A Réseaux simples de polymères

L'étude des films spin-coatés a montré que la réaction de dimérisation des groupements cinnamate intervient à l'état condensé lors de la photo-irradiation. Dans un premier temps, nous avons essayé de synthétiser un réseau de CABg uniquement par dimérisation des fonctions cinnamate et donc sans ajout d'agent réticulant exogène. Pour cela, une solution de CABg ($ds^*=0,39$) dans le dichlorométhane a été coulée dans une boîte de pétri et photo-irradiée pendant 4 h. Durant cette étape, le solvant s'évapore, la solution devient de plus en plus concentrée, jusqu'à obtenir un film épais. Le matériau obtenu a ensuite été extrait dans un soxhlet durant 48 h avec le chloroforme. L'échantillon s'est entièrement dissous ce qui prouve qu'aucune réticulation n'a eu lieu. Ce résultat semble, à première vue, contradictoire avec la réaction de réticulation mise en évidence dans les films spin-coatés de CABg. Cependant, il peut s'expliquer du fait de la différence d'épaisseur entre les échantillons : 60 nm pour les films spin-coatés et 500 μm pour l'expérience réalisée dans la boîte de Pétri. Il est donc possible que les groupements photosensibles de surface forment une couche superficielle qui absorbe les UV, empêchant ainsi la dimérisation en volume [71]. En effet, les dérivés de cinnamate tels que le p-méthoxycinnamate sont utilisés en cosmétologie en tant qu'agents absorbants les UV [72].

Ces résultats montrent que, il n'est pas possible d'obtenir un réseau sans agent réticulant exogène dans nos conditions expérimentales.

1 Synthèse des réseaux simples

Les réseaux de CAB et CABg ont donc été synthétisés par une réaction de polycondensation des fonctions hydroxyle des CAB sur les fonctions isocyanate d'un réticulant, le Desmodur[®] N3300, réaction conduisant à la formation d'une liaison uréthane [7] (Figure 2-47). Les synthèses ont été systématiquement réalisées à partir d'un gramme de CAB, modifiée ou non, et de 0,25 g de Desmodur[®]. Nous avons choisi de ne pas modifier ces deux quantités afin de ne pas changer la composition chimique des matériaux ce qui pourrait ensuite affecter les propriétés de surface. Toutefois, dans ces conditions, le rapport molaire $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$ varie de 0,85 pour les réseaux CAB à 4,17 pour les réseaux CABg ($ds^*=0,39$). La réaction de réticulation est catalysée par le dilaurate de dibutylétain (DBTDL) dont la quantité introduite est fixée à $3 \cdot 10^{-5}$ mol (18 μL) pour l'ensemble des réseaux. Le rapport molaire $[\text{DBTDL}]/[\text{NCO}]$ est donc constant, de 2,3 % pour tous les matériaux.

L'ensemble des réactifs est dissous dans 8 et 4 mL de dichlorométhane pour, respectivement, les réseaux de CAB et CABg. Le mélange réactionnel est coulé dans une boîte de Pétri et laissé à température ambiante pendant 12 h afin d'évaporer le solvant. Ensuite, la boîte de Pétri est placée dans un four à 50°C pendant 12 h pour réaliser la réaction de réticulation (Partie Expérimentale III-A-2).

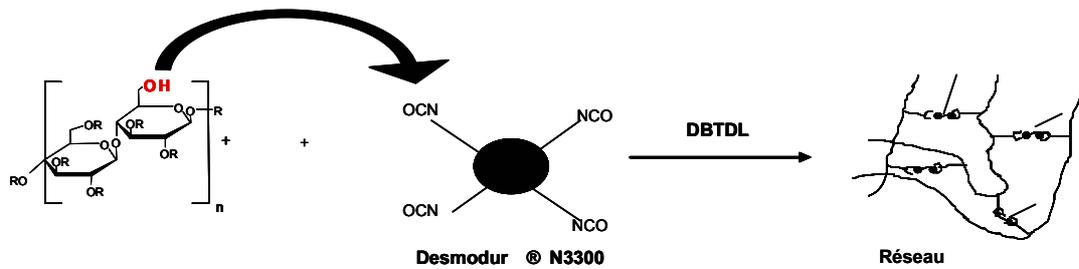


Figure 2-47: Schéma de la réaction de réticulation de la CAB

2 Caractérisations des réseaux

2-1 Détermination des fractions solubles

L'une des principales caractéristiques des réseaux de polymère est leur insolubilité dans tout solvant. La fraction soluble extraite d'un réseau (FS) correspond donc à la proportion de polymère non réticulé. Pour la quantifier, les matériaux sont extraits dans un Soxhlet, avec un solvant des précurseurs des réseaux jusqu'à obtention d'un poids constant de l'échantillon après séchage. Les fractions solubles sont calculées comme le rapport des masses :

$$FS(\%) = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \times 100$$

où m_i et m_f sont respectivement les masses des réseaux avant et après extraction.

Ainsi, les réseaux sont considérés comme correctement réticulés si la fraction soluble extraite est inférieure à 5 % de la masse initiale. Tous les réseaux synthétisés ont été extraits durant 48 h dans un Soxhlet avec du dichlorométhane (Partie Expérimentale III-A-9-1).

Réseaux	Fractions solubles (%)
CAB ds*=0	4±1
CABg ds*=0,10	4±1
CABg ds*=0,16	4±1
CABg ds*=0,20	4±1
CABg ds*=0,25	4±1
CABg ds*=0,39	8±1

Tableau 2-10 : Fractions solubles contenues dans les différents réseaux simples de CAB et CABg de différents ds*.

Les fractions solubles contenues dans les réseaux simples de CABg de ds* compris entre 0 et 0,25 sont toutes inférieurs à 5 %. Ces réseaux sont donc correctement réticulés. Par contre, le taux d'extractible du réseau de CABg ds*=0,39 est de 8 %. Pour ce degré de substitution, le rapport molaire entre les fonctions isocyanate et hydroxyle est le plus élevé ([NCO]/[OH]=4,17). Il est donc possible dans ces conditions qu'une certaine proportion de Desmodur[®] soit greffée sur une chaîne cellulosique sans toutefois servir de réticulant entre 2 chaînes. Ainsi, la densité de réticulation est plus faible, et une proportion plus importante de chaînes cellulosiques peut être extraite du réseau. Pour cette raison, ce réseau n'a pas été utilisé pour la suite des études.

2-2 Analyses thermiques des réseaux

Les matériaux cellulosiques obtenus avec différents degrés de substitution ont été caractérisés par différentes analyses thermiques (TGA, DSC, DMTA). Les propriétés des réseaux ont été systématiquement comparées à celles des polymères linéaires correspondants.

2-2-1 Analyse thermogravimétrique (TGA)

La Figure 2-48-a et b présente les thermogrammes enregistrés sous flux d'argon sur les polymères linéaires et les réseaux de CAB dont les ds* sont de 0 et 0,25. Par souci de lisibilité, seules ces courbes ont été reportées puisqu'elles varient très peu avec le degré de substitution de cinnamate.

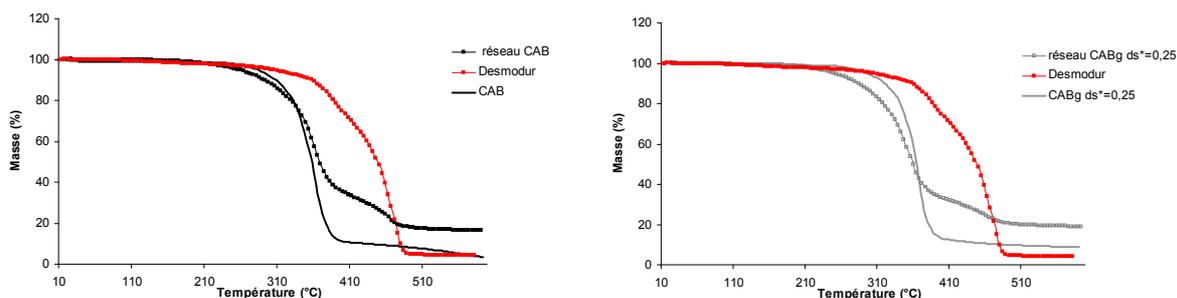


Figure 2-48 : TGA des réseaux simples et des polymères linéaires (a) de CAB ($ds^*=0$) et (b) CABg ($ds^*=0,25$), et du réseau de Desmodur® (a) et (b).

La température de dégradation thermique (T_d), mesurée à 5 % de perte de masse, est de 280°C pour les polymères linéaires et dépend peu du degré de substitution. Par contre, les réseaux se dégradent à partir de 260°C, soit à une température de 20°C plus basse que celle des polymères linéaires. Cette différence pourrait être due à la présence de l'agent réticulant exogène (Desmodur® 20 % en masse). Pour répondre à cela, un réseau simple de Desmodur® a été synthétisé (Partie expérimentale III-A-3) et analysé par TGA dans les mêmes conditions. Ce dernier présente une température de dégradation de 300°C. La dégradation thermique prématurée des réseaux de CAB par rapport à celle des polymères linéaires ne correspond donc pas à la dégradation thermique du Desmodur®. De plus, on retrouve bien environ 20 % (entre 380 et 480°C) de la masse de l'échantillon au-delà de la température de dégradation de dérivé cellulosique. Ainsi, il est possible que les liaisons uréthanes, établies lors de la réaction entre les fonctions isocyanate du Desmodur® et les fonctions hydroxyle de la CAB soient thermiquement plus fragiles que les nœuds de réticulation dans le réseau simple de Desmodur®.

En solution, l'isomérisation *cis*→*trans* des groupements cinnamate n'est que partielle après un traitement thermique à 55°C pendant 1 h. La stabilité thermique des réseaux CAB permet de les chauffer à des températures plus élevées, c'est-à-dire jusqu'à 260°C, température qui devrait permettre une isomérisation *cis*→*trans* plus importante.

2-2-2 Analyse enthalpique différentielle (DSC)

Les températures de transition vitreuse (T_g) des polymères linéaires (cf. § I-5) et des réseaux de CABg de différents ds^* sont reportées dans le Tableau 2-11. Les thermogrammes

sont enregistrés entre -50 et 180°C (Figure 2-49). Les T_g sont mesurées aux températures de seuil extrapolé au deuxième passage.

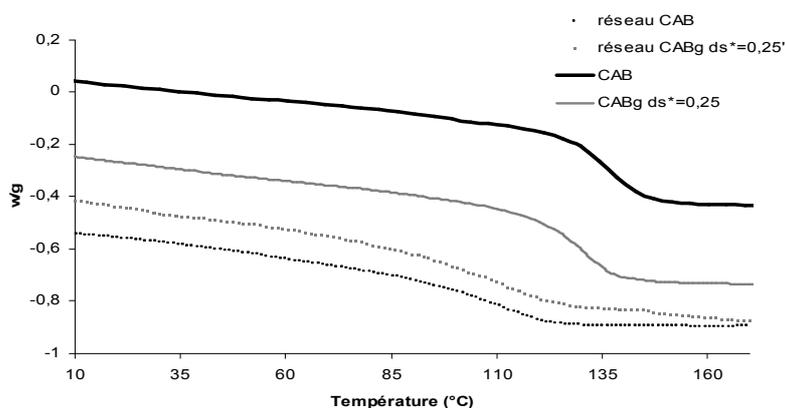


Figure 2-49: Thermogrammes des réseaux de CAB et CABg $ds^*=0,25$ et des polymères linéaires correspondants.

ds^*	0	0,20	0,25
T_g polymères	131	130	131
T_g réseaux	122	117	122

Tableau 2-11 : Température de transition vitreuse des polymères linéaires et des réseaux CAB et CABg pour $ds^*=0, 0,2$ et $0,25$.

Quelle que soit la valeur de ds^* , une seule transition vitreuse est observée pour l'ensemble des réseaux de CAB et CABg. Par ailleurs, les T_g des réseaux sont inférieures d'environ 10°C à celles des polymères linéaires, alors qu'en général, la T_g augmente avec la densité de réticulation du polymère. La présence à hauteur de 25 % en masse de réticulant exogène, le Desmodur[®], dont la T_g est de 89°C explique ce comportement. En effet, les réseaux CAB pourraient être qualifiés de co-réseaux, dont la T_g est intermédiaire à celles des composants (entre 130 et 89°C).

2-2-3 Analyse Thermomécanique Dynamique (DMTA) des réseaux de dérivés cellulosiques

L'analyse thermomécanique dynamique (DMTA) permet de mesurer la température de relaxation mécanique T_α . La T_g et la T_α mettent en évidence le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Toutefois, la T_α est généralement une vingtaine de degrés plus élevée que la T_g du fait de la méthode de mesure.

2-3 Effet du ds^* sur les propriétés thermomécaniques

L'ensemble des réseaux élaborés a été caractérisé par DMTA (Partie Expérimentale III-A-10) afin d'étudier l'effet du degré de substitution de la CAB par des groupements cinnamate sur leurs propriétés mécaniques. L'augmentation de ds^* s'accompagne d'une diminution du nombre des fonctions hydroxyle disponibles pour la réaction de réticulation. Rappelons que pour $ds^*=0,25$, la valeur la plus élevée utilisée pour cette étude, une fonction hydroxyle est disponible tous les 4 unités de répétition et le rapport molaire $[NCO]/[OH]=1,832$.

La Figure 2-50 présente les courbes du facteur de perte ($\tan\delta$) ainsi que du module de conservation en fonction de la température pour les réseaux de CAB de ds^* compris entre 0 et 0,25. De plus, les valeurs des T_α ainsi que des modules élastiques mesurés à 25°C pour l'ensemble des échantillons sont reportées dans le Tableau 2-12. Afin de pouvoir comparer les différents matériaux entre eux, tous les modules de conservation ont été normalisés à 3000 MPa à -50°C.

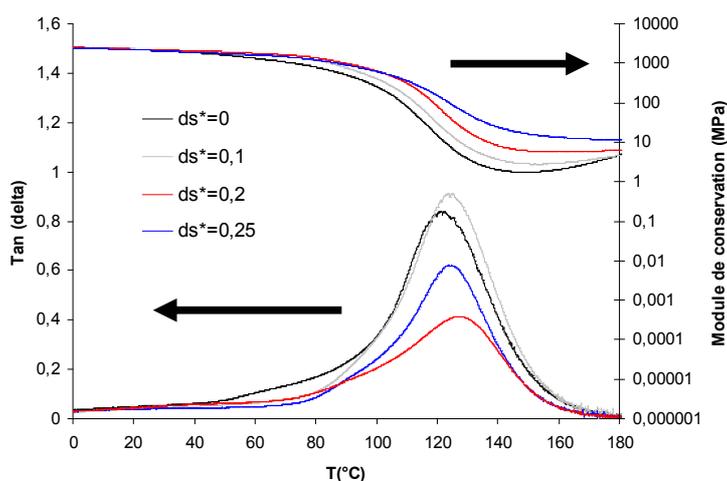


Figure 2-50 : $\tan \delta$ et module de conservation en fonction de la température des réseaux de CAB $ds^*=0, 0,10, 0,20$ et $0,25$.

ds^*	T_α (°C)	Module (MPa)
0	121	2100
0,10	126	2200
0,20	127	2100
0,25	126	2200

Tableau 2-12 : Température de relaxation mécanique et module de conservation à 25°C des réseaux simples de CAB et CABg ($ds^*=0,10-0,25$).

Les réseaux présentent trois comportements différents en fonction de la température. Aux températures inférieures à 80°C, le matériau est à l'état vitreux et adopte donc un comportement élastique. Le module d'élasticité E' reste constant et égal à 3 GPa.

Aux températures comprises entre 80 et 140°C, le module d'élasticité E' diminue ce qui correspond à la relaxation mécanique du matériau. Celui-ci est dans un état intermédiaire entre l'état vitreux et l'état caoutchoutique. Ce phénomène de relaxation traduit la dissipation de l'énergie par des mouvements coopératifs tout au long de la chaîne lors de la transition.

Lorsque la température est supérieure à 140°C, le module de conservation E' atteint un plateau caoutchoutique stable à environ 5 MPa.

La température de relaxation mécanique du réseau de CAB est relevée à 121°C et celle des réseaux de CABg à 126°C quel que soit le ds^* compris entre 0,10 et 0,25. Le greffage des groupements cinnamate influence donc peu la position de la T_α . Afin de comparer les densités de réticulation des réseaux CAB de différents ds^* , leur taux de gonflement a été mesuré dans le dichlorométhane. Ils sont de l'ordre de $150 \pm 5 \%$ pour l'ensemble des réseaux de CAB et de CABg. Ainsi, le taux de gonflement des différents réseaux étant identique, le greffage des groupements cinnamate n'affecte pas la densité de réticulation globale des matériaux et donc leur température de relaxation mécanique. Il en est de même pour le module de conservation des réseaux CAB de différents ds^* qui est d'environ 2100 MPa à 25°C (Tableau 2-12). Les propriétés mécaniques des différents réseaux sont donc semblables ce qui montre que le greffage des cinnamates n'influence pas la réticulation des chaînes de polymères.

3 Etude des propriétés de surfaces de réseaux

Les propriétés de mouillage de l'eau et du diiodométhane sur les réseaux de CAB et CABg ont été étudiées avant et après photo-irradiation, puis après chauffage des matériaux préalablement irradiés. Les changements de conformation des groupements cinnamate pouvant générer des variations de morphologie, la surface des réseaux a été également caractérisée par microscopie à force atomique au cours des différentes étapes.

3-1 Microscopie à force atomique

Des images des surfaces des différents réseaux de CAB et de CABg correspondant à un taux de cinnamate compris entre 0,10 et 0,25 ont été enregistrées avant et après 4 h

d'irradiation, puis après 0,5 h de chauffage à 130°C à des échelles de 10 μm x 10 μm et de 1 μm x 1 μm . Ayant constaté que la topographie des réseaux ne varie pas significativement avec le degré de substitution ds^* de la CAB, seules les images enregistrées sur les surfaces du réseau de CABg dont le taux de cinnamate est le plus élevé ($ds^*=0,25$) sont présentées, à titre d'exemple, sur la Figure 2-51.

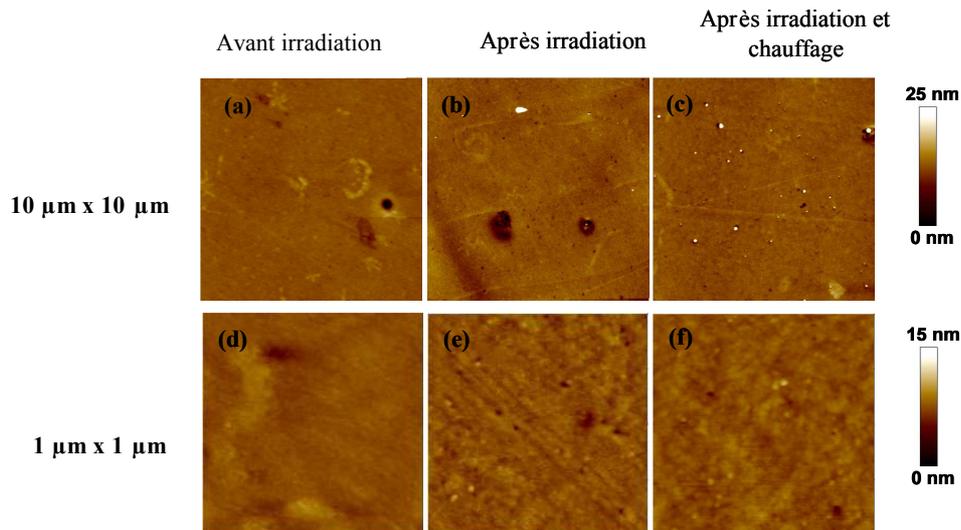


Figure 2-51 : Images AFM de la surface d'un réseau de CABg $ds^*=0,25$ - Echelles 10 μm x 10 μm et 1 μm x 1 μm avant (a) et (d), après 4 h d'irradiation (b) et (e) puis 0,5 h à 130°C (c) et (f).

Avant irradiation, la surface des réseaux est lisse et relativement homogène. La rugosité quadratique moyenne mesurée à petite échelle (1 μm x 1 μm) est faible, de l'ordre de 1 nm, comme pour les films déposés par spin-coating. Ni l'irradiation UV, ni le traitement thermique n'induit de changement significatif de la rugosité de surface qui reste de l'ordre de 1 nm.

3-2 Mesure d'angles de contact de l'eau

Les angles d'avancée et de reculée de l'eau mesurés avant (θ_a , θ_r) et après 4 h d'irradiation (θ_a^* , θ_r^*) sur les réseaux de CAB et CABg synthétisés avec différents ds^* sont reportés dans le Tableau 2-13.

ds*	θ_a (°)	θ_a^* (°)	$\theta_a^* - \theta_a$ (°)	θ_r (°)	θ_r^* (°)	$\theta_r^* - \theta_r$ (°)
0	81,7±1,2	81,8±1,1	0,1±2,3	39,8±1,1	38,1±1,5	-1,7±2,6
0,10	80,3±0,6	78,7±1,7	-1,6±2,3	34,1±1,5	37,1±1,4	3,0±2,9
0,20	85,0±0,9	78,8±1,0	-6,2±1,9	30,3±1,3	34,2±0,9	3,9±2,2
0,25	83,9±1,2	78,2±0,9	-5,7±2,1	32,7±1,5	37,7±1,2	5,0±2,7

Tableau 2-13: Angles d'avancée et de reculée de l'eau mesurés avant (θ_a , θ_r) et après (θ_a^* , θ_r^*) 4 h d'irradiation sur les réseaux simples de CAB et CABg (ds*=0,10-0,25)

Avant photo-irradiation, les valeurs de θ_a obtenues sur les réseaux de CABg synthétisés avec différentes densités de groupements cinnamate par unité cellulosique (ds*) ne varient pas significativement compte-tenu des incertitudes. Les variations des angles de reculée avec le ds* conduisent à une hystérésis de l'angle de contact ($\theta_a - \theta_r$) qui augmente légèrement avec le ds* (41,9±2,3° pour ds*=0 et 51,2±2,7° pour ds*=0,25). Ces variations ne sont pas associées à des différences de rugosité aux échelles étudiées.

Les résultats obtenus avant irradiation sur les différents types de surfaces peuvent, à ce stade, être comparés. Les valeurs des angles d'avancée mesurés sur les réseaux sont du même ordre de grandeur que celles obtenues sur les films spin-coatés ou les films de Langmuir-Blodgett. En revanche, l'angle de reculée est en moyenne 20° plus faible sur les réseaux que sur les films spin-coatés, ce qui signifie que l'hystérésis de l'angle de contact est nettement plus élevée. Celle-ci peut résulter à la fois de la rugosité de surface et des hétérogénéités chimiques. Toutefois, les rugosités de surface mesurées sur les images AFM de 10 μm x 10 μm et 1 μm x 1 μm sont du même ordre de grandeur (< 1 nm) pour les deux types de surfaces. La différence d'hystérésis d'angle de contact est donc vraisemblablement liée aux hétérogénéités chimiques de la surface des réseaux, qui résultent de la présence de l'agent réticulant (Desmodur[®]), absent dans les films spin-coatés.

Les réseaux ont ensuite été irradiés pendant 4 h. Les variations des angles d'avancée ($\theta_a^* - \theta_a$) et de reculée ($\theta_r^* - \theta_r$) engendrées par l'irradiation sont reportées en fonction du ds* sur la Figure 2-52.

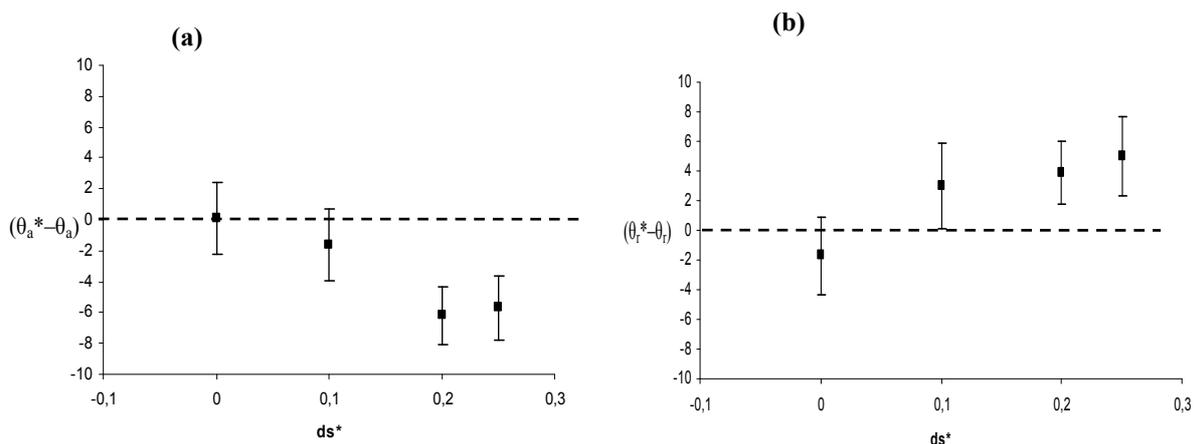


Figure 2-52 : Variations à la suite de 4h d’irradiation de l’angle d’avancée ($\theta_a^* - \theta_a$) (a) et de l’angle de reculée ($\theta_r^* - \theta_r$) (b) de l’eau mesurées sur les réseaux simples de CAB en fonction du ds^* .

Après irradiation, les angles de contact mesurés sur le réseau de CAB non modifiée conservent la même valeur ($\sim 82^\circ$), en accord avec l’absence de groupement photosensible. Sur les réseaux de CABg, l’angle d’avancée diminue de 2 à 6° en fonction de la valeur de ds^* . La variation est d’autant plus importante que le ds^* est élevé. En revanche, l’angle de reculée augmente de 3 à 6° lorsque le ds^* augmente de 0,10 à 0,25.

Du point de vue des variations de l’angle d’avancée après photo-irradiation, le comportement des réseaux simples de polymères est comparable à celui des films LB avec cependant des variations de θ_a plus significatives. Ainsi par exemple, la variation mesurée sur un réseau CABg $ds^*=0,20$ ($=-6,2 \pm 1,9^\circ$) est la même que celle obtenue sur un film « LB hydrophobe » de CABg de $ds^*=0,39$ ($\theta_a = -6,7 \pm 0,9^\circ$). Par contre, l’évolution de θ_a après photo-irradiation est différente de celle observée sur les films spin-coatés sur lesquels l’angle d’avancée ne varie pas et dans lesquels la dimérisation des groupements cinnamate a été mise en évidence. Quant aux variations de l’angle de reculée qui n’ont pu être mesurées sur les films LB, elles sont similaires sur les réseaux et les films spin-coatés, l’effet étant néanmoins plus prononcé sur les réseaux (de 2° en moyenne).

3-3 Evolution des angles de contact suivant des cycles d’irradiation UV et chauffage

Afin de confirmer que la diminution de l’angle d’avancée après photo-irradiation est liée à l’isomérisation *trans*→*cis* des groupements cinnamate, les réseaux de polymères pré-irradiés ont été chauffés dans le but d’initier l’isomérisation *cis*→*trans*. Les conditions de

chauffage ont été optimisées au cours de cette étude des réseaux et appliquées aux films spin-coatés comme cela a été précédemment indiqué. Rappelons, qu'en solution, une réversibilité partielle de 23 % a été observée après 1 h de chauffage à 55°C. Dans un premier temps, après une irradiation de 4 h, les réseaux ont donc été chauffés à cette température. Aucune variation de l'angle de contact n'a été détectée après 1 h de chauffage ; le traitement thermique a alors été prolongé sur des durées plus longues, jusqu'à 4 h sans observer de variation. Dans un second temps, la température a été augmentée à 80°C mais sans résultat concluant. Par la suite, nous avons donc chauffé les matériaux à 130°C pendant 0,5 h. Comme le montre le Tableau 2-14, à la fin du premier cycle d'irradiation/chauffage, les angles d'avancée et de reculée ont recouvré leurs valeurs initiales. Nous avons alors réalisé un second cycle d'irradiation/chauffage après lequel les variations sont semblables avec néanmoins une légère diminution de l'amplitude de variation de θ_r (Figure 2-53).

	Avant irradiation	Premier Cycle		Deuxième Cycle	
		Après irradiation	Après irradiation et chauffage	Après irradiation	Après irradiation et chauffage
θ_a (°)	$83,9 \pm 1,2$	$78,2 \pm 0,9$	$83,8 \pm 0,4$	$79,2 \pm 0,8$	$83,2 \pm 0,8$
θ_r (°)	$32,7 \pm 1,5$	$37,7 \pm 1,3$	$32,1 \pm 1,0$	$35,0 \pm 0,9$	$31,4 \pm 1,0$

Tableau 2-14 : Angle d'avancée (θ_a) et angle de reculée (θ_r) de l'eau mesurés sur le réseau de CABg ($ds^*=0,25$), avant et après 4 h d'irradiation, et après 4 h irradiation suivi de 0.5 h de chauffage à 130 °C, pour deux cycles.

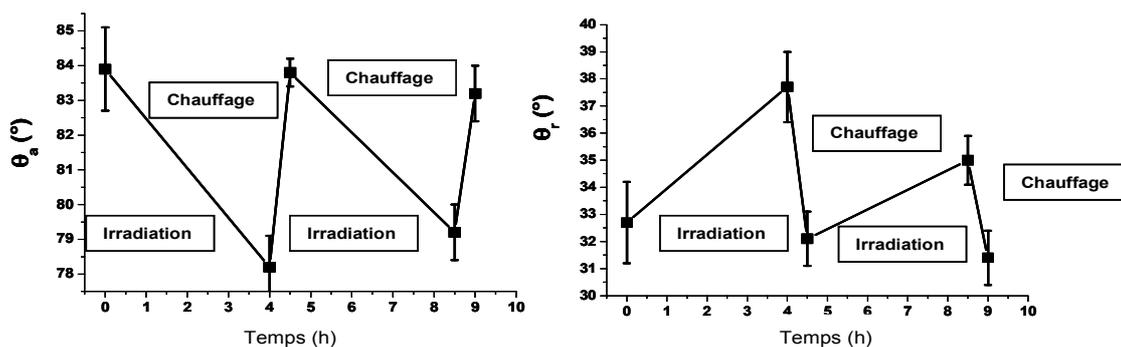


Figure 2-53 : Angles d'avancée (θ_a) et de reculée (θ_r) de l'eau mesurés sur le réseau simple de CABg ($ds^*=0,25$), avant et après 4 h d'irradiation, et après 4 h irradiation suivi de 0,5 h de chauffage à 130 °C, pour deux cycles.

Contrairement à ce que nous avons observé sur les films spin-coatés, le traitement thermique des réseaux induit une isomérisation *cis*→*trans* des groupements cinnamate et donc la réversibilité de l'isomérisation. Ces résultats sont cohérents avec les travaux de Hocking

[16] sur les conditions d'isomérisation *cis*→*trans* activée thermiquement en solution. Il faut noter également que la température de chauffage qui permet la réversibilité est supérieure à la T_g des réseaux. La mobilité des chaînes est donc facilitée. Cependant, il est possible qu'une réorganisation partielle des groupements photosensibles se produise en surface. Toutefois, la réversibilité des valeurs d'angles de contact au cours de deux cycles confirme que la réaction de dimérisation est négligeable dans le cas des réseaux. Alors que la réversibilité des propriétés de mouillage a été constatée sur plusieurs cycles pour des surfaces composées de groupements azobenzène [67,62] à notre connaissance, elle n'a jamais été observée pour des surfaces contenant des groupements cinnamate.

4 Mesures d'angles de contact du diiodométhane

De la même manière que pour les autres types de surfaces, nous avons étudié les propriétés de mouillage du diiodométhane sur les réseaux de CABg. Les valeurs des angles mesurés avant (θ_a , θ_r) et après 4 h d'irradiation (θ_a^* , θ_r^*) sur les réseaux de CAB et de CABg ($ds^*=0,20$ et $0,25$) sont reportées dans le Tableau 2-15.

ds^*	θ_a (°)	θ_a^* (°)	$\theta_a^* - \theta_a$ (°)	θ_r (°)	θ_r^* (°)	$\theta_r^* - \theta_r$ (°)
0	37,5±1,2	37,8±1,1	0,3±2,3	19,7±1,3	18,6±1,4	-1,1±2,7
0,20	45,9±0,7	46,5±1,0	0,6±1,7	20,7±1,4	27,3±0,9	6,6±2,3
0,25	47,3±1,1	47,6±0,9	0,3±1,9	23,3±0,7	28,0±1,7	4,7±2,4

Tableau 2-15: Angles d'avancée (a) et de reculée (b) du diiodométhane mesurés avant et après 4 h d'irradiation, sur les réseaux simples de CABg en fonction de ds^* .

Avant photo-irradiation, l'angle d'avancée augmente avec le taux de greffage de groupements cinnamate, tandis que les variations mesurées avec l'eau ne sont pas significatives. De la même manière que pour l'eau, l'hystérésis ($\theta_a - \theta_r$) augmente légèrement avec le ds^* ($17,8\pm 2,5^\circ$ pour $ds^*=0$ et $24,0\pm 1,8^\circ$ pour $ds^*=0,25$). Comme pour l'eau, l'hystérésis de l'angle de contact du diiodométhane mesurée sur les réseaux est supérieure à celle obtenue sur les films spin-coatés, d'environ 5° pour tous les ds^* .

L'évolution des variations des angles de contact après irradiation ($\theta_a^* - \theta_a$ et $\theta_r^* - \theta_r$) en fonction des valeurs de ds^* est représentée sur la Figure 2-54.

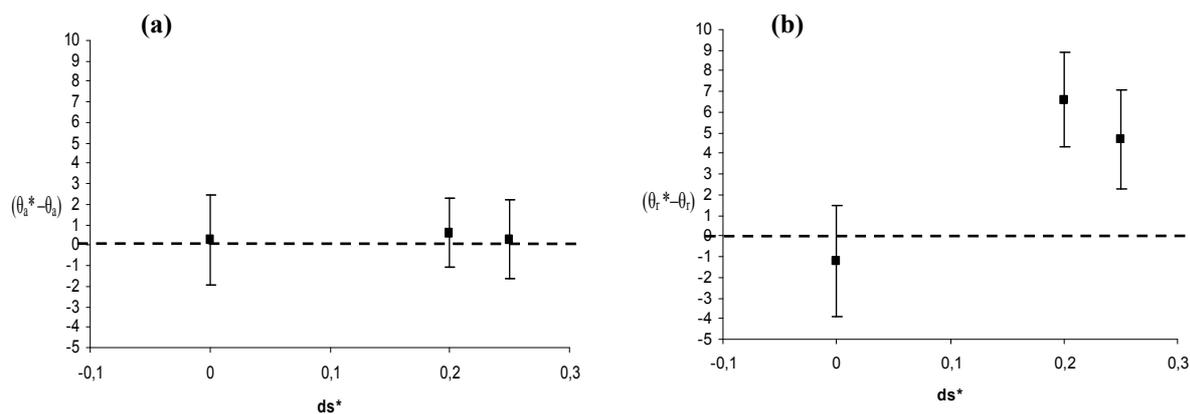


Figure 2-54: Variations (a) de l'angle d'avancée ($\theta_a^* - \theta_a$) et (b) de l'angle de reculée ($\theta_r^* - \theta_r$) du diiodométhane engendrées par 4h d'irradiation, mesurées sur les réseaux simples de CAB en fonction de ds^* .

Après photo-irradiation, l'angle d'avancée ne varie pas quel que soit le ds^* . Compte-tenu des variations obtenues avec l'eau lors de la photo-irradiation et de leur réversibilité au cours du chauffage, on peut penser que le processus photochimique prépondérant à la surface des réseaux est l'isomérisation des groupements cinnamate. Les variations de θ_a sont, pour les deux liquides, semblables à celles mesurées sur les films LB pour lesquels l'isomérisation semble être aussi le processus privilégié. Ainsi, l'absence de variation de l'angle d'avancée du diiodométhane sur ces surfaces tend à confirmer une interaction entre le liquide et la double liaison des groupements cinnamate.

En ce qui concerne l'angle de reculée, aucune variation après irradiation n'est observée pour le réseau de CAB non modifié. En revanche, θ_r augmente de 6° lorsque les réseaux sont synthétisés avec de la CABg de la même manière que sur les films LB.

Par la suite, nous avons vérifié que la variation de l'angle de reculée après photo-irradiation est bien liée à l'isomérisation des groupements cinnamate. Ainsi, la Figure 2-55 présente les valeurs des angles de reculée mesurés avant, après 4 h d'irradiation, et après 4 h d'irradiation suivies de 0,5 h de chauffage à 130°C .

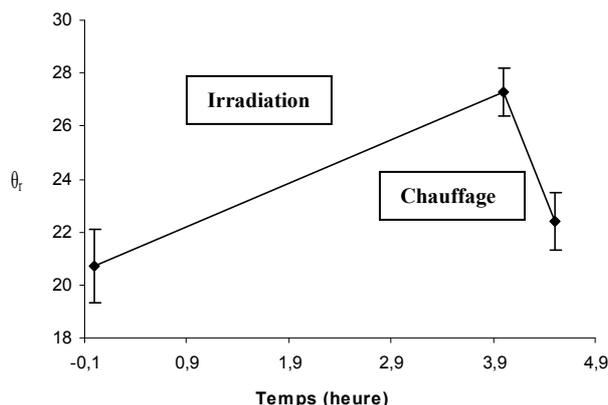


Figure 2-55 : Angles de reculée du diiodométhane mesurés sur le réseau de CABg ($ds^*=0,20$) avant, après 4 h d'irradiation puis après 0,5 h de chauffage à 130°C (cycle d'irradiation/chauffage).

De la même manière que pour l'eau, l'angle de reculée du diiodométhane recouvre sa valeur initiale, compte-tenu des incertitudes. L'isomérisation est donc bien le processus prépondérant en surface des réseaux.

5 Condition de mise en mouvement de l'eau sur les réseaux

La condition de mise en mouvement d'une goutte de liquide sur une surface photo-isomérisable, énoncée dans le chapitre I (§ II-B-3), s'exprime sous la forme:

$$\Delta\theta_s > \Delta\theta_h^{\text{trans}}$$

où $\Delta\theta_s = \theta_{a \text{ trans}} - \theta_{a \text{ cis}} = \theta_a - \theta_a^*$ est la diminution de l'angle d'avancée après photo-irradiation et $\Delta\theta_h^{\text{trans}} = \theta_{a \text{ trans}} - \theta_{r \text{ trans}}$, l'hystérésis de l'angle de contact dans l'état initial.

Précisons que $\theta_{a \text{ cis}}$ correspond à l'angle d'avancée mesuré après photo-irradiation UV, les deux isomères étant en réalité présents (état photo-stationnaire).

La possibilité de mise en mouvement des gouttes d'eau sur les réseaux de CABg synthétisés avec différents ds^* a été ainsi testée en calculant les valeurs de $\Delta\theta_s$ et $\Delta\theta_h^{\text{trans}}$ à partir des mesures d'angles de contact de l'eau sur les matériaux (Figure 2-56).

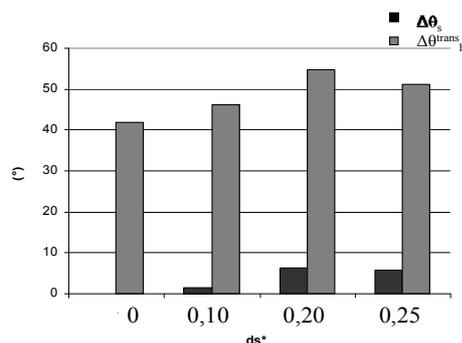


Figure 2-56: $\Delta\theta_s = \theta_{a\ trans} - \theta_{a\ cis}$ et $\Delta\theta_h^{trans} = \theta_{a\ trans} - \theta_{r\ trans}$ de l'eau mesurés sur les différents réseaux simples.

Compte-tenu de la faible variation d'angle d'avancée θ_a après photo-irradiation et de l'importante hystérésis mesurée sur les surfaces des réseaux, la condition de mise en mouvement de l'eau n'est pas satisfaite. Ce même comportement a été mis en évidence dans la littérature sur des surfaces fonctionnalisées par des groupements azobenzène [67,62]. Oh et coll. [62] ont ainsi obtenu $\Delta\theta_s = 8^\circ$ et $\Delta\theta_h^{trans} = 54^\circ$ sur des surfaces de calix[4]resorcinarenes portant quatre groupements azobenzène, soit des valeurs très proches de celles mesurées sur les surfaces de CABg $ds^*=0,39$ (§ II-4-2). Des valeurs de $\Delta\theta_s = 12,4^\circ$ et $\Delta\theta_h^{trans} = 25,3^\circ$, qui ne satisfont pas non plus la condition de mise en mouvement mais dont l'écart est néanmoins plus faible, ont été mesurées par Yang et coll. [67] sur des surfaces de silicium fonctionnalisées par des groupements azobenzène portant un groupement pentane. Les liquides dont les gouttes ont pu être déplacées sur les surfaces de groupements azobenzène étudiées dans la littérature ont des tensions superficielles plus faibles que celle de l'eau. En particulier, Yang et coll. [67] ont montré que le diiodométhane vérifie la condition de mise en mouvement ($\Delta\theta_s - \Delta\theta_h = 1,6^\circ$). Néanmoins, ce liquide s'est avéré avoir un comportement particulier sur l'ensemble des surfaces de CAB modifiée par des groupements cinnamate, ce qui ne nous a pas permis d'étudier la possibilité de mise en mouvement des gouttes de ce liquide.

6 Conclusion

Les groupements cinnamate subissent des processus photochimiques différents selon le type de surfaces étudié. Bien que l'isomérisation *trans*→*cis* soit favorisée pour les surfaces de films de Langmuir-Blodgett, l'isomérisation *cis*→*trans* ne peut être réalisée en raison de l'impossibilité de chauffer les films sans les désorganiser. L'isomérisation *trans*→*cis* est aussi

prépondérante à la surface des réseaux simples de CABg comme le montre la réversibilité des variations d'angles de contact au cours de cycles alternant irradiation UV et chauffage. En revanche, la réaction de dimérisation a été mise en évidence pour les films de CABg spin-coatés (Tableau 2-16).

Surfaces	Processus photochimique prépondérant	Variation (eau)		Variation (diiodométhane)	
		$\theta_a^* - \theta_a$	$\theta_r^* - \theta_r$	$\theta_a^* - \theta_a$	$\theta_r^* - \theta_r$
Langmuir-Blodgett (« LB hydrophobe ») ($ds^*=0,39$)	Isomérisation	$-6,7 \pm 0,9$	-----	$0,7 \pm 1,9$	$5,4 \pm 2,8$
Spin-coating ($ds^*=0,39$)	Dimérisation	$1,1 \pm 1,9$	$3,0 \pm 0,8$	$0,3 \pm 2,6$	$7,0 \pm 2,2$
Réseaux ($ds^*=0,2$)	Isomérisation	$-6,2 \pm 1,9$	$5,0 \pm 2,7$	$0,6 \pm 1,7$	$6,6 \pm 2,3$

Tableau 2-16 : Récapitulatif des différentes surfaces étudiées.

Au vu des caractérisations effectuées, les surfaces élaborées par spin-coating de composés contenant des groupements cinnamate ne permettent pas d'obtenir des supports à propriétés de mouillage photo-modulables. En revanche, les modifications des angles de contact mesurées sur la surface des réseaux de polymère après leur irradiation en font des candidats potentiels pour l'élaboration de surfaces à mouillabilité modulable par irradiation et par traitement thermique. Cette différence entre ces deux types de surfaces est probablement liée à leur composition chimique. Dans le cas des dépôts spin-coatés, la probabilité que des groupements cinnamate soient suffisamment proches pour dimériser sous irradiation est plus importante que dans les réseaux dans lesquels ils sont dilués via l'introduction d'un réticulant exogène. Ainsi, la réticulation du polymère ne fait pas obstacle à l'isomérisation des groupements photosensibles de surface et a l'avantage d'offrir des matériaux stables thermiquement jusque 260°C ce qui est indispensable pour permettre la réversibilité de l'isomérisation des groupements cinnamate. De plus, à notre connaissance, aucune étude ne fait état des réseaux de polymères pour la préparation de surfaces photo-contrôlables. Les réseaux offrent donc une nouvelle voie d'élaboration pour la conception de surfaces photosensibles à mouillabilité modulable.

B Réseaux interpénétrés de polymères (RIP)

Au vu des résultats précédents, nous avons souhaité modifier la composition chimique des surfaces de réseaux polymères en introduisant des groupements fluorés qui devraient ainsi augmenter le caractère hydrophobe des surfaces. En effet, les polymères fluorés sont connus pour leur faible tension de surface et leur stabilité thermique. Ainsi, les réseaux de CAB ou CABg ont été associés à un réseau de polyacrylate fluoré, noté AcRf6, au sein d'une architecture de réseaux interpénétrés de polymères (RIP). D'une part, cette association permet d'examiner l'influence de l'environnement des groupements cinnamate sur leur capacité à s'isomériser lors d'une irradiation UV et donc à moduler les propriétés de mouillage des surfaces. En effet, l'isomérisation *trans*→*cis* des groupements photosensibles implique un changement de géométrie qui peut être entravé si la densité de groupements est trop élevée. D'autre part, le contrôle initial du mouillage peut également être réalisé par changement de la composition massique des réseaux interpénétrés.

1 Définition

Les réseaux interpénétrés de polymères (RIP) sont définis comme une combinaison de deux (ou plusieurs) réseaux indépendants de polymères, synthétisés l'un en présence de l'autre [73]. Les enchevêtrements physiques entre les polymères réticulés forcent ainsi leur miscibilité alors qu'un mélange classique de polymères conduit généralement à une séparation de phases macroscopique. Le matériau résultant présente alors une stabilité dimensionnelle dans le temps. Le but de ce type d'association de polymères est, en général, d'obtenir des matériaux présentant une combinaison des propriétés de chacun des polymères associés. Dans une architecture semi-RIP, l'un des polymères est linéaire et est enchevêtré dans le réseau de l'autre polymère.

Le premier exemple d'architecture RIP a été décrite au début du XX^{ième} siècle lorsque Aylsworth fit réagir du caoutchouc naturel avec du soufre dans une résine constituée de phénol et de formaldéhyde [74]. A cette époque, l'architecture n'était pas encore identifiée, car il a fallu attendre 1960 pour que le terme de « réseau interpénétré » apparaisse [75].

2 Mode de synthèse

Il existe différents modes de synthèse pour élaborer des RIP : la méthode séquentielle et la méthode *in situ* [73,76].

2-1 Synthèse séquentielle

La synthèse séquentielle (Figure 2-57) consiste à élaborer un premier réseau. Celui-ci est ensuite gonflé par les précurseurs du second réseau dont la synthèse est déclenchée ensuite au sein du premier réseau.

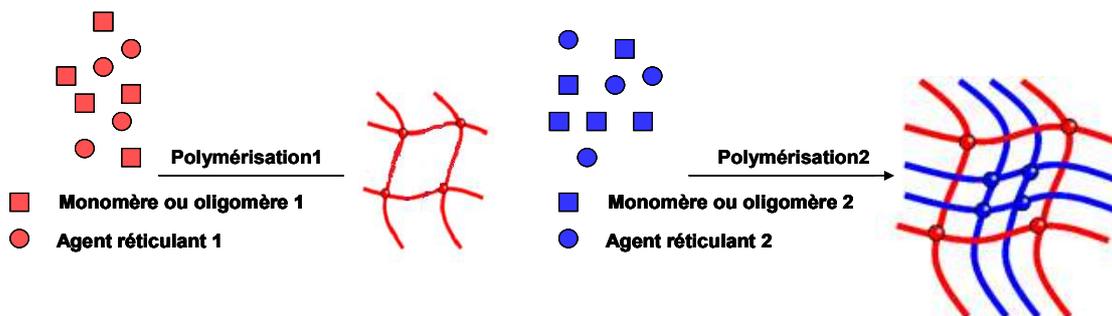


Figure 2-57 : Schéma de synthèse des RIP par méthode séquentielle

Les propriétés de gonflement du premier réseau par les précurseurs du second imposent généralement le domaine de compositions chimiques et la morphologie finale des RIP ainsi élaborés.

2-2 Synthèse *in situ*

La synthèse *in situ* (Figure 2-58) consiste à mélanger les précurseurs des deux réseaux et à déclencher, simultanément ou non, les réactions de polymérisation/réticulation conduisant à leur formation.

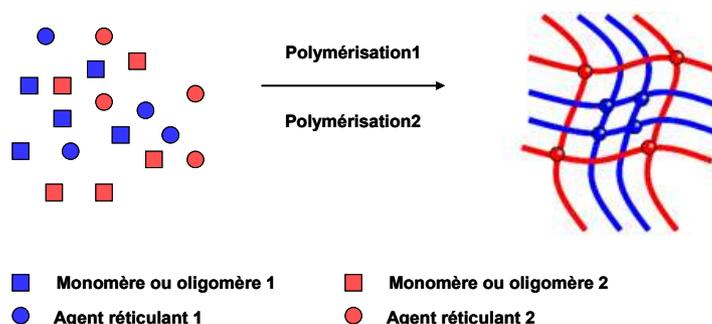


Figure 2-58: Schéma de synthèse de RIP par la méthode *in situ*

Les mécanismes de formation des deux réseaux doivent, sauf cas particulier [77], être différents pour éviter d'obtenir un co-réseau, c'est-à-dire la création de liaisons covalentes entre les deux réseaux de polymères.

Lorsque les réseaux sont préparés l'un après l'autre, la synthèse des RIP est qualifiée de *in situ* séquentielle. Dans le cas où la formation des réseaux a lieu en même temps, selon des réactions de réticulation de natures différentes, la synthèse des RIP est appelée *in situ* simultanée. La morphologie finale du matériau peut-être influencée par l'ordre suivant lequel les réseaux sont synthétisés dans le RIP [5,6,7].

2-3 Synthèse des réseaux interpénétrés de polymère

Préalablement à la synthèse des RIP à base de dérivés cellulosiques, le réseau simple fluoré a été synthétisé et caractérisé. Par contre, les réseaux cellulosiques inclus dans ces RIP correspondent aux réseaux CAB précédemment étudiés (cf. § 2-1).

2-3-1 Synthèse du réseau simple d'acrylate fluoré

Le monomère acrylate fluoré, noté AcRf6, bien qu'il soit commercialisé, a été synthétisé. Sa synthèse est réalisée par une réaction d'estérification entre le chlorure d'acryloyle et l'alcool fluoré 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridécafluorooctan-1-ol (Figure 2-59) selon un protocole préalablement établi [5].

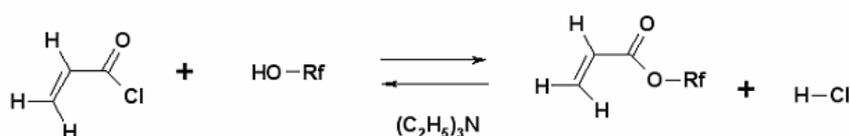


Figure 2-59 : Schéma de synthèse du monomère d'acrylate fluoré, Rf= -(CH₂)₂-(CF₂)₅-CF₃.

Le réseau acrylate fluoré a été synthétisé par voie radicalaire [6]. Le monomère AcRf6 est copolymérisé avec l'oligomère α,ω -diméthacrylate de poly(éthylène glycol) (PEGDM), de masse 330 g/mol, utilisé comme réticulant ([PEGDM]/[AcRf6]=0,046). L'amorceur radicalaire est l'azobis-(2-méthyl-propionitrile) (AIBN) introduit à hauteur de 4 % en masse par rapport à la masse en acrylate fluoré.

La synthèse est réalisée sous atmosphère d'argon et en présence de quelques gouttes de chloroforme pour homogénéiser le système. Le mélange réactionnel est coulé dans un moule

composé de deux lames de verre préalablement nettoyées. Les moules sont ensuite placés dans un four pendant 3 h à 50°C puis les réseaux sont post-cuits 7 h à 80°C. Les matériaux obtenus après démoulage sont transparents et souples.

2-3-2 Synthèse des RIP de CAB/AcRf6 et CABg/AcRf6

Compte tenu des difficultés rencontrées pour solubiliser la CAB lors de la synthèse des RIP CAB/AcRf6 et CABg/AcRf6, nous nous sommes limités à l'étude de RIP contenant 50 % en masse de chaque polymère. Ces RIP ont été synthétisés à partir des CABg de différents degrés de substitution, $ds^*=0,13$, $0,16$ et $0,25$.

Les RIP CAB/AcRf6 et CABg/AcRf6 ($ds^*=0,13$, $0,16$ et $0,25$) de composition massique 50/50 sont réalisés suivant une synthèse in situ. La réticulation de la CAB ou CABg est réalisée par polycondensation entre les fonctions hydroxyle et isocyanate du Desmodur[®] (le rapport $[NCO]/[OH]$ varie en fonction du ds^* , de $0,11$ pour $ds^*=0,13$ à $0,18$ % pour $ds^*=0,25$), catalysée par le DBTDL, comme décrit précédemment. Le réseau AcRf6 est synthétisé à partir de l'acrylate fluoré et du PEGDM amorcé par l'AIBN, introduit à hauteur de 4 % en masse par rapport à l'acrylate fluoré. Les précurseurs des deux réseaux (1 g de CAB, 1g de composé fluoré et les réticulants) sont dissous dans 6 mL de chloroforme pour le RIP CAB/AcRf6 et 3 mL pour le RIP CABg/AcRf6 du fait des différences de solubilité des deux dérivés cellulosiques dans ce solvant. Le mélange réactionnel est placé sous atmosphère d'argon et sous agitation mécanique pendant 1 h. Il est ensuite coulé dans un moule de verre. Les moules sont placés à 50°C pendant 3 h puis 7 h à 80°C (Partie Expérimentale § III-A-6).

Dans un premier temps, la qualité de réticulation des différents réseaux a été vérifiée, puis les matériaux ont été caractérisés par DMTA.

2-4 Caractérisations des RIP

2-4-1 Détermination des taux de fractions solubles

La qualité de la réticulation des deux réseaux associés dans les RIP CAB/AcRf6 et CABg/AcRf6 a été déterminée par mesure des fractions solubles dans le chloroforme avec un soxhlet pendant 48 h. Les valeurs obtenues sont reportées dans le Tableau 2-17.

RIP (50/50)	Fractions solubles (%)
CAB/AcRf6	9±1
CABg /AcRf6 (ds*=0,13)	5±1
CABg /AcRf6 (ds*=0,16)	8±1
CABg /AcRf6 (ds*=0,25)	10±1

Tableau 2-17: Fractions solubles extraites des différents RIP CAB/AcRf6 et CABg/AcRf6 (ds*=0,13, 0,16 et 0,25) synthétisés. Solvant d'extraction le chloroforme.

L'ensemble des RIP a un taux de fraction soluble inférieur à 10 %. L'analyse RMN ¹H de ces fractions solubles un peu élevées montre qu'elles contiennent principalement des composés fluorés (monomère et polymère), du polymère cellulosique et un peu de Desmodur®. La légère augmentation des fractions solubles des RIP CABg/AcRf6 avec ds* peut être due à l'augmentation de la quantité de Desmodur® extraite du fait de la diminution du nombre de sites réactifs sur la CABg lorsque le ds* augmente. Les valeurs obtenues seront également discutées dans le § 2-5.

2-4-2 Analyse thermomécanique dynamique (DMTA)

Les RIP CAB/AcRf6 et CABg/AcRf6 synthétisés à partir de CABg de différents ds* ont été caractérisés par DMTA. Rappelons que les modules de conservation et tan δ des réseaux simples de CABg sont indépendants du ds* (cf. § A-2-3). Nous ne présenterons que les courbes obtenues pour le ds*=0,25, l'ensemble des résultats étant reportés en Annexe I-2. Les courbes de tan δ en fonction de la température mesurées pour les RIP CAB/AcRf6 et CABg/AcRf6 sont présentées respectivement Figure 2-60-a et b. Les courbes des réseaux simples correspondants sont également représentées pour comparaison. Les valeurs des T_α ainsi que les modules de conservation mesurés à 25°C sont reportées dans le Tableau 2-18.

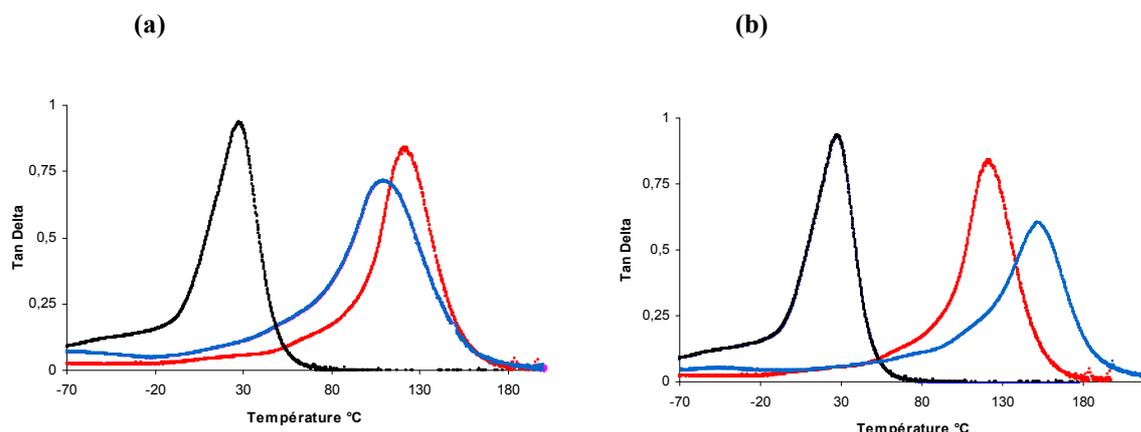


Figure 2-60 : tan δ en fonction de la température pour les RIP (a) CAB/AcRf6 50/50 (bleu) et (b) CABg/AcRf6 50/50 (bleu) $ds^*=0,25$; les courbes correspondant aux réseaux simples sont également représentées : (a) CAB (noir) et AcRf6 (rouge) et (b) CAB $ds^*=0,25$ (noir) et AcRf6 (rouge).

	CAB $ds^*=0$		CABg $ds^*=0,25$		AcRf6
	RS	RIP	RS	RIP	RS
T_{α} (°C)	121	108	126	150	30
Module (MPa) $T=25^{\circ}\text{C}$	2100	1500	2200	1700	20

Tableau 2-18: Température de relaxation mécanique et module de conservation à 25°C des réseaux simples de CAB, CABg ($ds^*=0,25$) et poly(AcRf6) et des RIP (50/50) correspondants.

Les réseaux de dérivés cellullosiques et polyacrylate fluoré présentent des températures de relaxation mécaniques très distinctes (plus de 90°C d'écart). Une seule T_{α} est observée pour l'ensemble des RIP (50/50). Ainsi, les T_{α} du RIP CAB/AcRf6 et du RIP CABg/AcRf6 sont détectées respectivement à 108 et 150°C.

Pour les RIP élaborés avec le polymère de CAB non modifié, la T_{α} mesurée est comprise entre celles des deux réseaux simples correspondants, ce qui est caractéristique d'une bonne interpénétration des deux réseaux. En revanche, la température de relaxation mécanique du RIP CABg/AcRf6 est nettement supérieure à celles des deux réseaux simples de CABg et AcRf6. Ces résultats sont confirmés par les valeurs des T_g des différents RIP ($ds^*=0-0,25$) mesurées par DSC (Annexe I-2). Ces RIP présentent des T_g à 109°C ($ds^*=0$) et 149°C ($ds^*=0,25$). Cet effet inattendu observé sur tous les RIP contenant du polymère cellullosique modifié avec des groupements cinnamate ($ds^*=0,13$ à 0,25) ne peut être lié qu'à la présence de ces groupements. Nous avons essayé d'expliquer ce résultat en effectuant différents tests présentés dans la partie suivante.

2-5 Détermination de la réaction secondaire intervenant dans les RIP CABg/AcRf6

Une température de relaxation mécanique supérieure à celle des deux réseaux simples peut être expliquée par un phénomène de sur-réticulation ou de formation de co-réseau. Dans un premier temps, afin d'évaluer les densités de réticulation des RIP CAB/AcRf6 et CABg/AcRf6, leur taux de gonflement a été mesuré. Pour cela, les matériaux sont immergés pendant 24 h dans du chloroforme à température ambiante. Une valeur de 630 % en masse est obtenue pour le RIP synthétisé avec le polymère de CAB non modifiée alors que le RIP CABg/AcRf6 gonfle de 320 % en masse, et cela indépendamment du degré de substitution (ds^*). Le RIP CAB/AcRf6 gonflant plus que les RIP CABg/AcRf6, ces derniers présentent une densité de réticulation plus élevée. Ce résultat est en accord avec les valeurs de T_α des RIP CABg/AcRf6 qui sont plus élevées (150°C) que celle du RIP CAB/AcRf6 (108°C). Le décalage de la température de relaxation mécanique doit donc provenir d'une sur-réticulation liée aux groupements cinnamate.

La première hypothèse porte donc naturellement sur la possibilité d'une dimérisation des groupements cinnamate lors de l'élaboration des RIP. Toutefois, en l'absence d'irradiation ou de chauffage, la dimérisation devrait être en principe limitée. De plus, nous avons montré précédemment que cette réaction est négligeable dans les réseaux simples de CABg. Dans les RIP contenant 50 % en masse de polyacrylate fluoré, la probabilité d'une dimérisation des groupements cinnamate est par conséquent encore plus faible puis qu'ils s'y trouvent moins concentrés.

Nous avons ensuite envisagé que la dimérisation puisse être amorcée par l'AIBN, l'amorceur radicalaire de la polymérisation des réseaux d'AcRf6. Pour vérifier cette hypothèse, le polymère linéaire CABg ($ds^*=0,25$) a été placé sous argon, à 70°C, pendant 7 h, avec 10 % en masse d'AIBN, en solution dans le THF et en l'absence de Desmodur[®]. Afin de réaliser des expériences témoin, d'une part, la même expérience a été réalisée avec le polymère CAB non modifié. D'autre part, la première expérience décrite a été réalisée de la même manière, mais sans introduire d'AIBN.

Après 7 h à 70°C, le THF a été évaporé. Les produits ont été séchés une nuit sous vide à 70°C, puis caractérisés par mesure des fractions solubles et spectroscopie infrarouge. Le produit issu du mélange de CAB non modifiée et d'AIBN est totalement soluble dans le chloroforme. Ce polymère n'est donc pas réticulé en présence d'AIBN. La CABg est chauffée dans le THF en l'absence d'AIBN est également totalement soluble, ceci prouve qu'aucune

dimérisation des groupements cinnamate n'a lieu au cours du chauffage en absence d'AIBN. En revanche, la fraction soluble du produit issu du mélange de CABg et d'AIBN est de 12 %, c'est-à-dire que 88 % de polymère est réticulé. Ces résultats montrent que l'AIBN permet l'amorçage de la réaction de dimérisation. De plus, ces résultats ont été confirmés par l'analyse par spectroscopie infrarouge en mode ATR des différents produits (Figure 2-61).

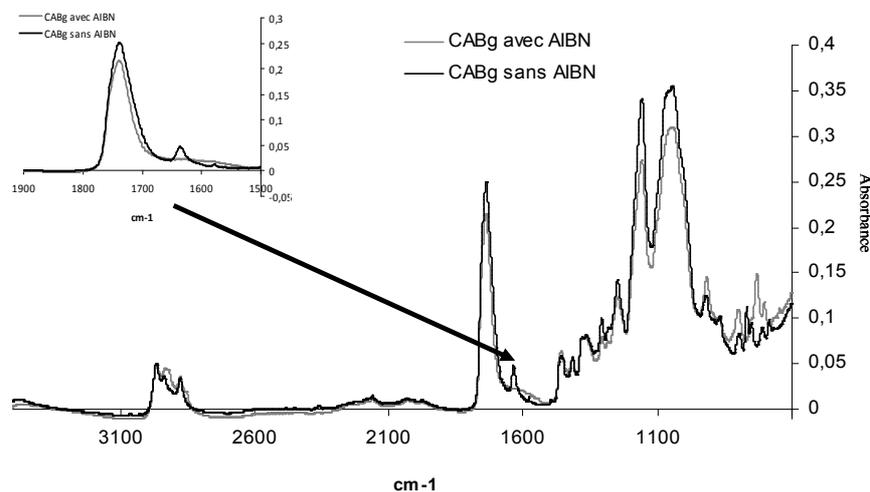


Figure 2-61 : Spectres infrarouges des produits issus du chauffage dans le THF pendant 7 h de CABg avec (gris) et sans AIBN (noir).

En l'absence d'AIBN, les bandes $\nu(\text{C}=\text{O})$ et $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{cinnamate}}$ respectivement à 1725 et 1637 cm^{-1} sont détectées, confirmant la présence des groupements cinnamate qui n'ont pas été altérés par le chauffage. En revanche, en présence d'AIBN, la bande $\nu(\text{C}=\text{C})$ caractéristique des groupements cinnamate n'est pas détectée. Ces résultats confirment que l'amorceur radicalaire permet d'amorcer la dimérisation des groupements cinnamate.

Afin de s'assurer que seule la dimérisation des groupements cinnamate est à l'origine de l'augmentation de la T_{α} des RIP CABg/AcRf6, nous avons élaboré différents semi-RIP de CAB/AcRf6 et de CABg/AcRf6 dans lesquels l'un des polymères reste linéaire. Ces semi-RIP ont été synthétisés suivant le même protocole que les RIP, seul un des réticulants n'est pas introduit dans le milieu réactionnel (Partie Expérimentale III-A-7).

Dans un premier temps, des semi-RIP ont été préparés en l'absence de PEGDM, c'est-à-dire du réticulant de l'AcRf6. La fraction soluble attendue est de 50 % puisque le polyacrylate fluoré devrait être linéaire et donc devrait pouvoir être extrait du matériau. La valeur obtenue est de 48 % pour le semi-RIP formé avec la CAB non modifiée. En revanche, la fraction soluble est seulement de 7 % pour le semi-RIP similaire synthétisé avec la CABg.

Ce résultat indique qu'en plus de la dimérisation des groupements cinnamate dans le réseau de CABg, une partie des monomères AcRf6 réagit avec les groupements cinnamate. Une réaction secondaire entre la double liaison des groupements cinnamate et les fonctions acrylate du monomère d'AcRf6 a donc lieu et le polyAcRf6 est greffé au réseau CABg. De plus, Rzaev et *coll.* [78] ont montré qu'une réaction avait lieu entre la double liaison des groupements cinnamate et la fonction vinyle du styrène. Ce résultat indique la formation, non pas de RIP et semi-RIP comme attendu, mais celle de co-réseaux entre la CABg et l'AcRf6. Néanmoins, la température de relaxation mécanique T_α d'un co-réseau est généralement comprise entre celles des deux réseaux simples correspondants, ce qui n'est pas le cas dans notre étude. Ainsi, l'amorceur AIBN permet le greffage du polyacrylate fluoré sur le réseau CABg, mais aussi la dimérisation des groupements cinnamate conduisant à une densité de réticulation plus importante de ces réseaux.

Pour confirmer ces résultats, des semi-RIP dans lesquels, cette fois, le dérivé cellulosique linéaire est immobilisé dans un réseau d'AcRf6, ont été préparés. Pour cela, le réticulant Desmodur[®] et le catalyseur DBTDL des polymères CAB et CABg ne sont pas introduits dans le milieu réactionnel. La fraction soluble contenue dans le semi-RIP réalisé avec la CAB non modifiée est de 67 % au lieu de 50 % attendu. Cette valeur, un peu élevée, montre néanmoins que la CAB linéaire peut être extraite quantitativement du semi-RIP. En revanche, la fraction soluble contenue dans le semi-RIP élaboré avec le dérivé cellulosique modifié par des groupements cinnamate n'est que de 21 %. Les réactions mises en évidence au paragraphe précédent se sont donc bien produites et, dans ce cas, la CABg est greffée sur le réseau fluoré ou est réticulée via les groupements cinnamate.

En outre, les réactions mises en évidence lors de la synthèse des RIP peuvent également expliquer les valeurs des fractions solubles des RIP CAB/AcRf6 et CABg/AcRf6 ($ds^*=0,13$) respectivement de 9 et 5 % (cf. § 2-4-1). La différence de fraction soluble entre ces deux RIP peut s'expliquer par l'existence des réactions secondaires entre les groupements cinnamate et les acrylates, ces derniers étant greffés, les fractions solubles diminuent.

Les résultats obtenus montrent que nous n'avons pas synthétisé de RIP à partir des mélanges CABg/AcRf6. En effet, par définition, un RIP est la juxtaposition de deux réseaux indépendants [73] or dans ce cas, les deux polymères sont, au final, greffés. Les matériaux correspondent donc plutôt à des réseaux de copolymères (ou co-réseaux). Par souci de clarté, l'appellation RIP pour ces réseaux sera néanmoins conservée par la suite.

2-6 Mesures dynamiques d'angle de contact

Nous avons étudié les propriétés de mouillage de l'eau sur les RIP CAB/AcRf6 et CABg/AcRf6 (50/50). Compte-tenu des faibles variations d'angle de contact mises en évidence sur les réseaux simples de CABg lors de la photo-irradiation, seul le RIP élaboré avec la CAB de plus haut ds^* ($ds^*=0,25$) a été étudié.

Les angles d'avancée et de reculée mesurés avant irradiation sur les RIP CAB/AcRf6 et CABg/AcRf6 sont semblables : $\theta_{a,RIP} = 97,6 \pm 2,0^\circ$ et $\theta_{r,RIP} = 50,7 \pm 1,6^\circ$. D'après l'angle d'avancée mesuré sur le réseau simple d'AcRf6 ($\theta_{a,AcRf6} = 119,7 \pm 0,6^\circ$), et sur les réseaux simples de CAB ($\theta_{a,CAB} = 81,7 \pm 1,2^\circ$) et CABg $ds^*=0,25$ ($\theta_{a,CABg} = 83,9 \pm 1,2^\circ$), il apparaît que les deux polymères sont présents à la surface des RIP.

Après irradiation, les angles d'avancée et de reculée du RIP CABg/AcRf6 ne varient pas ce qui pourrait être lié à une trop faible densité de groupements cinnamate en surface. Afin de valider cette hypothèse, nous avons évalué la proportion des deux polymères présents à la surface des échantillons en utilisant la loi de Cassie-Baxter (cf. chapitre I) :

$$\cos \theta_{a,RIP} = x \cos \theta_{a,CAB} + (1-x) \cos \theta_{a,AcRf6}$$

où x est la fraction surfacique occupée par le composé de CAB ou CABg, $\theta_{a,CAB}$ et $\theta_{a,AcRf6}$ les angles d'avancée mesurés respectivement pour le réseau simple de CAB ou CABg et le réseau simple d'AcRf6.

Les valeurs de x obtenues ainsi sont respectivement de 57 et 60 % pour les RIP CAB/AcRf6 et CABg/AcRf6 et sont voisines des fractions molaires des polymères cellulosiques correspondantes 55 % et 52 %.

Si on considère la fraction surfacique de CABg à la surface du matériau estimée par la loi de Cassie-Baxter, le RIP CABg/AcRf6 synthétisé à partir du polymère de CABg $ds^*=0,25$ peut être comparé à un réseau simple de $ds^*=0,15$ pour lequel une variation de θ_a de $6,2 \pm 1,9^\circ$ a été détectée après photo-irradiation. Ce n'est donc pas la densité de groupements cinnamate qui limite les variations d'angle de contact. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer l'absence de variation de θ_a après photo-irradiation :

- l'isomérisation des groupements cinnamate est entravée par la présence des chaînons fluorés rigides en surface.
- d'après les observations réalisées en masse, les cinnamate en surface ont pu dimériser ou réagir avec des acrylates lors de la synthèse, sous l'action de l'AIBN.

3 Conclusion

L'élaboration de réseaux interpénétrés de polymère CABg/AcRf6 semblait être une stratégie originale pour concevoir des matériaux de surfaces photo-contrôlables avec une énergie de surface modulable. Toutefois, dans le système que nous avons choisi, les réactions secondaires inattendues lors de la synthèse des RIP n'a pas permis de mettre en exergue la potentialité de tels matériaux.

Pour la première fois, à notre connaissance, des groupements cinnamates ont été greffés sur des réseaux de polymères et leurs propriétés de mouillages étudiées. Les réseaux simples semblent être prometteurs pour la mise au point de surfaces photo-contrôlables. En effet, la synthèse de réseaux simples de polymère où la densité de groupements photosensibles peut être contrôlée offre une alternative intéressante pour la conception de dispositifs photo-modulables. La réticulation des polymères photosensibles n'empêche pas l'isomérisation *trans*→*cis* d'avoir lieu et a l'avantage d'offrir une bonne stabilité thermique du matériau.

REFERENCES

- [1] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Cellulo%C3%AFd>.
- [2] www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/A_1_351_000-C1-sav.pdf.
- [3] L. M. Minsk, J. G. Smith, W. P. van Deusen, J. F. Wright, *Journal of Applied Polymer Science*, **2**, 302 (1959).
- [4] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, In *Polymer handbook*; 4th Ed.; Wiley: New York (1999).
- [5] V. Darras, *Elaboration de réseaux interpénétrés à partir de polymères fluorés*, Thèse de Doctorat de l'Université de Paris XII (2005).
- [6] V. Darras, O. Fichet, F. Perrot, S. Boileau, D. Teyssié, *Polymer*, **48**, 687 (2007).
- [7] J. Laskar, F. Vidal, O. Fichet, C. Gauthier, D. Teyssié, *Polymer*, **45**, 15, 5047 (2004).
- [8] V. Darras, S. Péralta, S. Boileau, D. Teyssié, O. Fichet, *Polym Int*, **59**, 743 (2010).
- [9] M. Bouteau, *Propriétés de mouillage de surfaces chimiquement hétérogènes*, Thèse de Doctorat de l'Université de Cergy-Pontoise (2007).
- [10] K. Arai, H. Satoh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 387 (1992).
- [11] I. Gerus, A. Glushchenko, Y. Kurioz, Y. Reznikov, O. Tereshchenko, *Opto-Electronics Review*, **12**, 281 (2004).
- [12] M. Kamath, J. Kincaid, B.K. Mandal, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 45 (1996).
- [13] V. Shibaev, A. Bobrovsky, N. Boiko, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 729 (2003).
- [14] S. W. Lee, S. I. Kim, B. Lee, W. Choi, B. Chae, S. B. Kim, M. Ree, *Macromolecules*, **36**, 6527 (2003).
- [15] K. Ichimura, Y. Akita, H. Akiyama, K. Kudo, Y. Hayashi, *Macromolecules*, **30**, 903 (1997).
- [16] M. B. Hocking, *Can. J. Chem.*, **47**, 4567 (1969).
- [17] T. Matsuhira, H. Yamamoto, T. Okamura, N. Ueyama, *Org. Biomol. Chem.*, **6**, 1926 (2008).
- [18] Y. Ito, B. Borecka, G. Olovsson, J. Trotter, J.R. Scheffer, *Tetrahedron Letters*, **36**, 6087 (1995).
- [19] S. Pattanaargson, T. Munhapol, P. Hirunsupachot, P. Luangthongaram, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **161**, 269 (2003).
- [20] C. Ruslim, K. Ichimura, *Macromolecules*, **32**, 4254 (1999).
- [21] C. L. Feng, Y. J. Zhang, J. Jin, Y. L. Song, L. Y. Xie, G. R. Qu, L. Jiang, D. B. Zhu, *Langmuir*, **17**, 4593 (2001).
- [22] V. Dupres, *Surfaces hétérogènes contrôlées et systèmes diphasiques bidimensionnels*, Thèse de Doctorat de l'Université de Cergy-Pontoise (2001).
- [23] V. Dupres, S. Cantin, F. Benhabib, F. Perrot, P. Fontaine and M. Goldmann, *Langmuir* **16**, 10189 (2000).
- [24] C.H. Giles, V. G. Agnibotri, *Chem. Ind.* **4**, 1874 (1967).
- [25] W. Kasai, S. Kuga, J. Magoshi, and T. Kondo, *Langmuir*, **21**, 2323 (2005).

-
- [26] W. Kasai, K. Tsutsumi, M. Orita, and T. Kondo, *Colloid Polym. Sci.*, **286**, 707 (2008).
- [27] P. Basque, A. de Gunzbourg, P. Rondeau, A. M. Ritcey, *Langmuir*, **12**, 5614 (1996).
- [28] S. Hénon, J. Meunier, *Rev. Sci. Instrum.*, **62**, 936 (1991).
- [29] S. Rivière-Cantin, S. Hénon, J. Meunier, *Phys. Rev. E*, **54**, 1683 (1996).
- [30] S. Rivière-Cantin, S. Hénon, J. Meunier, D.K. Schwartz, M.-W. Tsao, C.M. Knobler, *J. Chem. Phys.*, **101**, 10045 (1994).
- [31] Q. Du, R. Superfine, E. Freysz, and Y.R. Shen, *Phys. Rev. Letters*, **70**, **15**, 2313 (1993).
- [32] K. B. Eisenthal, *Chem. Rev.*, **96**, 1343 (1996).
- [33] C. Ohe, H. Kamijo, M. Arai, M. Adachi, H. Miyazawa, K. Itoh, T. Seki, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 172 (2008).
- [34] A. K. Yatawara, G. Tiruchinapally, A. N. Bordenyuk, P. R. Andreana, A. V. Benderskii, *Langmuir*, **25**, 1901 (2008).
- [35] B. Chae, S. W. Lee, M. Ree, Y. M. Jung, S. Kim, *Langmuir*, **19**, 687 (2003).
- [36] K. Hanai, A. Kuwae, T. Takai, H. Senda, K. Kunitomo, *Spectrochimica Acta Part A*, **57**, 513 (2001).
- [37] Socrates, G. In *Infrared Characteristic Group Frequencies*, 3rd ed.; Wiley Sons : New-York, (2001).
- [38] C. Y. Chen, W. T. Liu, P. Pagliusi, Y. R. Shen, *Macromolécule*, **42**, 2122 (2009).
- [39] M. M. Coleman, Y. Hu, M. Sobkowiak, P. C. Painter, *J. of Polym. Science: Polym. Phys.*, **36**, 1579 (1998).
- [40] S. Chakrabarti, A. K. Maity, T. N. Misra, *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry*, **30**, 1625 (1992).
- [41] J. Wang, S.E. Woodcock, S. M. Buck, C.Y. Chen, Z. J. Chen, *Am. Chem. Soc.* **123**, 9470 (2001).
- [42] Y. R. Shen, *Wave Mixing Spectroscopy for Surface Studies Solid State Commun.*, **102**, 221 (1997).
- [43] S.D.M Allen, M.J Almond, J. Bruneel, A. Gilbert, P. Hollins, J. Mascetti, *Spectrochimica Acta Part A*, **56**, 2423 (2000).
- [44] E. H. G. Backus, J. M. Kuiper, J. B. F. N. Engberts, B. Poolman, M. Bonn, *J. Phys. Chem. B*, **115**, 2294 (2011).
- [45] C. Ohe, H. Kamijo, M. Arai, M. Adachi, H. Miyazawa, K. Itoh, T. Seki, *J. Phys. Chem. C* **112**, 172 (2008)
- [46] K.A. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1007 (1935).
- [47] K.A. Blodgett, *Phys. Rev.*, **51**, 964 (1937).
- [48] V. Dupres, S. Cantin, F. Perrot, J.P. Michel, E. Lacaze, P. Fontaine, M. Goldmann, *Thin Solid Films*, **457**, 381 (2004).
- [49] A. Gibaud, J. Dailant, "X-ray and Neutron Reflectivity : Principle and Applications",

Springer Paris, **87** (1999).

- [50] X. Arys, A. Laschewsky, A. M. Jonas, *Macromolecules*, **34**, 3318 (2001).
- [51] T. Charitat, E. Bellet-Amalric, G. Fragneto, F. Graner., *European Physical Journal B*, **8**, 583(1999).
- [52] T. Seki, J. Y Kojima, K. Ichimura, *Macromolécules*, **33**, 2709 (2000).
- [53] M. Matsumoto, D. Miyazaki, M. Tanaka, R. Azumi, E. Manda, Y. Konda, N. Yoshino, H. Tachibana, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 1479 (1998).
- [54] T. Seki, J. Y Kojima, K. Ichimura, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 10338 (1999).
- [55] F.M Fowkes, *Industrial and engineering chem.***56**, 12 (1964).
- [56] T. A. Mykhaylyk, S. D. Evans, C. M. Fernyhough, I. W. Hamley and J. R. Henderson, *J. Colloid Interface Sci.* **260**, 234 (2003).
- [57] A. R. Balkenende, H. J. A. P. van de Boogaard, M. Scholten, N. P. Willard, *Langmuir* **14**, 5907 (1998).
- [58] N. T. Correia, J. J. Moura Ramos, B. J. V. Samarango, J. C. G. Calado, *J. Colloid Interface Sci.* **189**, 361 (1997).
- [59] <http://devolmac.ing.unitn.it:8080/>
- [60] D.Y. Kwok, C.N.C. Lam, A. Li, A. Leung, R.Wu, E. Mok, A.W. Neumann, *Colloids and Surfaces A.* **142**, 219 (1998).
- [61] M. Y. Paik, S. Krishnan, F.You, X. Li, A. Hexemer, Y. Ando, S. H. Kang, D. A. Fischer, E. J. Kramer, C. K. Ober, *Langmuir*, **23**, 5110 (2007).
- [62] S. K. Oh, M. Nakagawa, K. Ichimura, *J. Mater. Chem.*, **12**, 2262 (2002).
- [63] L. Ding, T. P. Russel, *Macromolecules*, **40**, 2267 (2007).
- [64] W. Yuan, G. Jiang, J. Wang, G. Wang, Y. Song, L. Jiang, *Macromolecules*, **39**, 1300 (2006).
- [65] P. Aruna, B. S. Rao, *React. Funct. Polym.*, **69**, 20 (2009).
- [66] X. Bingwei, H. Jingcheng, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 769 (2010).
- [67] D. Yang, M. Piech, N. S. Bell, D. Gust, S. Vail, A. A. Garcia, J. Schneider, C.D Park, M. A. Hayes, S. T. Picraux, *Langmuir*, **23**, 10864 (2007).
- [68] M. Gavrilovic, M. J. Maginot, J. Wallach, *Manipulations d'analyse biochimique, collection Biosciences et techniques*, 3éd. doin (1996).
- [69] S. J. Sung, K. Y. Cho, W. S. Kim, H. S. Chang, I. Cho, J. K. Park, *Chemical Physics Letters*, **394**, 238 (2004).
- [70] M. Fontanille, Y. Gnanou, *Chimie et physico-chimie des polymères*, éd Dunod (2002).
- [71] A. H. Ali, K. S. V. Srinivasan, *Journal of Applied Polymer Science*, **67**, 441 (1998).
- [72] S. Pattanaargson, N. Hongchinnagorn, P. Hirunsupachot, Y. Sritana-anant, *Photochemistry and Photobiology*, **80**, 322 (2004).

-
- [73] L. H. Sperling, in *Interpenetrating Polymer Networks*, ed. By L. H Sperling, D. Klemperer and L. A. Utracki, *Advances in Chemistry Series 239*, American Chemical Society, Washington DC, 3 (1994).
- [74] J. W. Aylsworth, U.S. Patent 1, **111**, 254 (1914).
- [75] J. R. Millar, *J. Chem. Soc.*, 1311 (1960).
- [76] S.C. Kim and L.H.Sperling, *IPNs around the world : Science and engineering*, New-York : Wiley (1997).
- [77] S.N. Derrough, C. Rouf, J.M. Widmaier, G.C. Meyer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1183 (1993).
- [78] Z. Rzaev, *Polym Int*, **51**, 998 (2002).

CHAPITRE III

Surfaces de copolymères portant des groupements azobenzène

Dans le chapitre précédent, nous avons constaté qu'il est difficile d'obtenir rapidement et complètement l'isomérisation *cis*→*trans* des groupements cinnamate, c'est pourquoi des surfaces photosensibles ont ensuite été élaborées à partir de composés porteurs de groupements azobenzène.

Les composés azoïques se classent en trois catégories : les composés de type azobenzène, les amino-azobenzène et les push-pull [1]. Ainsi, l'allure des spectres UV-visible dépend fortement de la classe du composé azoïque. Les molécules azobenzène sont caractérisées par une bande d'absorption $n\rightarrow\pi^*$ peu intense dans le domaine visible et une bande d'absorption $\pi\rightarrow\pi^*$ intense dans le domaine ultra-violet. Les molécules type amino-azobenzène sont substituées en position ortho (1-2) ou para (1-4) par un groupement amine. Leur spectre d'absorption présente une bande $\pi\rightarrow\pi^*$ intense et une bande $n\rightarrow\pi^*$ souvent masquée par sa proximité en énergie avec la bande $\pi\rightarrow\pi^*$. Enfin, les molécules push-pull sont substituées en position para par un couple donneur-accepteur d'électrons. Le caractère donneur-accepteur augmente le phénomène de charge de la transition $\pi\rightarrow\pi^*$, ce qui entraîne un déplacement de cette bande vers le rouge.

Les isomères *cis* des composés de type amino-azobenzène ou push-pull ont une durée de vie beaucoup plus courte que ceux des azobenzènes [2,3]. Quelques travaux [4,5,6,7] ont montré que ces composés peuvent tout de même être utilisés pour préparer des surfaces à mouillabilité photo-contrôlable. En effet, la différence d'énergie entre les deux bandes d'absorptions correspondant aux transitions $n\rightarrow\pi^*$ et $\pi\rightarrow\pi^*$ est assez importante pour permettre une bonne séparation et permettre de distinguer aisément les deux isomères. Ainsi, des surfaces présentant une variation réversible et photo-contrôlable de la mouillabilité ont déjà été élaborées avec des films polymère contenant des groupements azobenzène [4,8,9]. Ces matériaux suscitent également un grand intérêt en optique car ils permettent d'induire une modification de la biréfringence ou du dichroïsme [10,11,12] ou le photo-alignement des cristaux liquides [13,14].

Ce chapitre présente la synthèse de copolymères susceptibles d'associer les propriétés photo-induites des groupements azobenzène aux propriétés anti-adhésives de molécules fluorées. Les monomères fluorés devraient permettre, d'une part, d'absorber les variations d'aires moléculaires dues au changement de géométrie des groupements azobenzène lors de l'isomérisation et, d'autre part, d'obtenir des surfaces avec une large gamme d'angles de contact. La démarche utilisée dans ce chapitre est la même que dans le précédent. Après la mise au point de la synthèse des monomères, des homopolymères et des copolymères, et leur caractérisation, ces derniers ont été étudiés sous forme de couches minces réalisées par la

technique de Langmuir-Blodgett [15,16,17], puis par spin-coating [18,19]. Ensuite, des réseaux de polymères ont été élaborés à partir des mêmes monomères et caractérisés. A notre connaissance, ce type de matériaux constitue une nouvelle voie de préparation de surfaces photosensibles dans le cadre de l'élaboration de surfaces à mouillabilité photo-contrôlable.

I Synthèse et caractérisation de l'acrylate d'azobenzène

1 Synthèse

L'acrylate d'azobenzène est synthétisé en une seule étape par réaction du chlorure d'acryloyle sur le 4-phényl azophénol (Figure 3-1).

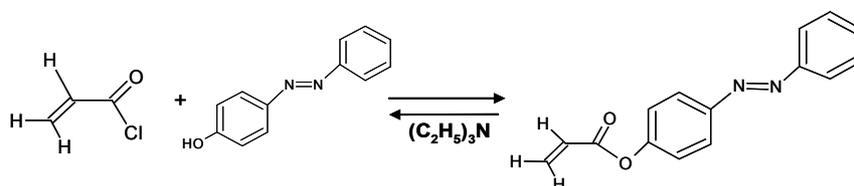


Figure 3-1 : Schéma de synthèse de l'acrylate d'azobenzène.

Le 4-phényl azophénol est préalablement solubilisé dans du dichlorométhane. Le chlorure d'acryloyle est alors ajouté sous atmosphère d'argon. La réaction est réalisée en présence de triéthylamine qui capte les protons libérés au cours de la réaction. Le mélange est placé sous agitation dans un bain de glace pendant deux jours. Le milieu réactionnel est ensuite lavé à l'eau distillée afin d'éliminer la triéthylamine, puis le solvant est évaporé. La phase organique est alors passée dans un Büchner rempli au trois quart de silice. Un mélange dichlorométhane/cyclohexane (50-50) est utilisé comme éluant. Le solvant est ensuite évaporé. L'acrylate d'azobenzène est obtenu avec un rendement de 90 % (Partie Expérimentale § III-B-1).

2 Caractérisations de l'acrylate d'azobenzène

L'acrylate d'azobenzène a tout d'abord été caractérisé par spectroscopie RMN ¹H (Figure 3-2).

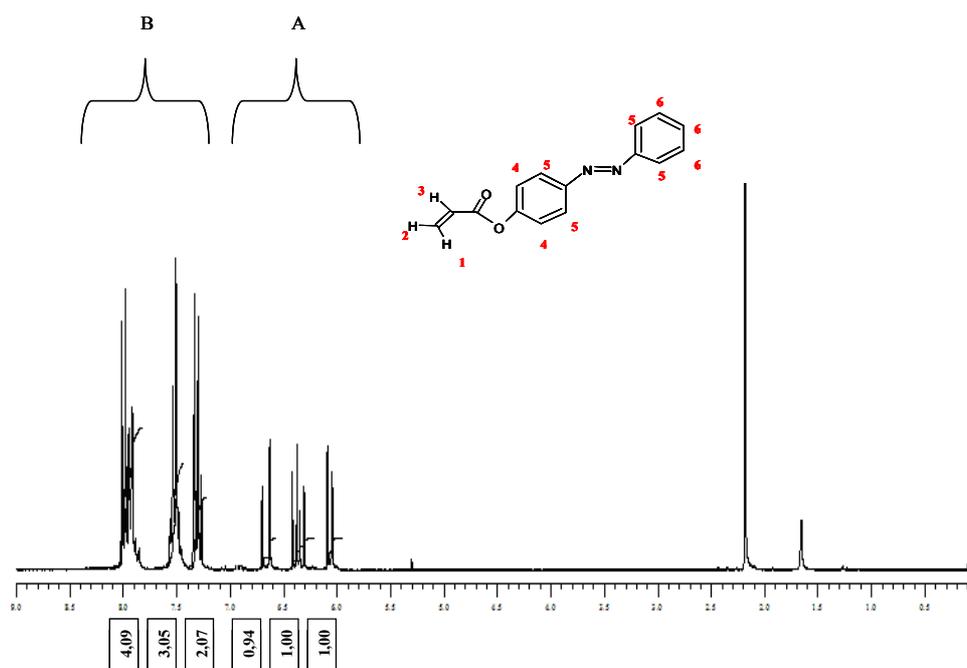


Figure 3-2 : Spectre RMN ¹H et valeurs des intégrations des pics de l'acrylate d'azobenzène dans l'acétone deutéré.

Le spectre RMN ¹H du monomère présente des déplacements chimiques à 6,82, 6,12 et 6,30 ppm (zone A) attribués aux protons acrylate (H1, H2 et H3). Les déplacements chimiques à 7,31 (H4), 7,45 (H6) et 7,80 (H5) ppm (zone B) sont caractéristiques du groupement azobenzène. La détection des protons caractéristiques des fonctions acrylate et azobenzène permet d'affirmer que la réaction d'estérification a bien eu lieu et confirme donc la synthèse de l'acrylate d'azobenzène.

Parallèlement, les températures de fusion du 4-phényl azophénol et de l'acrylate d'azobenzène ont été mesurées (au cours du deuxième passage en DSC) et sont respectivement de 154 et 61°C (Figure 3-3).

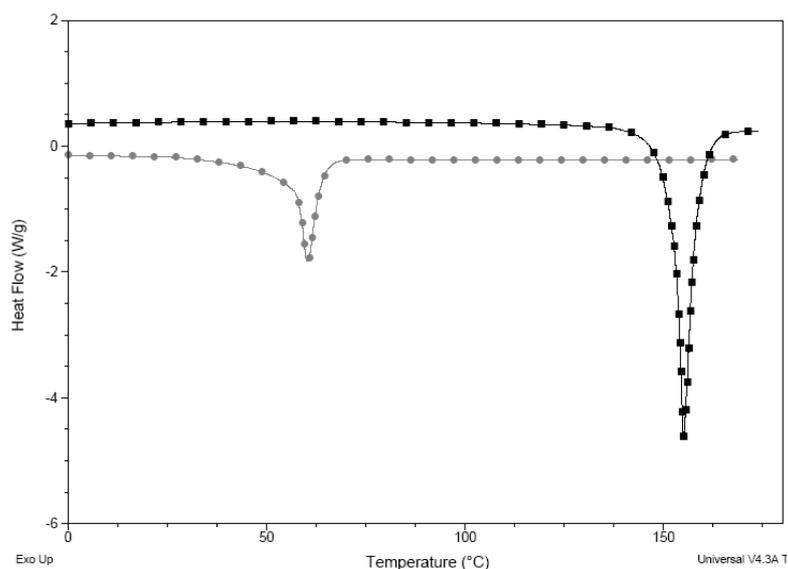


Figure 3-3 : Thermogrammes mesurés par DSC du 4-phényl azophénol (noir) et de l'acrylate d'azobenzène (gris).

L'abaissement de 93°C de la température de fusion est en accord avec la modification des fonctions alcool en fonction acrylate. De plus, l'absence du pic de fusion du 4-phényl azophénol sur le thermogramme de l'acrylate d'azobenzène montre que celui-ci est correctement purifié.

L'acrylate d'azobenzène a ensuite été caractérisé en solution dans le chloroforme par spectroscopie UV-visible (Figure 3-4).

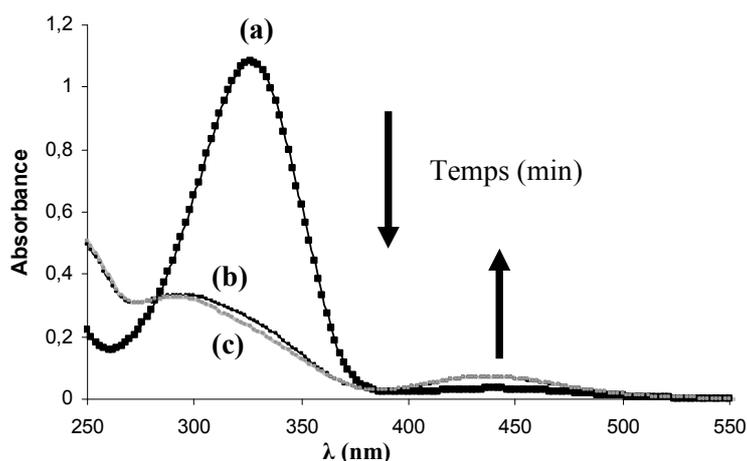


Figure 3-4 : Spectre d'absorption de l'acrylate d'azobenzène en solution dans le chloroforme (10^{-6} mol/L) avant (a) et après 20 min (b) ou 40 min (c) de photo-irradiation UV à 330 nm.

Ce spectre d'absorption UV-visible est caractéristique des spectres des dérivés azobenzène reportés dans la littérature [20,21]. Il montre, en effet, une bande d'absorption intense à 330 nm correspondant à une transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$ et une bande d'absorption peu intense à 430 nm correspondant à une transition $n \rightarrow \pi^*$.

La solution a ensuite été irradiée avec un rayonnement de longueur d'onde 330 ± 10 nm pendant 20 min et 40 min. Cette photo-irradiation provoque une diminution du pic d'absorbance à 330 nm et une augmentation du pic à 430 nm (Figure 3-4). Ce comportement est caractéristique de l'isomérisation *trans* \rightarrow *cis* des dérivés azobenzène. En effet, l'intensité de la bande caractéristique de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ diminue puisque le coefficient d'extinction molaire de la forme *cis* est plus faible que celui de la forme *trans*. En revanche, l'intensité de la transition $n \rightarrow \pi^*$ augmente car la transition est permise pour l'isomère *cis* et interdite pour l'isomère *trans*.

Les courbes obtenues après 20 et 40 min de photo-irradiation diffèrent peu ainsi moins de 20 min permettent d'atteindre un état photo-stationnaire. Le processus d'isomérisation *trans* \rightarrow *cis* de l'acrylate d'azobenzène en solution est donc rapide par rapport à celui des groupements cinnamate qui nécessite 1 h d'irradiation dans des conditions expérimentales utilisées.

Partant d'une solution préalablement photo-irradiée à 330 nm pendant 20 min, nous avons ensuite étudié le processus d'isomérisation inverse *cis* \rightarrow *trans* en photo-irradiant cette fois la solution avec un rayonnement de longueur d'onde 430 nm (Figure 3-5).

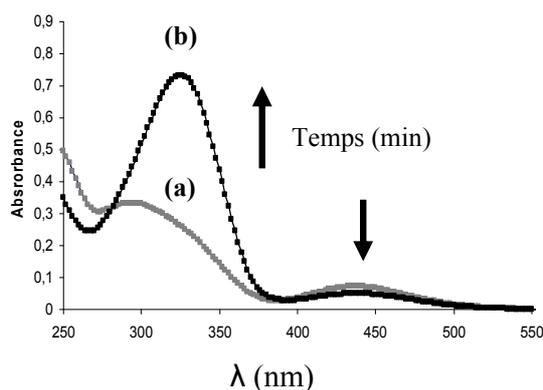


Figure 3-5 : Spectres d'absorption de l'acrylate d'azobenzène en solution dans le chloroforme après photo-irradiation à 330 nm pendant 20 min (a) puis à 430 nm pendant 20 min (b).

L'isomérisation *cis*→*trans* se traduit alors par une augmentation du pic d'absorbance à 330 nm et une diminution du pic à 430 nm. Le retour partiel (70 %) à l'état initial est observé après 20 min de photo-irradiation à 430 nm.

L'isomérisation de l'acrylate d'azobenzène est plus rapide que celle des cinnamates. De plus, l'isomérisation *cis*→*trans* peut être aisément obtenue par photo-irradiation dans le domaine visible.

II Synthèse et caractérisation des copolymères poly(Azo-co-AcRf6)

L'acrylate d'azobenzène a ensuite été copolymérisé avec l'acrylate de 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-tridécafluorooctyle, acrylate fluoré, noté AcRf6. Ce monomère fluoré a été synthétisé suivant le mode opératoire décrit au chapitre précédent [22]. Les copolymères synthétisés seront notés par la suite poly(Azo-co-AcRf6). Ces synthèses ont été réalisées par polymérisation radicalaire dans le diméthylformamide (DMF).

1 Synthèse des homopolymères poly(Azo) et poly(AcRf6)

1 g d'acrylate d'azobenzène ou 1 g d'acrylate fluoré sont solubilisés respectivement dans 6 mL et 0,1 mL de DMF fraîchement distillé. Après homogénéisation de la solution, l'amorceur radicalaire, l'AIBN, est introduit à 5 % en masse sous atmosphère d'argon. La solution est ensuite chauffée à 70°C pendant 24 h. Le mélange réactionnel est alors lavé une première fois avec une solution aqueuse acide (HCl à 0,5 M) afin d'éliminer le DMF, puis plusieurs fois avec de l'eau distillée. Le polymère est récupéré par précipitation à froid dans l'hexane. Les produits sont ensuite séchés sous vide à 70°C pendant 48 h. Les polymères poly(Azo) et poly(AcRf6) sont obtenus avec un rendement de 60 % (Partie Expérimentale § III-B-2-1 et 2).

2 Synthèse des copolymères poly(Azo-co-AcRf6)

Les synthèses des copolymères poly(Azo-co-AcRf6) ont été réalisées selon le même mode opératoire que celui utilisé pour les homopolymères. Différentes proportions massiques initiales de monomères Azo et AcRf6 (90/10, 70/30, 50/50 et 30/70) ont été utilisées. La quantité de DMF doit être ajustée en fonction de la proportion d'azobenzène introduite (Partie expérimentale § III-B-2-3). Les produits obtenus sont des poudres orange dont la coloration

est d'autant plus marquée que la proportion initiale en azobenzène augmente. Les différents copolymères ont été obtenus avec un rendement de 50 %.

Les copolymères ont ensuite été caractérisés par spectroscopie RMN ^1H afin de déterminer leur composition exacte. Leur masse molaire a ensuite été déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

3 Caractérisations des copolymères

3-1 Détermination de la composition massique

Les spectres RMN ^1H de l'homopolymère poly(Azo) et des différents copolymères poly(Azo-co-AcRf6) sont présentés sur la Figure 3-6.

Sur le spectre de l'homopolymère poly(Azo) (Figure 3-6-a), les pics attribués aux protons des fonctions acrylate entre 6.10-6.80 ppm sont absents. De plus, la présence des déplacements chimiques à 2,55 et 1,43 ppm (zone C), caractéristiques des groupements CH_2 , indique que la polymérisation a bien eu lieu.

Sur les spectres des différents copolymères poly(Azo-co-AcRf6) (Figure 3-6 b-e), les protons acrylates sont également absents. On peut néanmoins noter la présence résiduelle de monomère (pic à 6,80 ppm) sur le copolymère de proportion massique 90/10. De plus, comme pour l'homopolymère poly(Azo), la présence des déplacements chimiques à 2,55 et à 1,43 ppm (zone C) confirme la polymérisation. Enfin, le pic à 4,32 ppm (zone B) correspondant aux protons CH_2 en α de la liaison ester du polymère acrylate fluoré et les pics à 7,31, 7,45 et 7,80 ppm (zone A) des protons aromatiques du groupement azobenzène informent que des unités Azo et AcRf6 sont bien présentes dans le copolymère.

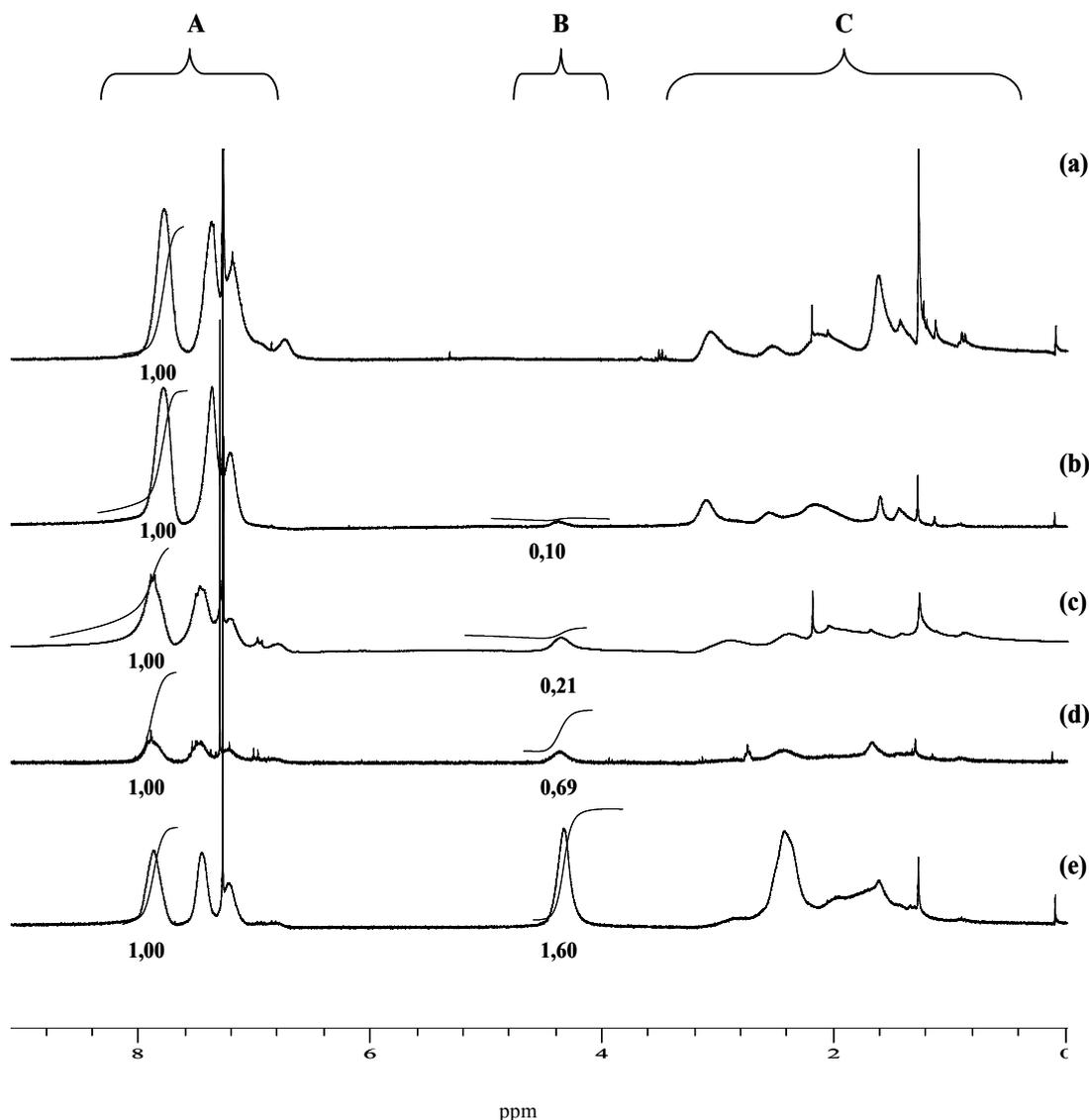


Figure 3-6 : Spectres RMN ^1H et valeurs des intégrations des pics (a) de l'homopolymère poly(Azo) et des copolymères poly(Azo-co-AcRf6) de proportions massiques (b) 90/10, (c) 70/30, (d) 50/50, (e) 30/70, en solution dans CDCl_3 .

A partir des spectres RMN ^1H des copolymères, il est possible de déterminer la proportion molaire réelle en monomères azobenzène et fluoré dans le copolymère. En effet, cette proportion peut être calculée en normalisant les protons (4H) à 7,80 ppm correspondant aux unités azobenzène et en intégrant les protons (2H) à 4,32 ppm correspondant aux greffons fluorés (Tableau 3-1). Connaissant la masse de chaque unité de répétition, leur proportion massique peut être calculée. Les valeurs obtenues sont reportées en pourcentage massique dans le Tableau 3-1.

Proportions introduites		Proportions calculées par RMN ¹ H	
Massique	Molaire	Massique	molaire
90/10	94/6	75/25	83/17
70/30	79/21	60/40	71/29
50/50	62/38	30/70	42/58
30/70	42/58	16/84	24/76

Tableau 3-1 : Différentes proportions en unités Azo et AcRf6 (Azo/AcRf6) dans les copolymères poly(Azo-co-AcRf6) déterminées par RMN ¹H.

On constate que les proportions calculées diffèrent fortement des proportions introduites. Ainsi l'acrylate d'azobenzène semble nettement moins réactif que l'acrylate fluoré. Les proportions massiques ou molaires calculées à partir des spectres RMN seront utilisées dans la suite du manuscrit.

Les différents copolymères ont ensuite été caractérisés par chromatographie d'exclusion stérique.

3-2 Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Ces expériences ont été réalisées en couplant 2 détecteurs, un réfractomètre différentiel et un détecteur UV-visible dont la longueur d'onde d'absorption est fixée à 330 nm, valeur caractéristique de la bande $\pi \rightarrow \pi^*$ des groupements *trans*-azobenzène.

Aucun pic de rétention dans le front de solvant qui correspondrait à l'acrylate d'azobenzène, n'est détecté. Les copolymères ont donc été correctement purifiés.

Les masses molaires mesurées pour les différents (co-)polymères sont reportées dans le Tableau 3-2. Ces mesures n'ont pas pu être réalisées sur l'homopolymère poly(AcRf6), ce dernier n'étant pas soluble dans le tétrahydrofurane (THF).

Polymère (proportions massiques)	Mn (g.mol ⁻¹)	Mw (g.mol ⁻¹)
Poly(Azo)	6000	10000
Poly(Azo-co-AcRf6) (75/25)	10000	-----
Poly(Azo-co-AcRf6) (60/40)	6000	8000
Poly(Azo-co-AcRf6) (30/70)	10000	29000
Poly(Azo-co-AcRf6) (16/84)	14000	20000
Poly(AcRf6)	-----	-----

Tableau 3-2 : Mn et Mw des différents (co-)polymères mesurés par chromatographie d'exclusion stérique. Solvant THF.

Les masses molaires en nombre (Mn) des différents polymères sont de l'ordre de 5000-15000 g.mol⁻¹, elles sont donc relativement faibles. Notons toutefois que ces mesures ont été réalisées en utilisant une courbe d'étalonnage réalisée avec des standards polystyrène. Ces valeurs ne peuvent donc pas être considérées comme absolues.

3-3 Analyse enthalpique différentielle (DSC) : application de la loi de Fox

Une analyse DSC des différents produits a été réalisée. En effet, pour un mélange d'homopolymères, deux températures de transition vitreuse (T_g) associées à chacun des deux homopolymères devraient être détectées. Les thermogrammes des différents copolymères poly(Azo-co-AcRf6) sont rassemblés sur la Figure 3-7, et les températures de transition vitreuse (T_g) correspondantes, déterminées aux températures de seuil extrapolé au deuxième passage de -50 à 150°C, sont reportées dans le Tableau 3-3.

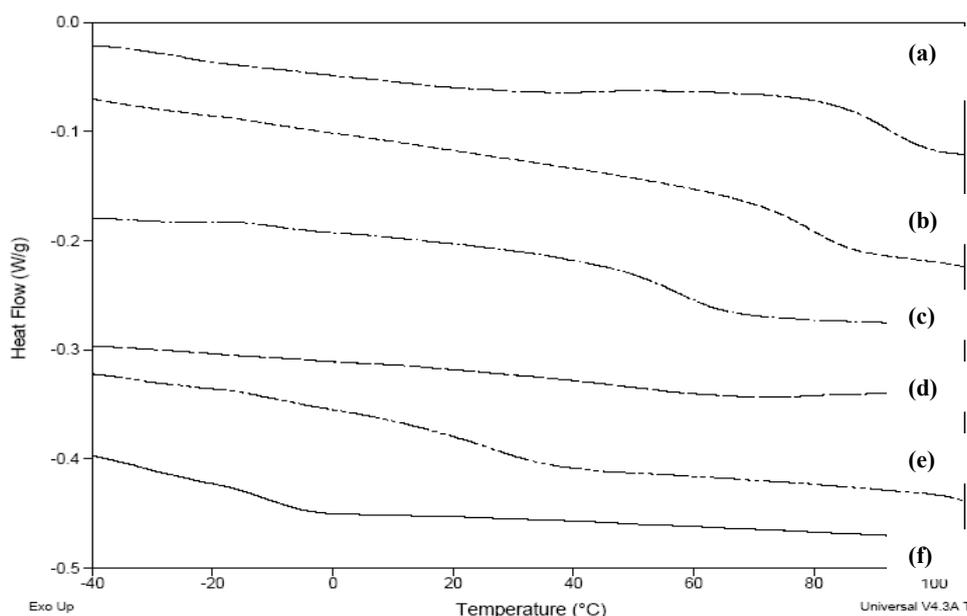


Figure 3-7: Thermogrammes des copolymères de différentes proportions massiques en Azo et en AcRf6, (a) 100/0 (b) 75/25 (c) 60/40 (d) 30/70 (e) 16/84 (f) 0/100.

Poly(Azo-co-AcRf6) en % massique	100-0	75-25	60-40	30-70	16-84	0-100
T_g (°C)	92	79	57	48	26	-12

Tableau 3-3 : Valeurs des T_g des copolymères en fonction de la composition massique.

Quelle que soit la composition massique des copolymères, une seule T_g est détectée. L'hypothèse d'un mélange d'homopolymères ou d'une copolymérisation à blocs peut donc être écartée. De plus, la valeur de T_g augmente avec la proportion massique en azobenzène dans le copolymère. Les valeurs mesurées de T_g ont été comparées à celles calculées à partir des T_g des homopolymères en appliquant la relation empirique de Fox [23] qui s'applique dans le cas de copolymères statistiques :

$$\frac{1}{T_g(\text{copolymère})} = \frac{\omega_1}{T_{g1}} + \frac{\omega_2}{T_{g2}}$$

où $T_{g(\text{copolymère})}$, T_{g1} et T_{g2} sont les températures de transition vitreuse respectivement du copolymère et des homopolymères ; ω_1 et ω_2 sont les fractions massiques des unités de répétition Azo et AcRf6 dans le copolymère.

La Figure 3-8 montre les valeurs expérimentales de $1/T_g$ en fonction de la fraction massique ω_1 en unité de répétition azobenzène. Elles s'écartent des valeurs calculées à partir

de la relation de Fox pour l'ensemble des échantillons, mais de façon légèrement plus marquée pour les copolymères contenant 30 et 16 % en masse d'unités azobenzène. Les copolymères synthétisés ne sont donc certainement pas statistiques. Pour confirmer cette hypothèse, il serait important de calculer les rapports de réactivité des deux monomères, le monomère dérivé d'azobenzène étant certainement moins réactif que l'acrylate fluoré.

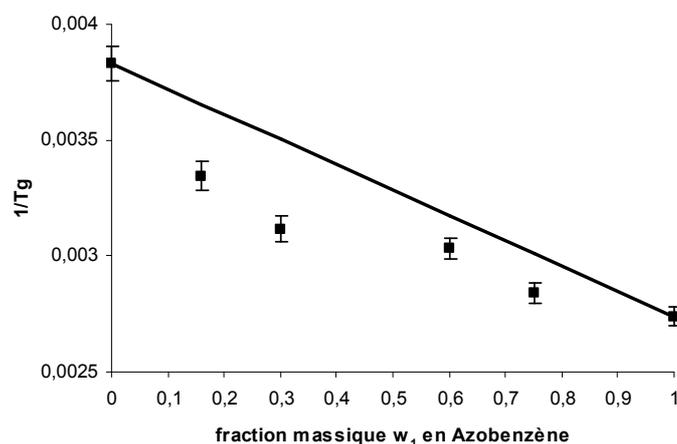


Figure 3-8 : $1/T_g$ mesuré sur les copolymères poly(Azo-co-AcRf6) (■) et calculé par la relation de Fox (—) en fonction de la proportion massique w_1 en unité de répétition azobenzène.

4 Isomérisation des copolymères en solution

Afin d'étudier la cinétique d'isomérisation des groupements azobenzène, les solutions dans le chloroforme de poly(Azo) et des différents copolymères poly(Azo-co-AcRf6) ont été photo-irradiées pendant différentes durées à une longueur d'onde de 330 nm. Une fois l'état stationnaire atteint, les solutions ont été soumises à un rayonnement de longueur d'onde 430 nm afin d'initier l'isomérisation inverse *cis*→*trans*. La Figure 3-9 présente l'évolution du spectre d'absorption d'une solution de poly(Azo-co-AcRf6) (75/25) en fonction du temps d'irradiation à 330 nm et à 440 nm.

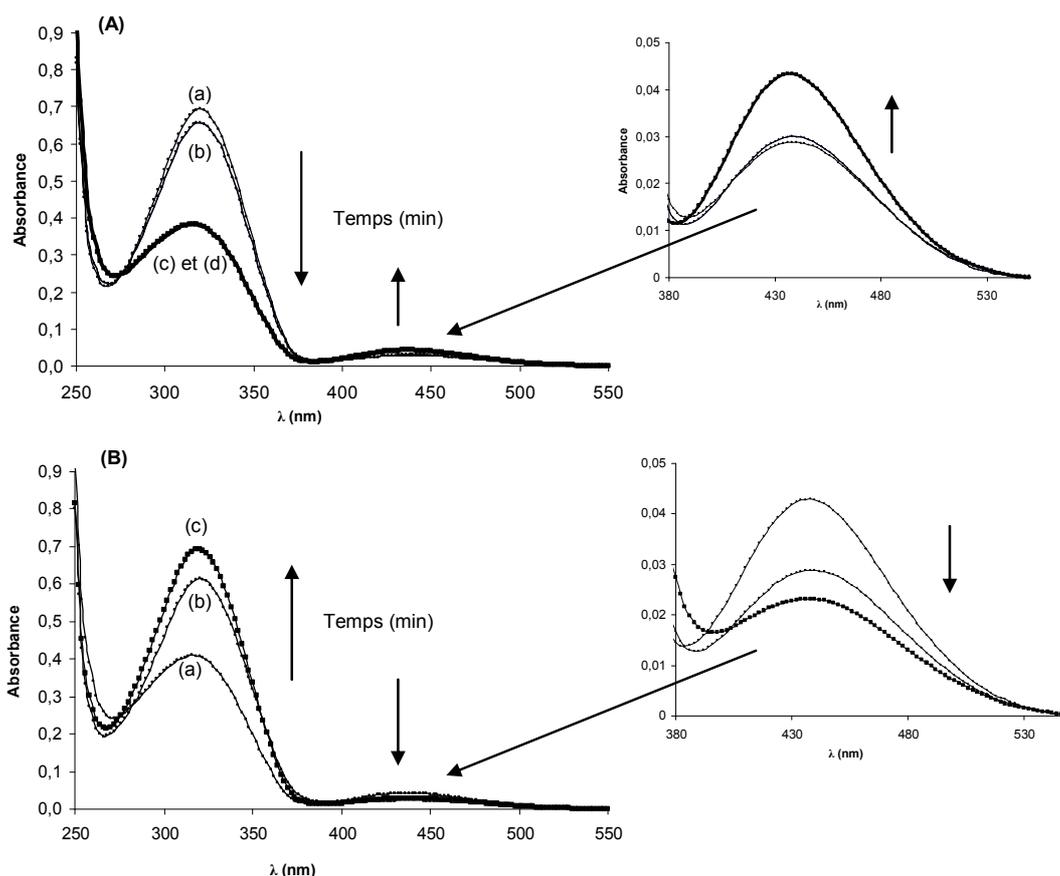


Figure 3-9 : (A) spectre initial (a), après photo-irradiation à 330 nm pendant 10 min (b), 20 min (c) et 25 min (d) et (B) spectre obtenu après 20 min d'irradiation à 330 nm (a) puis après photo-irradiation à 430 nm pendant 10 min (b), 20 min (c)

Lors de l'irradiation à 330 nm, le pic d'absorbance à 330 nm diminue et celui à 430 nm augmente au cours des 10 premières minutes. Puis, un état stationnaire est atteint après seulement 20 min, les spectres obtenus après 20 et 25 min de photo-irradiation étant en effet superposés. L'isomérisation *cis*→*trans* est obtenue en irradiant à 430 nm la solution préalablement irradiée à 330 nm pendant 20 min. Celle-ci se traduit cette fois-ci par une augmentation du pic d'absorbance à 330 nm et une diminution de celui à 430 nm, l'état initial (avant toute photo-irradiation) étant recouvré après 20 min d'irradiation à 430 nm.

Les variations des absorbances à 330 et 430 nm obtenues en alternant irradiation UV et visible sur des cycles de 40 min sont reportées Figure 3-10.

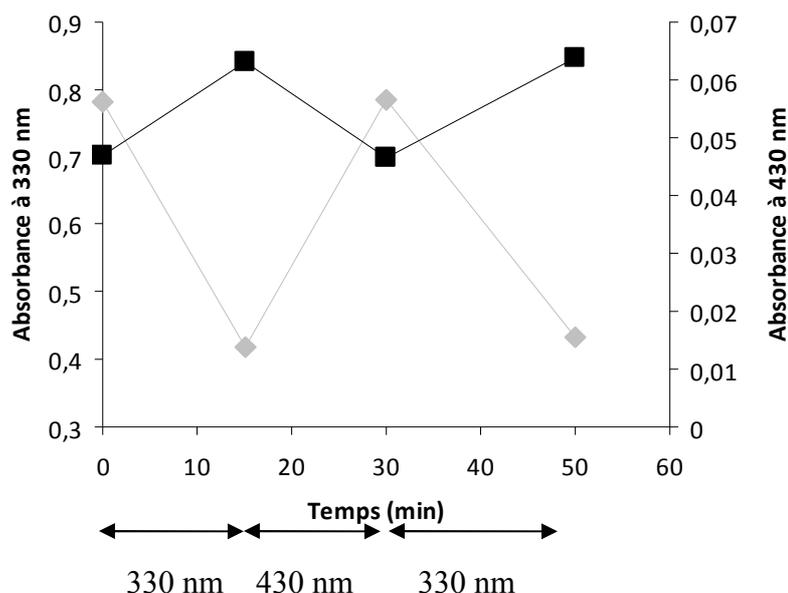


Figure 3-10 : Evolution de l'absorbance à 330 nm (gris) et à 430 nm (noir) d'une solution (10^{-6} mol/L) de poly(Azo-co-AcRf6) (75/25) dans le chloroforme en alternant irradiation UV et visible.

Comme le montre la Figure 3-10, l'isomérisation en solution des groupements azobenzène greffés sur un polymère méthacrylate est un processus réversible sur plusieurs cycles. Le même type d'évolution a été obtenu pour l'homopolymère poly(Azo) et les autres copolymères poly(Azo-co-AcRf6). Nous avons ensuite vérifié que cette réversibilité photo-induite était conservée sur des surfaces réalisées avec ces différents copolymères et permettait d'en moduler les propriétés de mouillage.

De la même manière que pour les cinnamates (cf. chapitre II), trois types de surfaces ont été élaborés à partir des polymères poly(Azo-co-AcRf6). Dans un premier temps, nous présenterons les résultats obtenus sur des films obtenus par la technique de Langmuir-Blodgett (LB).

III Monocouches organisées de poly(Azo-co-AcRf6)

Des films monomoléculaires organisés des polymères poly(Azo-co-AcRf6) ont été déposés sur un substrat par la technique de Langmuir-Blodgett. Au préalable, les monocouches de Langmuir d'homopolymère poly(Azo) et de copolymère poly(Azo-co-

AcRf6) de fraction molaire (83/17) ont été caractérisées à l'interface air-eau grâce aux isothermes de compression et par microscopie à l'angle de Brewster. Les polymères ont ensuite été transférés sur des wafers de silicium. Une fois leurs surfaces caractérisées par microscopie à force atomique (AFM), leurs propriétés de mouillage ont été étudiées.

1 Films de l'homopolymère poly(Azo)

La Figure 3-11-a présente l'isotherme de compression obtenue à température ambiante pour l'homopolymère poly(Azo) déposé sur une sous phase d'eau pure. Le film de Langmuir a également été observé en microscopie à l'angle de Brewster (Figure 3-11-b).

A pression de surface nulle, une phase gazeuse apparaissant sombre et une phase condensée apparaissant brillante, coexistent. Les domaines condensés ne sont cependant pas d'intensité homogène ce qui traduit l'existence de multicouches. Lorsque la monocouche est comprimée jusqu'à ce que la pression commence à augmenter, la phase gazeuse disparaît progressivement et un film extrêmement rigide et inhomogène est obtenu. L'homopolymère ne forme donc pas de monocouche homogène à l'interface air-eau. La formation de multicouches n'est pas liée au caractère trop peu polaire du polymère car, comme cela sera décrit dans le paragraphe suivant, le copolymère poly(Azo-co-AcRf6) (83/17) qui présente les mêmes têtes polaires mais qui est plus hydrophobe car partiellement fluoré, forme des monocouches homogènes. Ces multicouches pourraient résulter d'interactions « π stacking » entre les noyaux aromatiques qui favorisent l'empilement des monocouches [24,25,26].

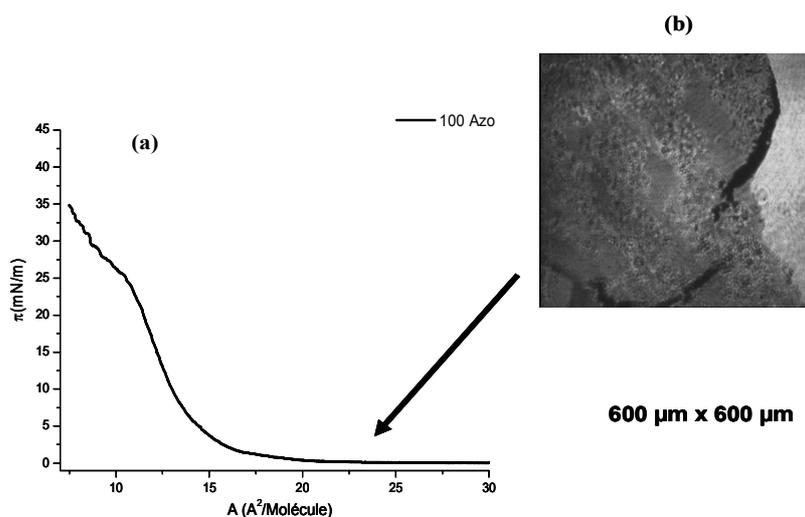


Figure 3-11 : (a) Isotherme de compression de l'homopolymère poly(Azo) sur une sous-phase d'eau pure à 20°C ; (b) Image de microscopie à l'angle de Brewster (600 μm x 600 μm) à pression de surface nulle.

La pression de surface croît ensuite continument jusqu'à 25 mN/m sans que l'aspect du film visualisé en microscopie à l'angle de Brewster ne varie. A 25 mN/m, l'isotherme présente une inflexion qui traduit le collapse de la monocouche. En effet, de nouvelles multicouches sont observées sur les images de microscopie à l'angle de Brewster.

Il faut souligner que la forme des isothermes est reproductible cependant des décalages en aire moléculaire de quelques Å² sont détectés d'une isotherme à une autre. Ceux-ci peuvent être attribués à la formation des multicouches dont la surface couverte et l'épaisseur peut varier d'un dépôt à un autre. Compte-tenu de la présence de ces multicouches formant des domaines de plusieurs centaines de μm² de surface, les films de l'homopolymère poly(Azo) n'ont pas été transférés sur substrat solide. L'objectif étant de caractériser les propriétés de mouillage de surfaces homogènes à l'échelle de la goutte liquide, ce polymère a été abandonné dans la suite de cette étude.

Par la suite, nous avons étudié les monocouches formées par le copolymère poly(Azo-co-AcRf6) (83/17).

2 Films du copolymère poly(Azo-co-AcRf6) (83/17)

L'isotherme de compression du copolymère (Figure 3-12-a) présente une allure générale similaire à celle de l'homopolymère poly(Azo). Néanmoins, les observations faites en microscopie à l'angle de Brewster montrent une nette diminution de la rigidité du film et l'absence de multicouches en phase condensée visualisées à pression nulle (Figure 3-12-b). Lorsque la pression commence à augmenter, le film, en phase condensée, apparaît homogène et isotrope lorsqu'un analyseur est placé sur le parcours de la lumière réfléchi. Une compression supplémentaire entraîne le collapse du film à une pression de 25 mN/m. A cette pression, des agrégats 3D apparaissent (Figure 3-12-c) et notamment des bandes brillantes parallèles à la barrière de compression. Elles traduisent la forte rigidité du film qui plisse.

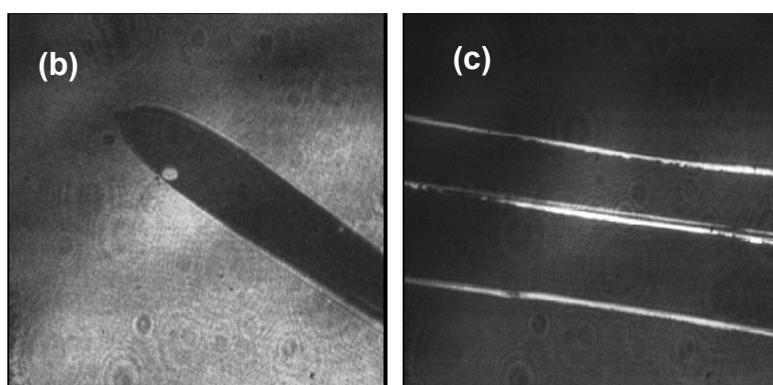
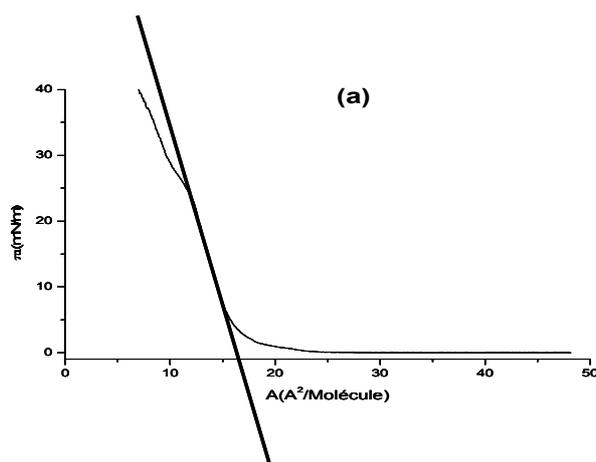


Figure 3-12 : (a) Isotherme de compression du copolymère poly(Azo-co-AcRf6) (83/17) sur une sous-phase d'eau pure à 20°C. Images de microscopie à l'angle de Brewster (600 μm x 600 μm) du film de Langmuir (b) à pression de surface nulle et (c) à $\pi=25$ mN/m.

Le tracé de la tangente à la partie de la courbe isotherme correspondant à la phase condensée permet d'estimer à 16 \AA^2 l'aire par unité de répétition en phase condensée. Or le copolymère contient 17 % en mole de chaînons fluorés occupant une aire moléculaire de 29 \AA^2 [27]; la section d'un groupement azobenzène orienté verticalement peut être estimée à $12\text{-}13 \text{ \AA}^2$ compte-tenu des dimensions du cycle benzénique (chapitre 1 § II-A-2-1). On obtient ainsi une aire par unité de répétition de $15\text{-}16 \text{ \AA}^2$, cohérente avec la valeur mesurée.

La forme de l'isotherme obtenue, sans transition de phases décelable, est assez semblable à celle reportée dans la littérature pour un poly(méthacrylate) portant sur chaque unité un groupement azobenzène Disperse Red-13 (poly[4-(N-ethyl-N-(2-methacryloxyethyl))amino-2'-chloro-4'-nitroazobenzène] noté HPDR13) [28,29]. Les auteurs ont étudié les monocouches formées par ce polymère synthétisé par polymérisation radicalaire soit conventionnelle (HPDR13-conv) [29], soit par transfert d'atome (ATRP) (HPDR13) [28]. Les isothermes obtenues sont similaires, seule la pression de collapse varie, passant de 42 mN/m pour le HPDR13-conv à plus de 50 mN/m pour le HPDR13. Les auteurs attribuent cela à la

nature linéaire du polymère synthétisé par ATRP couplée à sa faible distribution en masse moléculaire. Ces valeurs de pression de collapse sont un peu plus élevées que celle de la monocouche de poly(Azo-co-AcRf6) (25 mN/m). L'aire par unité de répétition en phase condensée de HPDR13, voisine de 22 \AA^2 , est également plus élevée que celle mesurée pour le poly(Azo-co-AcRf6), ce qui peut être lié au volume plus important occupé par le groupement Disperse Red-13.

Les monocouches du copolymère poly(Azo-co-AcRf6) (83/17) étant homogènes, elles ont été transférées sur substrat solide. Dans un premier temps, le dépôt a été effectué sur des wafers de silicium préalablement recouverts d'une bicouche d'acide béhénique. Néanmoins, les nombreux défauts observés par microscopie à force atomique à la surface des films, sans doute liés à une mauvaise affinité des fonctions acrylate pour les têtes polaires de l'acide gras, nous ont conduits à adopter un autre mode de transfert. Par la suite, le film a été déposé directement sur le wafer de silicium. Bien que la surface obtenue soit homogène, la monocouche n'est pas suffisamment ancrée sur le substrat pour permettre une étude de ses propriétés de mouillage. Pour y remédier, nous avons déposé 5 couches de copolymères en effectuant 5 aller-retour du substrat au travers de la monocouche. En effet, les mesures des taux de transfert indiquent que la monocouche de copolymère ne se transfère de l'interface air-eau sur le substrat que lorsque ce dernier est émergé. Ce transfert, qualifié de type Z, conduit donc au dépôt de 5 monocouches de copolymère [30,31]. Les films ainsi obtenus sont alors suffisamment stables pour en étudier les propriétés de mouillage. La topographie de ce dépôt apparaît homogène avec cependant une multitude de petits « agrégats » dont la hauteur varie de 1,4 à 7,3 nm et qui conduisent à une rugosité quadratique moyenne de 5 nm à l'échelle $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ (Figure 3-13).

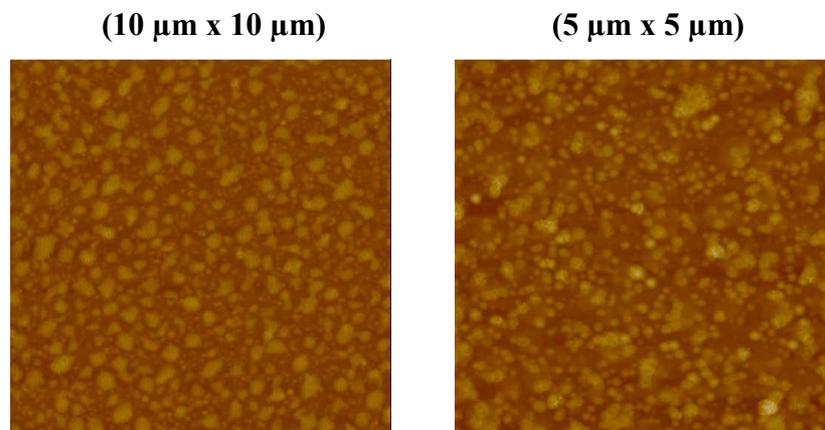


Figure 3-13 : Images AFM d'un dépôt de 5 couches de copolymère poly(Azo-co-AcRf6) (83/17) à deux échelles différentes ($10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$) : $z=300 \text{ nm}$ et ($5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) : $z=150 \text{ nm}$.

Les mesures d'angle de contact de l'eau sur ces films LB ont permis de confirmer la stabilité du film. Cependant les angles de reculée n'ont pu être mesurés compte-tenu de l'ancrage de la goutte au substrat même lorsque celui-ci est en position verticale.

L'angle d'avancée (θ_a) de l'eau mesuré sur le poly(Azo-co-AcRf6) (83/17) est de $101,9 \pm 0,4^\circ$. Cette valeur de θ_a est supérieure aux angles statiques de 75° et 69° mesurés respectivement par Siewierski et *coll.* [32] et Delorme et *coll.* [34] sur des monocouches auto-assemblées d'alkyl-siloxanes fonctionnalisés par des groupements azobenzène. Ce résultat est cohérent avec la présence des monomères fluorés à hauteur de 17 % en mole dans le copolymère poly(Azo-co-AcRf6), qui rendent la surface plus hydrophobe. Par la suite, les surfaces élaborées ont été irradiées pendant 20 min à 330 nm. L'angle d'avancée (θ_a), initialement de $101,9 \pm 0,4$ diminue à $98,6 \pm 0,7$, soit de $3,5 \pm 1,1$. Cette variation de l'angle de contact de l'eau est voisine de celles de 2° et 5° mesurées respectivement par Siewierski et *coll.* [32] et Delorme et *coll.* [34]. La variation de l'angle statique ou d'avancée après photo-irradiation UV est néanmoins le plus souvent voisine de 10° sur substrat lisse [17,33,32,34]. L'effet très modéré observé pourrait être lié à un rendement d'isomérisation faible en film organisé dans lesquels la densité de groupements photosensibles est élevée. Haro et *coll.* [35] ont en effet montré que l'organisation bidimensionnelle des chromophores peut entraver la réaction d'isomérisation qui nécessite un volume disponible suffisant.

Les copolymères d'autres compositions ont également été étudiés en film de Langmuir. Toutefois, les difficultés de transfert dues à la mauvaise adhésion des couches de copolymères poly(Azo-co-AcRf6) avec l'augmentation de la proportion en groupement fluoré n'ont pas permis d'envisager une étude des propriétés de mouillage de ces surfaces.

Par la suite, les surfaces des copolymères poly(Azo-co-AcRf6) élaborées par spin-coating ont été étudiées. Ces films plus épais et moins ordonnés vont permettre d'augmenter la densité de groupements photosensibles sans pour autant limiter la réaction d'isomérisation qui peut être entravée dans le cas des films LB. De plus, il sera également possible de déposer des films de poly(Azo) pur.

IV Dépôt des polymères par spin-coating

Des dépôts ont été réalisés avec l'ensemble des copolymères poly(Azo-co-AcRf6) de différentes proportions massiques. Le comportement photochimique de ces dépôts a ensuite été étudié. De plus, les différentes surfaces ont été caractérisées avant et après irradiation UV et visible par microscopie AFM. Finalement, leurs propriétés de mouillage ont été étudiées et comparées.

1 Elaboration des films et propriétés photochimiques

Les copolymères poly(Azo-co-AcRf6) et les homopolymères poly(Azo) et poly(AcRf6) sont dissous dans le chloroforme (10^{-2} mol/L). Une goutte de 200 μ L de solution est déposée sur une lame de verre (ou de quartz pour les études UV-visible) préalablement nettoyée à l'eau ultra-pure. Dans le cas du polymère fluoré qui présente une mauvaise affinité pour le verre, les lames ont été recouvertes au préalable d'un film de téflon autocollant. Les dépôts sont réalisés à 6000 tours/min pendant 60 s. L'épaisseur des films, mesurée par profilométrie, est de 50 à 60 nm.

En procédant de la même manière qu'en solution, nous avons commencé par effectuer le suivi cinétique du spectre d'absorption UV-visible des films des différents copolymères déposés sur lames de quartz au cours de leur photo-irradiation à 330 nm puis à 430 nm. Les évolutions sont semblables à celles observées en solution et comparables pour les différents copolymères étudiés. L'observation d'un état photo-stationnaire après 20 min d'irradiation à $\lambda=330$ nm puis le retour complet à l'état initial après 20 min d'irradiation à $\lambda=430$ nm a permis de fixer les temps d'irradiation à 20 min pour les études de mouillage (annexe II).

2 Caractérisation des films déposés par microscopie à force atomique

La Figure 3-14 montre les images AFM des films des homopolymères et des copolymères poly(Azo-co-AcRf6) de différentes compositions molaires obtenues à des échelles de 10 μ m x 10 μ m et 1 μ m x 1 μ m. La surface des dépôts de poly(Azo) et de poly(Azo-co-AcRf6) apparaît lisse et relativement homogène, avec une rugosité inférieure à 1 nm à l'échelle 1 μ m x 1 μ m. Le poly(AcRf6), quant à lui, a été déposé sur une feuille de téflon qui confère au film une rugosité bien supérieure (15 nm) ; l'échelle en z des images de poly(AcRf6) est ainsi différente.

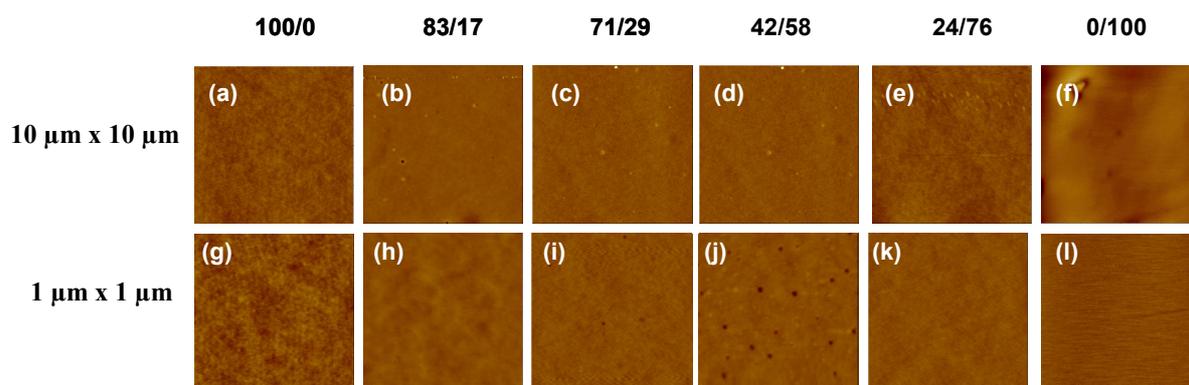


Figure 3-14: Images AFM (10 μm x 10 μm et 1 μm x 1 μm) des films spin-coatés de poly(Azo) (a,g), des copolymères poly(Azo-co-AcRf6) de compositions molaires 83/17 (b,h), 71/29 (c,i), 42/58 (d,j), 24/76 (e,k) et de poly(AcRf6) (f,l); échelles en z : 25 nm et 15 nm pour les images 10 μm x 10 μm et 1 μm x 1 μm respectivement, (à l'exception du poly(AcRf6) (200 nm et 100 nm, respectivement).

Les surfaces ont ensuite été imagées après 20 min de photo-irradiation UV à 330 nm puis après un cycle complet comprenant 20 min d'irradiation UV (330 nm) suivies de 20 min d'irradiation visible (430 nm). La Figure 3-15 montre à titre d'exemple les images obtenues pour le film du copolymère poly(Azo-co-AcRf6) de fraction molaire 83/17. La topographie des films n'est pas modifiée au cours des différentes étapes des cycles d'irradiation. On note néanmoins la présence de grains de poussières qui s'accroît avec le nombre de cycles d'irradiation UV-visible.

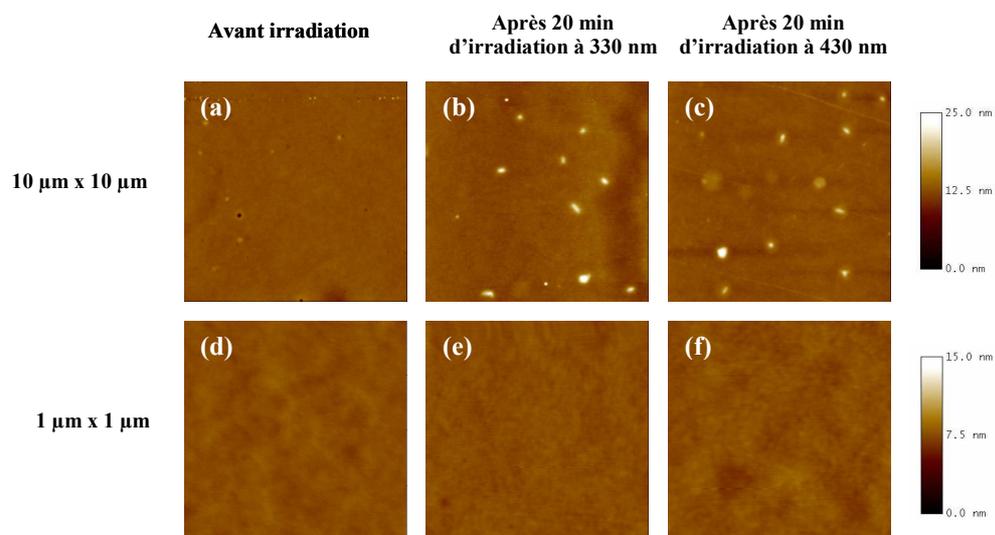


Figure 3-15 : Images AFM du film spin-coaté du copolymère poly(Azo-co-AcRf6) (83/17) avant irradiation (a,d), après 20 min d'irradiation à 330 nm (b,e) après un cycle complet de 40 min d'irradiation UV/visible (430 nm) (c,f).

3 Etude des propriétés de mouillage

3-1 Angles de contact de l'eau et du diiodométhane

Les propriétés de mouillage de l'eau et du diiodométhane sur les surfaces des films spin-coatés de poly(Azo), poly(AcRf6) et des différents copolymères poly(Azo-co-AcRf6) ont ensuite été étudiées.

3-1-1 Avant photo-irradiation

Les valeurs des angles d'avancée θ_a et de reculée θ_r de l'eau et du diiodométhane mesurés avant photo-irradiation sont présentées dans le Tableau 3-4. L'hystérésis de l'angle de contact $\Delta\theta^{\text{trans}}_h = \theta_a - \theta_r$ est également indiquée.

Poly(Azo-co-AcRf6)	Eau			Diiodométhane		
	$\theta_a(^{\circ})$	$\theta_r(^{\circ})$	$\Delta\theta^{\text{trans}}_h = \theta_a - \theta_r$	$\theta_a(^{\circ})$	$\theta_r(^{\circ})$	$\Delta\theta^{\text{trans}}_h = \theta_a - \theta_r$
100/0	89,8 ± 0,7	57,8 ± 0,9	32,0 ± 1,6	80,2 ± 1,6		
83/17	100,4 ± 0,7	73,8 ± 1,3	26,6 ± 2,0	88,6 ± 0,6		
71/29	115,8 ± 1,2	66,2 ± 1,0	49,6 ± 2,2	95,6 ± 0,6		
42/58	120,5 ± 1,1	69,7 ± 0,9	50,8 ± 2,0	101,1 ± 1,5		
24/76	124,9 ± 0,6	76,0 ± 1,2	48,9 ± 1,8	103,7 ± 0,5	40,7 ± 0,9	63,0 ± 1,4
0/100	125,3 ± 0,6	80,3 ± 0,5	45,0 ± 1,1	105,8 ± 0,6	49,1 ± 0,4	56,7 ± 1,0

Tableau 3-4: Angles d'avancée (θ_a), angles de reculée (θ_r) et hystérésis ($\Delta\theta^{\text{trans}}_h = \theta_a - \theta_r$) de l'angle de contact de l'eau et du diiodométhane mesurés sur les films spin-coatés des homopolymères poly(Azo), poly(AcRf6) et sur les copolymères poly(Azo-co-AcRf6) de différentes compositions molaires.

L'angle d'avancée de l'eau augmente avec la proportion en monomère fluoré, atteignant une valeur de 125° pour l'homopolymère poly(AcRf6), cohérente avec celle attendue pour une surface fluorocarbonée [36]. L'hystérésis de l'angle de contact de l'eau ($\theta_a - \theta_r$) est de l'ordre de 30° sur les surfaces du polyacrylate d'azobenzène et du poly(Azo-co-AcRf6) (83/17), et atteint une valeur voisine de 50° sur les films des autres copolymères. Cette augmentation de l'hystérésis n'est pas liée à une différence de rugosité des films aux échelles sondées en AFM et résulte plus probablement des hétérogénéités chimiques. L'hystérésis de l'angle de contact mesurée sur le poly(AcRf6), de l'ordre de 45°, ne peut être

comparée à celle obtenue sur les autres échantillons en raison du dépôt du film sur une feuille en téflon plus rugueuse que le verre.

Dans le cas du diiodométhane, les angles d'avancée augmentent également avec la fraction molaire de monomère fluoré, de 80,2° pour le film de poly(Azo) à 105,8° pour celui de poly(AcRf6). Les mesures d'angles de reculée n'ont pu être effectuées que sur les films de poly(AcRf6) et du copolymère le plus riche en AcRf6, le poly(Azo-co-AcRf6) (24/76). En effet, pour les autres fractions molaires et l'homopolymère poly(Azo), un phénomène d'accrochage de la goutte a été constaté. Yang et *coll.* [37] ont utilisé le diiodométhane pour étudier l'effet photo-induit de groupements azobenzène sur les angles de contact. Sur les surfaces de silicium silanisées et fonctionnalisées par des groupements azobenzène portant une chaîne hydrocarbonée (CH₂)₄CH₃ étudiées par les auteurs, ce phénomène d'accrochage n'a pas été observé.

Les valeurs des angles d'avancée de l'eau (89,8°) et du diiodométhane (80,2°) mesurés sur les films de poly(Azo) peuvent être comparées à celles reportées dans la littérature pour d'autres surfaces portant des groupements azobenzène. Siewierski et *coll.* [32] et Delorme et *coll.* [34] ont mesuré des angles statiques de l'eau de 75° et 69° respectivement sur une monocouche auto-assemblée d'alkyl-siloxanes fonctionnalisés par des groupements azobenzène, nettement inférieurs à l'angle d'avancée obtenu sur le film spin-coaté de poly(Azo), peut-être en raison d'un meilleur arrangement des groupements azobenzène. Des valeurs d'angles d'avancée de l'eau ont été reportées sur des surfaces fonctionnalisées par des groupements azobenzène portant une chaîne hydrocarbonée en position para (Azo-(CH₂)_nCH₃). Des angles de 94° et 101,3° ont été respectivement obtenus par Oh et *coll.* [17] sur des monocouches de calix[4]resorcinarenes portant 4 groupements Azo- (CH₂)₇CH₃ et par Yang et *coll.* [37] sur des surfaces de silicium silanisées et fonctionnalisées par des Azo - (CH₂)₄CH₃. L'accroissement de l'hydrophobie est cohérent avec la présence des chaînes hydrocarbonées en surface. Les hystérésis de l'angle de contact $\Delta\theta^{\text{trans}}_{\text{h}}$ reportées par ces deux auteurs sont très différentes, 54° dans le cas des calix[4]resorcinarenes modifiés et 25,3° pour les surfaces étudiées par Yang et *coll.* [37] L'absence de données sur les rugosités des différentes surfaces rend impossible la comparaison avec la valeur obtenue sur les films spin-coatés de poly(Azo) ($\Delta\theta^{\text{trans}}_{\text{h}} = 32^\circ$).

En ce qui concerne le diiodométhane, la valeur d'angle d'avancée reportée sur ce type de surfaces par Yang et *coll.* [37], 54,1°, est bien inférieure à celle mesurée sur les surfaces de poly(Azo) (80,2°). Pourtant, comme cela vient d'être mentionné, les surfaces étudiées par Yang et *coll.* [37] sont plus hydrophobes que celles de poly(Azo).

Afin d'estimer la composition surfacique en groupements azobenzène et fluorés à la surface des films spin-coatés, l'évolution des cosinus des angles d'avancée de l'eau et du diiodométhane avec la composition molaire a été comparée à celle donnée par la loi de Cassie-Baxter (Figure 3-16) :

$$\cos \theta_{a,\text{copolymère}} = x \cos \theta_{a,\text{Azo}} + (1-x) \cos \theta_{a,\text{AcRf6}},$$

où x est la fraction surfacique occupée par le poly(Azo) et $\theta_{a,\text{Azo}}$ et $\theta_{a,\text{AcRf6}}$, les angles d'avancée mesurés respectivement sur les films des homopolymères poly(Azo) et poly(AcRf6).

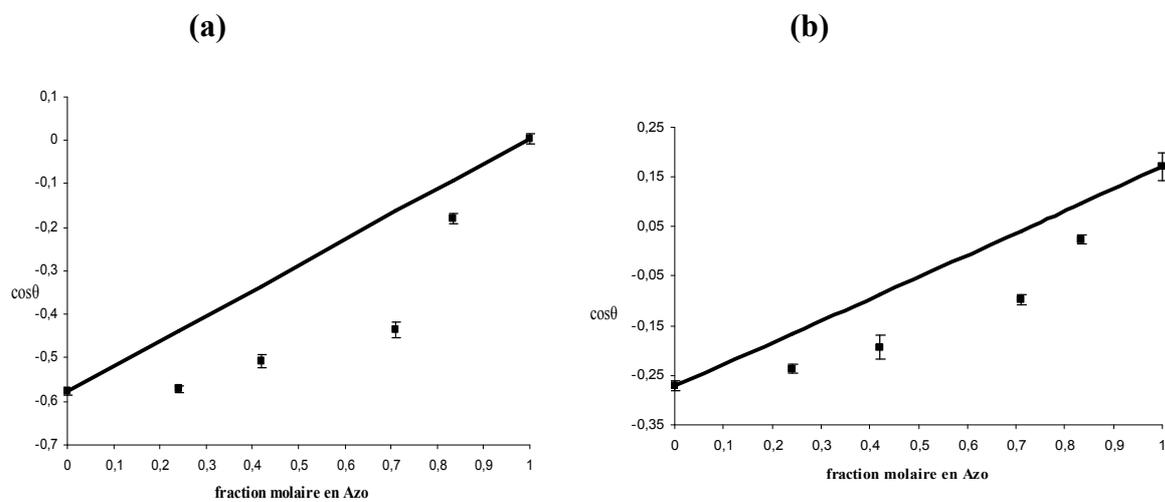


Figure 3-16 : Evolution de $\cos(\theta)_{a,\text{copolymère}}$ (■) mesurés sur les films spin-coatés en fonction de la fraction molaire x en azobenzène dans le copolymère pour (a) l'eau et (b) le diiodométhane. La droite représente la loi de Cassie-Baxter.

Pour les deux liquides, une forte déviation négative par rapport à la droite représentant la loi de Cassie-Baxter est observée. Celle-ci indique que les dépôts présentent en surface une fraction de groupement fluoré plus élevée que la proportion molaire de ce dernier dans le copolymère. La relation de Cassie-Baxter peut alors être utilisée pour estimer la fraction surfacique x en azobenzène à la surface des films de copolymères (Tableau 3-5).

Poly(Azo-co-AcRf6)	x fraction surfacique (%) en poly(Azo) déterminée avec l'eau	x fraction surfacique (%) en poly(Azo) déterminée avec le diiodométhane
83/17	69±4%	67±7%
71/29	25±5%	39±6%
42/58	12±4%	18±9%
24/76	1±3%	8±4%

Tableau 3-5 : Fractions surfaciques x en unité Azo à la surface des films spin-coatés de poly(Azo-co-AcRf6) de différentes compositions molaires, déduites de la relation de Cassie-Baxter à partir des mesures d'angles de contact de l'eau et du diiodométhane.

Compte-tenu des incertitudes, les valeurs obtenues à partir des mesures réalisées avec les deux liquides sont comparables. Le point important est que les fractions surfaciques en groupement azobenzènes sont effectivement très inférieures aux fractions molaires de ces mêmes groupements dans les copolymères. Ainsi, lors de l'élaboration des films, les groupements fluorés se mettent préférentiellement à l'interface film/air.

3-1-2 Après photo-irradiation UV

Les variations des angles d'avancée ($\theta_a^* - \theta_a$) et de reculée ($\theta_r^* - \theta_r$) de l'eau et du diiodométhane mesurées après 20 min d'irradiation à $\lambda=330$ nm des films spin-coatés des homopolymères et des copolymères sont reportées dans le Tableau 3-6 et également sur la Figure 3-17.

Poly(Azo-co-AcRf6)	Eau		Diiodométhane	
	$\theta_a^* - \theta_a$ (°)	$\theta_r^* - \theta_r$ (°)	$\theta_a^* - \theta_a$ (°)	$\theta_r^* - \theta_r$ (°)
100/0	-5,1 ± 1,5	-5,8 ± 1,6	-50,2±2,4	/
83/17	-3,1 ± 1,4	-7,9 ± 2,3	-38,1±2,3	/
71/29	-6,5 ± 3,1	-9,1 ± 2,2	-20,4±1,1	/
42/58	-3,6 ± 2,0	-5,1 ± 2,0	-10,3±3,2	/
24/76	-3,6 ± 1,5	-5,0 ± 2,5	-2,0±1,2	-5,3±1,6
0/100	-0,1 ± 1,0	1,1 ± 1,3	0,2±1,0	-0,4±1,0

Tableau 3-6 : Variation des angles d'avancée ($\theta_a^* - \theta_a$), de reculée ($\theta_r^* - \theta_r$) de l'eau et du diiodométhane mesurés après 20 min d'irradiation à 330 nm sur les films spin-coatés des homopolymères poly(Azo) et poly(AcRf6) et des copolymères poly(Azo-co-AcRf6) de différentes compositions molaires.

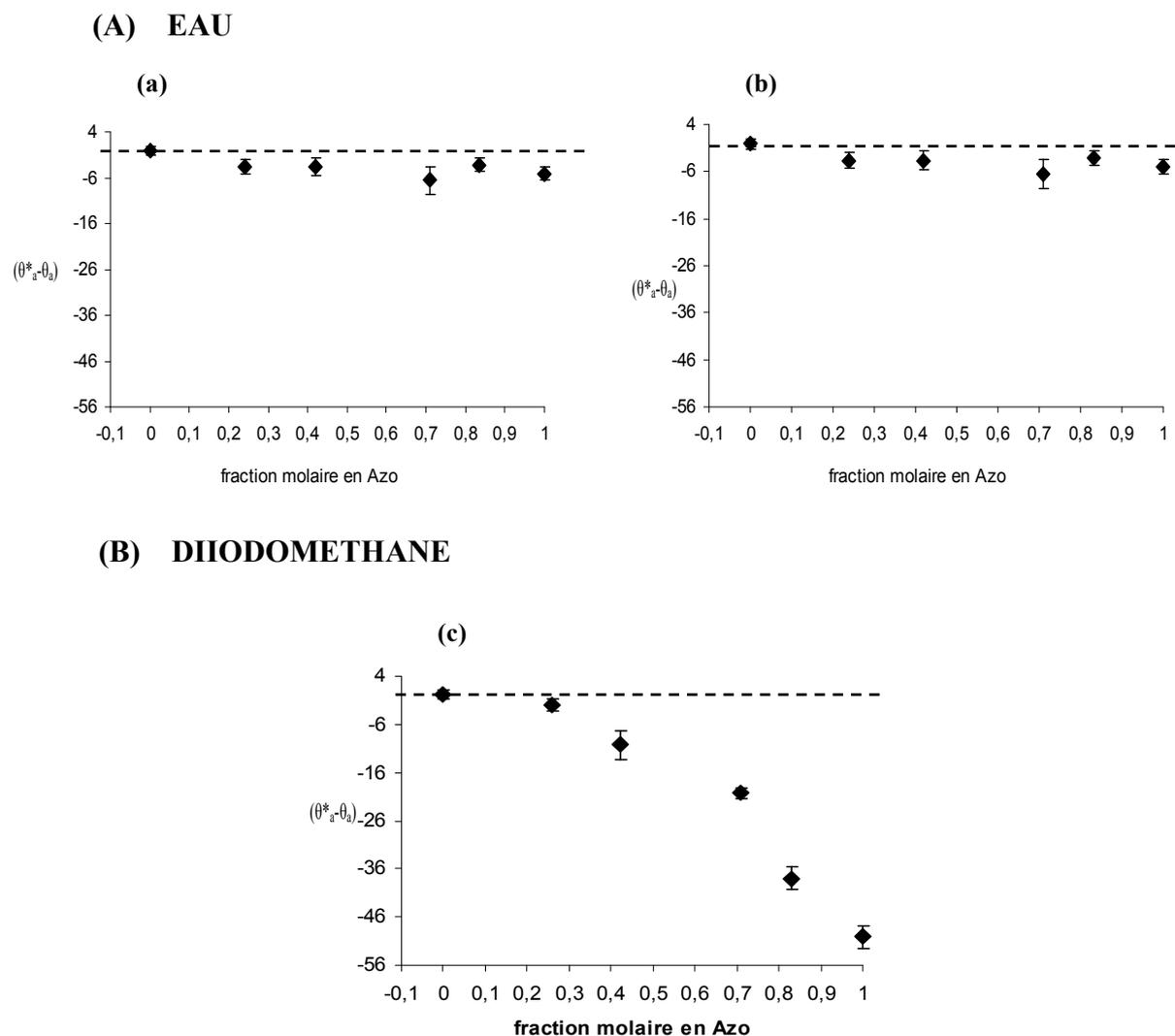


Figure 3-17 : Variation en fonction de la fraction molaire en azobenzène dans les copolymères poly(Azo-co-AcRf6), des angles d'avancée ($\theta_a^* - \theta_a$) et de reculée ($\theta_r^* - \theta_r$) de l'eau (A) et des angles d'avancée ($\theta_a^* - \theta_a$) du diiodométhane (B) mesurés sur les films spin-coatés après 20 min de photo-irradiation à 330 nm.

Après photo-irradiation, les angles d'avancée et de reculée mesurés avec l'eau et le diiodométhane sur le film de l'homopolymère poly(AcRf6) ne varient pas; ce résultat est en accord avec l'absence de groupements photosensibles.

Après photo-irradiation des films de Poly(Azo) et des différents copolymères poly(Azo-co-AcRf6), les angles d'avancée des deux liquides décroissent ce qui est cohérent avec la modification du moment dipolaire des groupements azobenzène lors de l'isomérisation *trans*→*cis* photo-induite. Cependant l'amplitude des variations dépend significativement du liquide utilisé.

Ainsi, compte-tenu des incertitudes, les variations des angles d'avancée de l'eau dépendent peu de la composition molaire des copolymères et sont relativement modestes (3 à

6°). Au contraire, l'amplitude des variations des angles d'avancée du diiodométhane augmente en fonction de la proportion molaire en azobenzène, atteignant 50° sur le film de poly(Azo). L'amplitude la plus élevée étant mesurée sur le film de poly(Azo), l'isomérisation *trans*→*cis* ne semble pas entravée par la densité de groupements photosensibles dans le polymère. En outre, compte-tenu des faibles proportions en groupements photosensibles estimées par la loi de Cassie-Baxter à la surface des films de copolymères riches en groupement fluoré, les variations d'angles encore significatives observées (10°) pour la fraction (42/58) en particulier sont probablement liées à un effet de l'isomérisation *trans*→*cis* des groupements azobenzène en surface mais également de la couche adjacente et/ou de la microstructure des polymères.

Dans le cas de l'eau, les modifications de l'amplitude des variations de l'angle d'avancée avec la proportion molaire en azobenzène sont certainement masquées par les faibles amplitudes ($\theta_a^* - \theta_a$) mesurées comparativement aux incertitudes.

En ce qui concerne l'angle de reculée de l'eau, il diminue après photo-irradiation, de 5 à 9° selon les films, sans que des différences significatives de l'amplitude ne soient détectées en fonction de la proportion molaire en azobenzène, de la même manière que pour l'angle d'avancée.

Afin d'évaluer l'effet de l'introduction de monomères fluorés à la surface des films spin-coatés sur la faculté des groupements azobenzènes à s'isomériser, nous avons calculé à partir de la loi de Cassie les angles d'avancée que l'on obtiendrait sur les films de copolymères si le même pourcentage de groupements azobenzène que dans les films de poly(Azo) s'isomérisaient. Ainsi :

$$\text{- avant photo-irradiation : } \cos \theta_{a,\text{copolymère}} = x \cos \theta_{a,\text{Azo}} + (1-x) \cos \theta_{a,\text{AcRf6}}$$

$$\text{- après photo-irradiation : } \cos \theta_{a^*,\text{copolymère}} = x \cos \theta_{a^*,\text{Azo}} + (1-x) \cos \theta_{a,\text{AcRf6}}$$

où $\theta_{a^*,\text{copolymère}}$ et $\theta_{a^*,\text{Azo}}$ sont les angles d'avancée mesurés respectivement sur les films de copolymère et de poly(Azo) après photo-irradiation.

La première équation nous a permis précédemment d'estimer la fraction surfacique x occupée par les groupements azobenzène à la surface de chaque film de copolymère (Tableau 3-5). Cette fraction peut être introduite dans la seconde équation afin de calculer $\theta_{a^*,\text{copolymère}}$. La Figure 3-18 montre la comparaison des valeurs expérimentales et calculées de $\theta_{a^*,\text{copolymère}}$ dans le cas du diiodométhane.

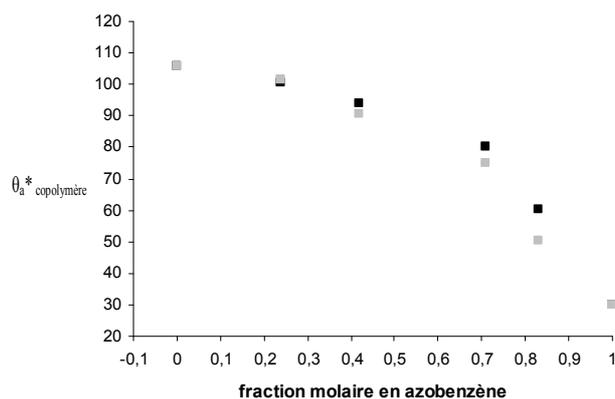


Figure 3-18 : Valeurs expérimentales (■) et calculées (■) des angles d'avancée θ_a^* ,réseau mesurés sur les réseaux après photo-irradiation

Pour les fractions riches en groupements azobenzène (copolymère de composition (83/17) et (71/29)), les valeurs expérimentales de θ_a^* ,copolymère sont inférieures à celles calculées (de $9,8^\circ$ pour la fraction molaire (83/17)). Le pourcentage de groupements azobenzène s'isomérisant dans les films de copolymères semble donc plus élevée que dans le film spin-coaté d'homopolymère poly(Azo). La diminution de la densité surfacique des groupements azobenzène en les associant à des groupements fluorés favoriserait ainsi leur isomérisation qui semble partiellement entravée dans le film de poly(Azo).

Les variations de l'angle d'avancée obtenues après photo-irradiation du film spin-coaté de poly(Azo) ($\theta_a^* - \theta_a = -5^\circ$) sont voisines mais néanmoins un peu plus faibles que celles mesurées par Oh et coll. [17] sur des monocouches de calix[4]resorcinarènes modifiés par des groupements Azo-(CH₂)₇CH₃ ($\theta_a^* - \theta_a = -8^\circ$) et par Yang et coll. [37] sur des surfaces de silicium silanisées et fonctionnalisées par des Azo-(CH₂)₄CH₃ ($\theta_a^* - \theta_a = -12^\circ$). Par contre, les variations de l'angle de reculée sont identiques à celles obtenues par Oh et coll. [17] ($\theta_r^* - \theta_r = -6^\circ$) alors que Yang et coll. [37] ont mesuré une augmentation de l'angle de reculée après isomérisation *trans*→*cis* ($\theta_r^* - \theta_r = 11^\circ$). Ces auteurs ont aussi mesuré une diminution de l'angle d'avancée du diiodométhane ($\theta_a^* - \theta_a = -12^\circ$) néanmoins bien inférieure à celle mise en évidence sur les films de poly(Azo).

La Figure 3-19 illustre la vérification de la condition nécessaire à la mise en mouvement d'une goutte d'eau sur les surfaces étudiées :

$$\Delta\theta_s > \Delta\theta_h^{\text{trans}}$$

Avec $\Delta\theta_s = \theta_{a\text{ trans}} - \theta_{a\text{ cis}} = \theta_a - \theta_a^*$ et $\Delta\theta_h^{\text{trans}} = \theta_{a\text{ trans}} - \theta_{r\text{ trans}} = \theta_a - \theta_r$

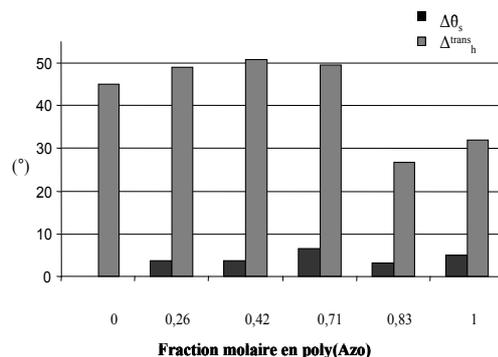


Figure 3-19 : Comparaison de $\Delta\theta_s = \theta_{a\text{ trans}} - \theta_{a\text{ cis}}$ et $\Delta\theta_h^{\text{trans}} = \theta_{a\text{ trans}} - \theta_{r\text{ trans}}$ mesurés avec l'eau sur les films spin-coatés de poly(Azo-co-AcRf6) de différentes compositions molaires.

Sur l'ensemble des échantillons, $\Delta\theta_s$ est inférieur à $\Delta\theta_h^{\text{trans}}$. La condition nécessaire au déplacement d'une goutte d'eau sur ces surfaces n'est donc pas satisfaite, de la même manière que sur les surfaces modifiées par des groupements azobenzène décrites dans la littérature. L'écart ($\Delta\theta_s - \Delta\theta_h^{\text{trans}}$) est environ 20° plus faible sur les deux surfaces comportant les plus grandes densités de groupements azobenzène (poly(Azo) et copolymère poly(Azo-co-AcRf6) (83/17)). Cet effet n'est néanmoins pas lié à une diminution plus importante de l'angle d'avancée après photo-irradiation mais résulte d'une hystérésis de l'angle de contact plus faible pour ces deux compositions. Sur ces deux surfaces, les écarts ($\Delta\theta_s - \Delta\theta_h^{\text{trans}}$) obtenus sont de $-26,9^\circ$ et $-23,4^\circ$ et ces valeurs sont intermédiaires entre celles mesurées par Oh et *coll.* [17] ($\Delta\theta_s - \Delta\theta_h^{\text{trans}} = -46^\circ$) et par Yang et *coll.* [37] ($\Delta\theta_s - \Delta\theta_h^{\text{trans}} = -13^\circ$).

En ce qui concerne le diiodométhane, bien qu'une variation significative de l'angle d'avancée après photo-irradiation ait été observée l'impossibilité de mesurer les angles de reculés ne permet pas de prédire la mise en mouvement ou non de ce liquide.

3-2 Modulation des propriétés de mouillage en alternant irradiation UV-visible

L'évolution des valeurs des angles d'avancée et de reculée de l'eau mesurés sur les films spin-coatés des copolymères poly(Azo-co-AcRf6) a été étudiée sur 3 cycles alternant 20 min d'irradiation à 330 nm et 20 min d'irradiation à 430 nm. A titre d'exemple, les résultats obtenus pour le copolymère de composition molaire 42/58 sont reportés dans le Tableau 3-7 et sur la Figure 3-20. La reproductibilité des mesures a été observée sur trois échantillons différents.

	Avant irradiation	Premier Cycle		Deuxième cycle		Troisième cycle	
		Après irradiation 330nm	Après irradiation 430nm	Après irradiation 330nm	Après irradiation 430nm	Après irradiation 330nm	Après irradiation 430nm
θ_a (°)	120,4±1,4	116,4±1,0	121,0±0,57	117,4±1,3	119,7±0,9	118,5±3,3	119,4±2,0
θ_r (°)	68,9±1,3	65,3±0,6	70,1±1,9	66,2±2,0	71,0±0,9	59,1±7,0	69,6±4,6

Tableau 3-7 : Cycles d'irradiation UV-visible : angle d'avancée (θ_a) et angle de reculée (θ_r) mesurés sur 3 cycles pour le film spin-coatés poly(Azo-co-AcRf6) (42/58).

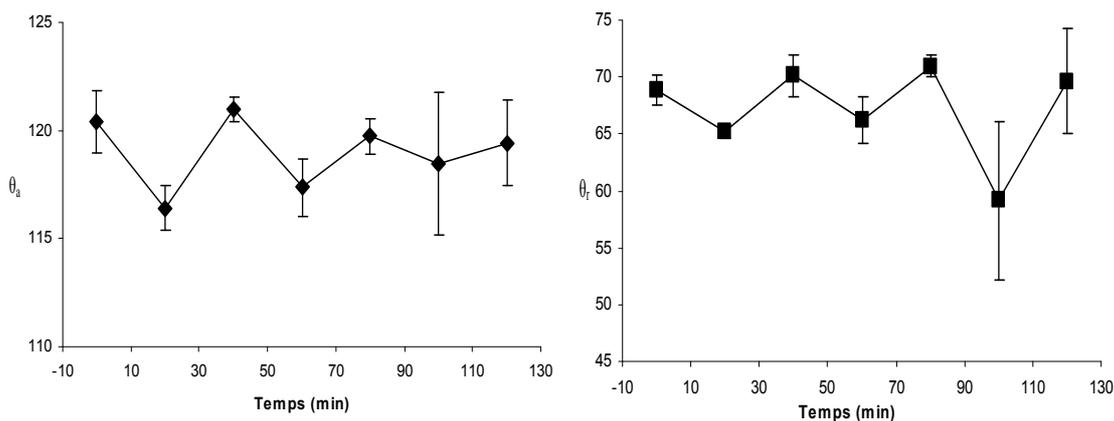


Figure 3-20 : (a) Angle d'avancée θ_a et (b) angle de reculée θ_r , mesurés sur les films spin-coatés poly(Azo-co-AcRf6) (42/58), pour trois cycles d'irradiation UV/visible.

Les variations d'angles de contact après irradiation obtenues pour le deuxième cycle sont similaires à celles relevées sur le premier cycle. Au cours du troisième cycle en revanche, les écart-types augmentent de façon significative ce qui traduit une dégradation des films spin-coatés poly(Azo-co-AcRf6) dont l'épaisseur est seulement de 50 nm. Les mêmes observations ont été réalisées pour les films obtenus avec les copolymères comportant d'autres fractions molaires.

La réversibilité des propriétés de mouillage de ces films spin-coatés est vérifiée. Néanmoins, leur stabilité doit être améliorée en modifiant les conditions de dépôt ou en utilisant des polymères de masse plus élevée afin d'obtenir des films plus épais et mieux ancrés sur le substrat.

L'étude des propriétés de mouillage réalisée sur les films spin-coatés montre que ces films se dégradent au-delà de 2 cycles complets d'isomérisation. Des échantillons massiques ont donc été élaborés sous forme de co-réseaux. Ainsi, des réseaux de poly(acrylate

azobenzène-co-acrylate fluoré) ont été synthétisés à partir de différentes compositions en acrylate d'azobenzène et en acrylate fluoré.

V Elaboration des réseaux de copolymères

Nous avons élaboré des réseaux de copolymères à partir de proportions massiques en monomères identiques à celles choisies pour la synthèse des poly(Azo-co-AcRf6), c'est-à-dire 90/10, 70/30, 50/50 et 30/70.

La synthèse décrite est celle du réseau poly(Azo-co-AcRf6) de composition massique initiale 50/50 en monomères.

1 Synthèse du réseau poly(Azo-co-AcRf6) (50/50)

La polymérisation/réticulation de l'acrylate d'azobenzène et de l'acrylate fluoré est amorcée par voie radicalaire. Les deux monomères introduits en proportion équimassique (0,5 g) sont solubilisés dans 3 mL de DMF fraîchement distillé, bon solvant des 2 monomères. Le réticulant, l'éthylène glycoldiméthacrylate (EGDMA), est ensuite introduit, à hauteur de 10 % en masse par rapport aux monomères. Le mélange est homogénéisé sous atmosphère d'argon, puis l'amorceur radicalaire AIBN (5 % en masse) est ajouté. Le mélange est alors coulé dans des moules et un traitement thermique de 12 h à 70°C puis 2 h de post-cuisson à 100°C est appliqué. Après démoulage, les échantillons ont été séchés sous vide à 120°C pendant 48 h.

Les réseaux d'autres compositions sont obtenus en faisant varier la proportion massique des 2 monomères, et en ajustant la quantité de solvant afin d'avoir un mélange initial homogène. Par contre, des les proportions de réticulant EGDMA et d'AIBN restent fixes par rapport aux monomères (Partie Expérimentale § III-B-3).

2 Détermination de la fraction soluble

Les réseaux poly(Azo-co-AcRf6) de différentes compositions massiques sont extraits dans un soxhlet durant 48 h, en utilisant du dichlorométhane comme solvant d'extraction. Les fractions solubles extraites mesurées sur les matériaux sont reportées dans le Tableau 3-8.

réseaux poly(Azo-co-AcRf6) proportions massiques introduites	Fraction soluble massique (%)
100/0	13±1
90/10	10±1
70/30	9±1
50/50	9±1
30/70	9±1
0/100	2±1

Tableau 3-8: Fractions solubles extraites (FS) des réseaux poly(Azo-co-AcRf6) de différentes compositions massiques et des réseaux simples respectifs.

Les fractions solubles sont de l'ordre de 9 % pour tous les réseaux de copolymères. Ces valeurs, bien qu'acceptables, sont quelque peu élevées. Le réseau de poly(Azo) présente la fraction la plus élevée (13 %). Il est possible que ce monomère ne soit pas très réactif (les rapports de réactivité devront être déterminés par la suite) et explique une partie des résultats. Il est à noter que nous avons testé différentes conditions de synthèse pour tenter d'améliorer ces résultats mais sans succès. Les conditions décrites précédemment ont donc été conservées.

Les produits extraits des différents réseaux ont été analysés par RMN ^1H (Figure 3-21).

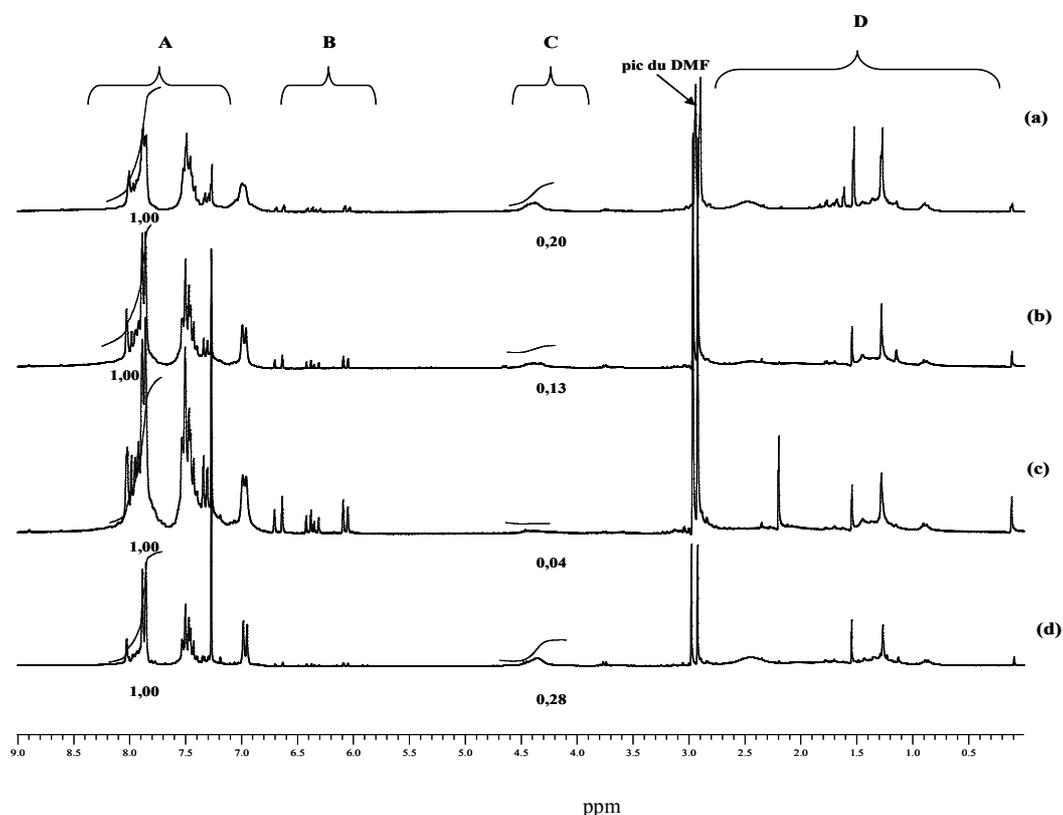


Figure 3-21 : Spectres RMN ^1H des produits extraits des différents réseaux poly(Azo-co-AcRf6) (a) 90/10 (b) 70/30 (c) 50/50 (d) 30/70. Sous les pics sont reportées les valeurs des intégrations.

Sur les spectres RMN ^1H des différents co-réseaux on note la présence des déplacements chimiques à 6,10-6,80 ppm (zone B) attribués aux protons acrylate. Les protons caractéristiques du groupement azobenzène sont également détectés entre 7,31-7,80 ppm (zone A). On constate également la présence à 4,32 ppm des protons CH_2 caractéristique du groupement fluoré (zone C) ainsi que celle des groupements vinyliques à 2,55 et 1,43 ppm (zone D).

A partir des spectres RMN ^1H des produits extraits, nous avons quantifié la proportion molaire en chacun des dérivés azobenzène et fluoré contenue dans les fractions solubles. En effet, en normalisant les protons (4H) à 7,80 ppm correspondant aux unités azobenzène et en intégrant les protons (2H) à 4,32 ppm attribués aux greffons fluorés, il est possible de déterminer la proportion molaire des deux constituants (Azo et AcRf6).

Pour l'ensemble des réseaux, la proportion en constituant Azo extraite est supérieure à la proportion en constituant AcRf6. Ainsi, on extrait préférentiellement de l'acrylate d'azobenzène (zones A et B) et du poly(Azo) (zones A et D). La qualité de réticulation des réseaux semble donc dépendre essentiellement du composé azobenzène. De plus, la dispersion des valeurs des intégrations des pics caractéristiques des groupements fluorés (Figure 3-21, zone C) montre qu'en tout état de cause, les composés extraits ne sont pas des copolymères statistiques. Il en est donc certainement de même pour les réseaux correspondants. Par ailleurs, le polyacrylate fluoré est très peu soluble dans le dichlorométhane. Il est donc possible que les chaînes fluorées de grande masse, non greffées, n'aient pas été extraites des matériaux dans les conditions utilisées. Au vu de ces résultats, nous n'avons pas pu, contrairement à ce que nous souhaitions, déterminer, par différence, la composition exacte des réseaux élaborés.

3 Analyse thermique : DMTA

L'ensemble des réseaux élaborés a été caractérisé par DMTA. La Figure 3-22 présente les courbes du facteur de perte ($\tan \delta$) ainsi que du module de conservation en fonction de la température pour les réseaux de poly(Azo-co-AcRf6) et les réseaux d'homopolymères. Afin de comparer les différents matériaux entre eux, tous les modules de conservation ont été normalisés à 3000 MPa à -50°C .

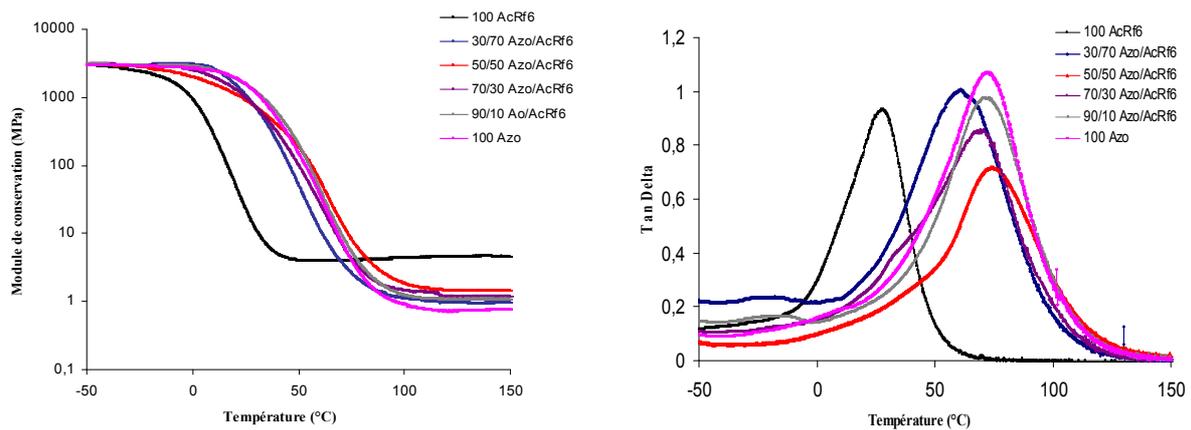


Figure 3-22 : Courbes de module de conservation et $\tan \delta$ en fonction de la température des réseaux simples de polyacrylate d'azobenzène, de polyacrylate fluoré et des réseaux de poly(Azo-co-AcRf6) (90/10), (70/30), (50/50), et (30/70).

L'ensemble des réseaux de poly(Azo-co-AcRf6) présente une variation du module de conservation très similaire à celle du réseau simple poly(Azo). Ainsi, au plateau caoutchoutique, les modules de conservation de l'ensemble des matériaux sont de l'ordre de 1 MPa comme celui du réseau simple de polyacrylate d'azobenzène, alors que le module du réseau simple de polyacrylate fluoré est de 5 MPa.

Les valeurs des T_{α} pour l'ensemble des échantillons sont reportées dans le Tableau 3-9.

Réseaux poly(Azo-co-AcRf6)	T_{α} (°C)
100/0	75
90/10	73
70/30	71
50/50	72
30/70	61
0/100	30

Tableau 3-9 : Température de relaxation mécanique des réseaux simples et des réseaux de poly(Azo-co-AcRf6).

Comme cela est attendu, la T_{α} du réseau fluoré polyacrylate est supérieure de 42 °C à la T_g du poly(AcRf6) linéaire ($T_g = -12^{\circ}\text{C}$ cf. § I-3-3). Par contre, la T_{α} du réseau poly(Azo) est inférieure de 17°C à la T_g du polymère linéaire correspondant ($T_g = 92^{\circ}\text{C}$), ce qui est surprenant. En effet, un polymère réticulé présente généralement une relaxation mécanique à une température plus élevée que lorsqu'il est linéaire. Ce décalage peut éventuellement être expliqué par la présence de 13% en masse de fraction soluble qui peut agir comme plastifiant.

A l'exception du réseau poly(Azo-co-AcRf6)(70/30), une seule température de relaxation mécanique est observée pour l'ensemble des échantillons. La T_α augmente avec la proportion massique en azobenzène dans le réseau. Néanmoins, les T_α mesurées pour les compositions (50/50), (70/30) et (90/10) sont très proches de celle du réseau poly(Azo). En revanche, la T_α du réseau poly(Azo-co-AcRf6) (30/70) est relevée entre celles des deux réseaux simples.

Bien que la loi de Fox soit initialement utilisée pour les T_g des copolymères linéaires, nous l'avons néanmoins utilisée avec les T_α pour caractériser nos matériaux. Les valeurs expérimentales de $1/T_\alpha$ en fonction de la fraction massique initiale w_1 en azobenzène sont reportées Figure 3-23. La droite représente la relation de Fox. La loi de Fox est vérifiée uniquement pour les fractions riches en azobenzène (supérieures à 90 % en masse).

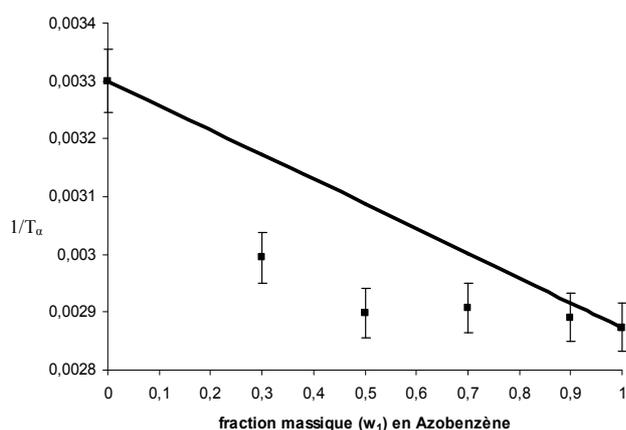


Figure 3-23 : $1/T_\alpha$ mesuré sur les co-réseaux poly(Azo-co-AcRf6) (■) et calculé par la relation de Fox (—) en fonction de la proportion massique w_1 en unité de répétition azobenzène.

La déviation par rapport à la relation de Fox est encore plus marquée que dans le cas des copolymères linéaires (cf. § I-3-3). Cela suggère que les matériaux synthétisés ne sont pas statistiques. De plus, au vu des valeurs de module de conservation, on peut supposer que le réticulant EGDMA réagit préférentiellement avec l'acrylate d'azobenzène pour former un réseau riche en unité azobenzène tandis que les acrylates fluorés formeraient plutôt des chaînes pendantes sur ce dernier. Il faut cependant noter, hormis pour le réseau poly(Azo-co-AcRf6)(70/30), que l'ensemble des réseaux obtenus restent homogènes puisque une seule T_α est détectée.

4 Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM)

La topographie des réseaux de poly(Azo-co-AcRf6) a été étudiée par AFM aux échelles 10 μm x 10 μm et 1 μm x 1 μm (Figure 3-24).

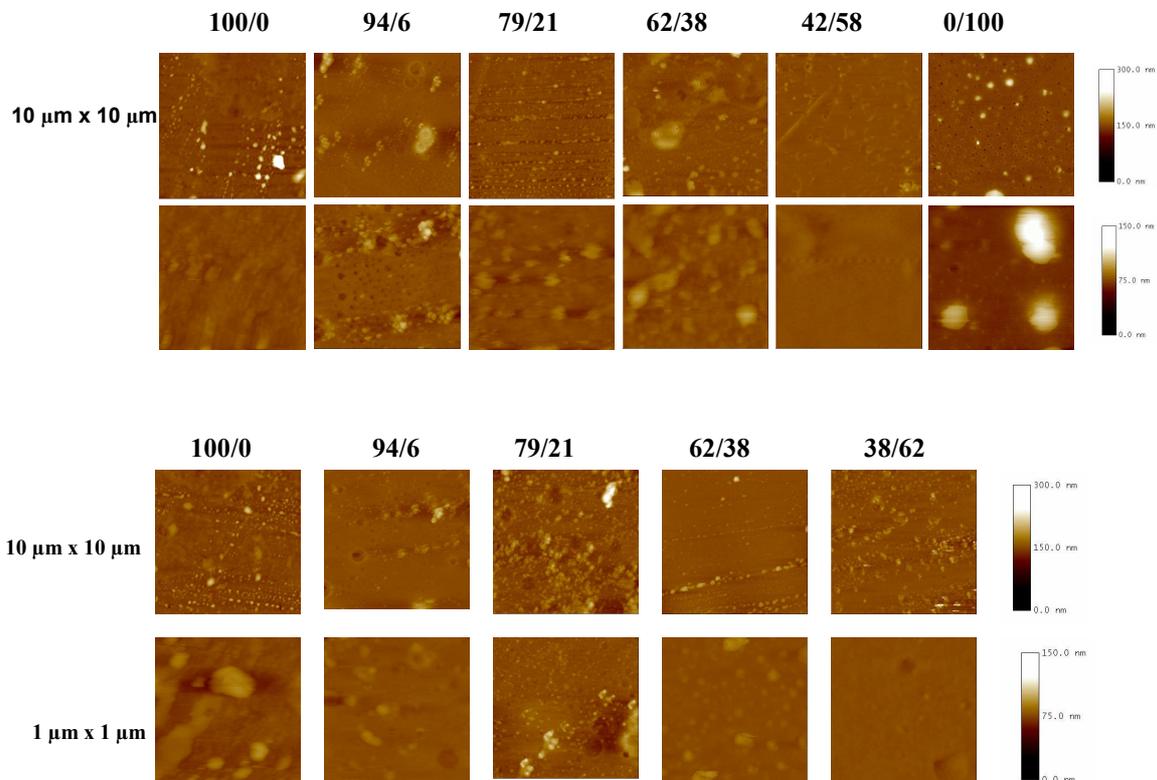


Figure 3-24 : Images AFM avant (haut) et après (bas) photo-irradiation 20 min à 330 nm des réseaux poly(Azo-co-AcRf6) à différentes proportions molaires.

La surface de ces réseaux apparaît moins homogène que celle des films spin-coatés correspondants (rugosité inférieure à 1 nm), aux deux échelles considérées. La rugosité de surface du réseau simple poly(AcRf6) est plus élevée (10 nm à l'échelle 1 μm x 1 μm) que celle du réseau simple poly(Azo) et des réseaux de copolymères (5 nm à l'échelle 1 μm x 1 μm). Il est à noter que les réseaux sont élaborés entre plaques de verre et le moule peut conférer une rugosité plus importante ainsi qu'une composition chimique différente aux surfaces.

L'irradiation à 330 nm pendant 20 min ne modifie pas significativement la topographie des réseaux aux échelles étudiées.

5 Etude des propriétés de mouillage des réseaux de copolymères

Les propriétés de mouillage de l'eau et du diiodométhane sur les réseaux simples poly(Azo), poly(AcRf6) et sur les réseaux de poly(Azo-co-AcRf6) ont été étudiées et comparées à celles des films spin-coatés.

5-1 Avant photo-irradiation UV

Les valeurs des angles d'avancée θ_a et de reculée θ_r de l'eau et du diiodométhane mesurées avant photo-irradiation et de l'hystérésis de l'angle de contact ($\Delta\theta^{\text{trans}}_h = \theta_a - \theta_r$) sont présentées dans le Tableau 3-10.

Réseaux de poly(Azo-co-AcRf6)	Eau			Diiodométhane		
	θ_a (°)	θ_r (°)	$\Delta\theta^{\text{trans}}_h = \theta_a - \theta_r$	θ_a (°)	θ_r (°)	$\Delta\theta^{\text{trans}}_h = \theta_a - \theta_r$
100/0	97,2 ± 0,6	58,1 ± 0,8	39,1 ± 1,4	80,1 ± 0,8		
94/6	103,1 ± 0,8	69,0 ± 0,5	34,1 ± 1,3	84,5 ± 0,4		
79/21	107,3 ± 1,2	67,8 ± 1,0	39,5 ± 2,2	87,0 ± 0,7		
62/38	107,6 ± 0,7	71,8 ± 0,4	35,8 ± 1,1	90,8 ± 0,7		
42/58	110,4 ± 1,0	76,2 ± 0,5	34,2 ± 1,5	93,5 ± 0,4	20,9 ± 1,2	72,6 ± 1,6
0/100	119,7 ± 0,6	50,9 ± 2,2	68,8 ± 2,8	102,4 ± 1,2	38,5 ± 0,3	63,9 ± 1,5

Tableau 3-10 : Angles d'avancée (θ_a), angles de reculée (θ_r) et hystérésis ($\Delta\theta^{\text{trans}}_h = \theta_a - \theta_r$) de l'angle de contact de l'eau et du diiodométhane mesurés sur les réseaux poly(Azo), poly(AcRf6) et sur les réseaux de poly(Azo-co-AcRf6) de différentes compositions molaires.

Comme sur les films spin-coatés, les angles d'avancée de l'eau et du diiodométhane augmentent avec la proportion de composé fluoré dans les réseaux. Néanmoins l'amplitude de variation de θ_a entre les réseaux simples poly(Azo) et poly(AcRf6) est de quelques degrés plus faible que celle mesurée entre les films spin-coatés de poly(Azo) et poly(AcRf6). En effet, pour l'eau, θ_a varie de 97 à 120° (respectivement de 90 à 125° sur les films spin-coatés) et pour le diiodométhane, de 80 à 102° (respectivement de 80 à 106° sur les films spin-coatés). Ainsi, la surface des réseaux simples poly(AcRf6) est moins hydrophobe que celle des films spin-coatés correspondants, ce qui peut être attribué, soit à la présence du réticulant PEGDMA, soit au mode d'élaboration qui est réalisé à l'air dans le cas des films spin-coatés et au contact du verre pour le réseau. La surface du réseau simple de poly(Azo) est un peu plus hydrophobe que celle du film spin-coaté de poly(Azo), néanmoins les valeurs de θ_a

obtenues avec le diiodométhane sont identiques sur les deux surfaces. Comme pour les films spin-coatés de poly(Azo), l'angle d'avancée de l'eau est voisin de ceux reportés dans la littérature pour des surfaces fonctionnalisées par des groupements azobenzène [17,37], tandis que celui du diiodométhane est bien supérieur (de 26°) à l'angle mesuré par Yang et *coll.* [37] sur des monocouches de calix[4]resorcinarenes modifiés par des groupements Azo-(CH₂)₇CH₃ [37].

L'hystérésis de l'angle de contact $\Delta\theta^{\text{trans}}_{\text{h}}$ de l'eau mesurée sur le réseau simple poly(Azo) et l'ensemble des réseaux de poly(Azo-co-AcRf6) est comprise entre 34 et 39° selon la composition. L'hystérésis est aussi élevée sur le réseau simple poly(Azo) que sur les réseaux de copolymères, alors qu'elle était plus faible sur le film spin-coaté de poly(Azo) que sur les films des copolymères. La rugosité des différentes surfaces étant semblable, ces variations peuvent résulter des hétérogénéités chimiques présentes ici dans l'ensemble des matériaux en raison de l'introduction d'un réticulant (EGDMA), absent des films spin-coatés et du mode d'élaboration des surfaces. L'hystérésis de l'angle de contact de l'eau mesurée sur le réseau simple poly(AcRf6) est significativement plus élevée ($\Delta\theta^{\text{trans}}_{\text{h}} = 69^\circ$) que celle obtenue sur les autres réseaux. La rugosité de surface est un peu plus élevée (10 nm à l'échelle 1 μm x 1 μm contre 5 nm pour les autres surfaces) ; de plus le réticulant utilisé pour la synthèse du réseau poly(AcRf6) est le PEGDMA (4 unités EGDMA), alors que l'EGDMA est utilisé pour la synthèse du réseau simple poly(Azo) et des réseaux. L'hystérésis nettement plus faible obtenue sur le film spin-coaté de poly(AcRf6) ($\Delta\theta^{\text{trans}}_{\text{h}} = 45^\circ$) dont la rugosité est un peu plus élevée (15 nm) montre que c'est principalement le réticulant qui est à l'origine de la forte hystérésis mesurée sur le réseau simple poly(AcRf6).

De la même manière que pour les films spin-coatés, la composition surfacique en groupements azobenzène et fluorés à la surface des réseaux a été estimée. L'évolution avec la composition molaire des cosinus des angles d'avancée des deux liquides considérés a ainsi été comparée à celle donnée par la loi de Cassie-Baxter (Figure 3-25).

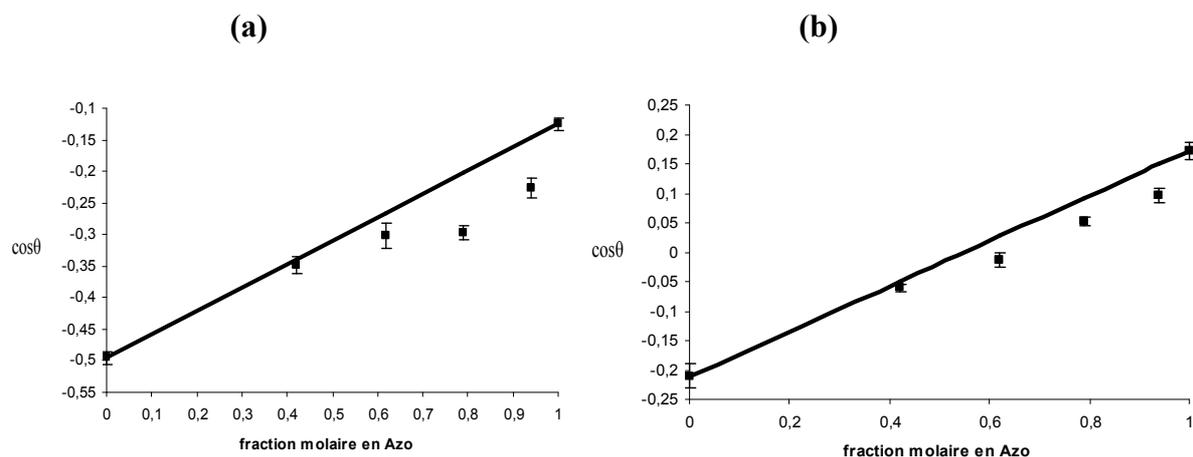


Figure 3-25 : Evolution de $\cos(\theta)_{\text{copolymère}}$ (■) mesurés sur les réseaux de poly(Azo-co-AcRf6) en fonction de la fraction molaire x en dérivé azobenzène pour (a) l'eau et (b) le diiodométhane. La droite représente la loi de Cassie-Baxter.

Réseau de poly(Azo-co-AcRf6)	X fraction surfacique (%) en azobenzène déterminée avec l'eau	x fraction surfacique (%) en azobenzène déterminée avec le diiodométhane
94/6	73±6%	80±7%
79/21	54±8%	56±8%
62/38	52±6%	51±7%
42/58	40±7%	39±6%

Tableau 3-11 : Fractions surfaciques x en groupement Azobenzène à la surface des réseaux de poly(Azo-co-AcRf6), déduites de la relation de Cassie-Baxter à partir des mesures d'angles de contact de l'eau et du diiodométhane.

Compte-tenu des incertitudes, la loi de Cassie-Baxter n'est satisfaite pour aucun des deux liquides (Figure 3-25). Néanmoins aucune déviation importante par rapport à cette loi n'est observée, contrairement à la déviation négative significative mise en évidence sur les films spin-coatés. Les valeurs des proportions surfaciques x en groupement azobenzène dans les différents réseaux déduites de la loi de Cassie Baxter à partir des valeurs expérimentales de θ_a de l'eau et du diiodométhane sont présentées dans le Tableau 3-11. Les fractions surfaciques obtenues à partir des mesures avec les deux liquides sont cohérentes et montrent que cette fraction est inférieure à la fraction molaire en groupement azobenzène dans les réseaux riches en Azo (94/6 et 79/21) et devient semblable dans le réseau le plus riche en groupement fluoré (42/58). Ce résultat est logique compte-tenu de la synthèse des matériaux dans un moule en verre présentant peu d'affinité pour les groupements fluorés. Par opposition, la présence de ces derniers est favorisée à la surface des films spin-coatés réalisés à l'air.

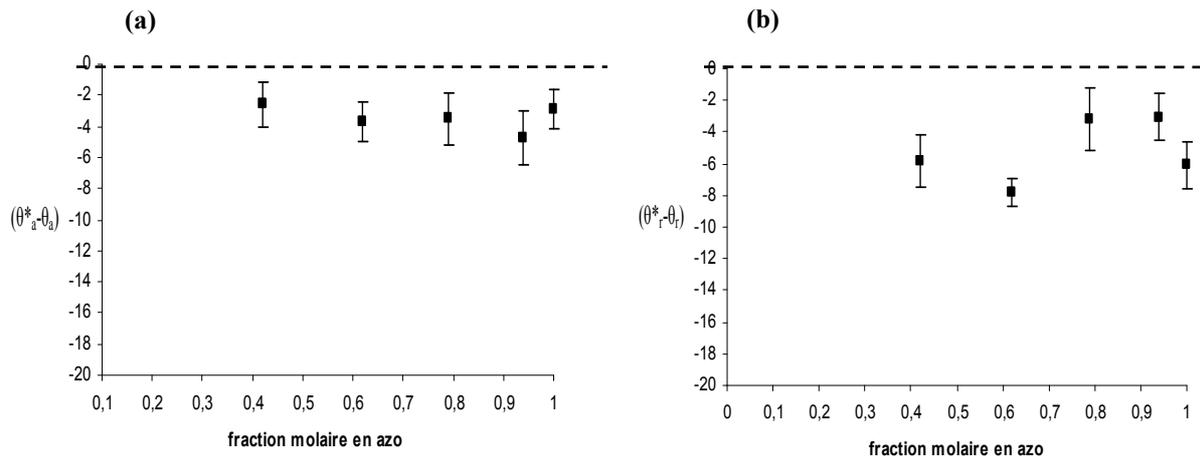
5-2 Après photo-irradiation UV

Les variations des angles d'avancée ($\theta_a^* - \theta_a$) et de reculée ($\theta_r^* - \theta_r$) de l'eau et du diiodométhane mesurées après 20 min d'irradiation à $\lambda=330$ nm sur des différents échantillons sont reportées dans le Tableau 3-12 (Figure 3-26). De la même manière que pour les films spin-coatés, à l'exception du réseau de poly(Azo-co-AcRf6) (42/58), les mesures d'angles de reculée n'ont pu être effectuées pour le diiodométhane. Ceci est donc probablement lié à des interactions entre le liquide et les groupements azobenzène.

Réseaux de poly(Azo-co-AcRf6)	Eau		Diiodométhane	
	$\theta_a^* - \theta_a(^{\circ})$	$\theta_r^* - \theta_r(^{\circ})$	$\theta_a^* - \theta_a(^{\circ})$	$\theta_r^* - \theta_r(^{\circ})$
100/0	$-2,9 \pm 1,2$	$-6,1 \pm 1,5$	$-4,8 \pm 1,6$	/
94/6	$-4,7 \pm 1,8$	$-3,1 \pm 1,5$	$-8,3 \pm 1,2$	/
79/21	$-3,5 \pm 1,6$	$-3,2 \pm 2,0$	$-11,9 \pm 1,4$	/
62/38	$-3,7 \pm 1,3$	$-7,8 \pm 0,9$	$-16,7 \pm 1,2$	/
42/58	$-2,6 \pm 1,4$	$-5,9 \pm 1,6$	$-6,5 \pm 1,0$	$-8,7 \pm 1,7$
0/100	/	/	/	/

Tableau 3-12 : Angle d'avancée et de reculée de l'eau mesurés avant (θ_a, θ_r) et après (θ_a^*, θ_r^*) photo-irradiation des réseaux simples et des réseaux de poly(Azo-co-AcRf6) de différentes compositions molaires.

(A) EAU



(B) DIODOMETHANE

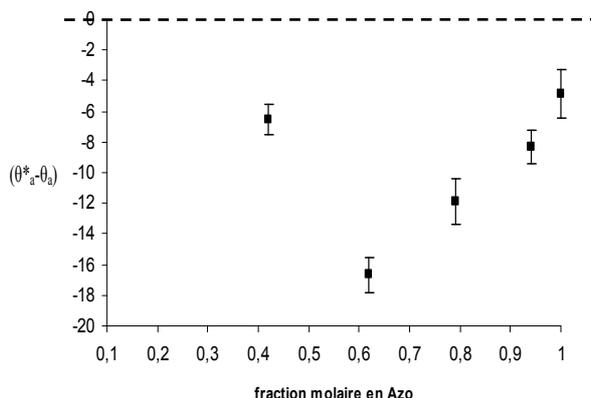


Figure 3-26 : (A) Variations de l'angle d'avancée ($\theta_a^* - \theta_a$) (a) et de l'angle de reculée ($\theta_r^* - \theta_r$) (b) de l'eau et (B) de l'angle d'avancée du diiodométhane mesurées sur les réseaux de poly(Azo-co-AcRf6) de différentes compositions molaires après irradiation à 330 nm pendant 20 min.

Après photo-irradiation UV, les angles d'avancée diminuent sur toutes les surfaces comportant des groupements photosensibles, c'est-à-dire le réseau simple poly(Azo) et les réseaux de poly(Azo-co-AcRf6), en accord avec l'isomérisation *trans*→*cis* photo-induite. Les variations sont modestes dans le cas de l'eau (3 à 5°) et compte-tenu des incertitudes, l'effet de la composition des réseaux n'est pas appréciable. Ces variations sont assez semblables à celles mises en évidence sur les films spin-coatés, il faut cependant souligner que les densités surfaciques de groupements azobenzène sont ici plus élevées pour une composition donnée ce qui montre la contribution des groupements azobenzène sous-jacents dans les films spin-coatés, beaucoup moins envisageable dans les matériaux réticulés.

Dans le cas du diiodométhane, la décroissance de l'angle d'avancée après photo-irradiation est plus significative que pour l'eau, atteignant un maximum de 16° pour le réseau de poly(Azo-co-AcRf6) (62/38). Les variations maximales de l'angle d'avancée ne sont donc pas observées pour les réseaux les plus riches en groupements azobenzène, la diminution de θ_a n'étant que de 5° sur le réseau simple poly(Azo). Ainsi, l'incorporation de groupements fluorés dans les réseaux favorise l'isomérisation *trans*→*cis* des groupements photosensibles dont le changement de géométrie est vraisemblablement entravé dans les réseaux comportant une fraction élevée d'unité de répétition azobenzène. Cette hypothèse est confirmée par la comparaison des valeurs expérimentales et calculées des angles d'avancée θ_{a^*} ,réseau mesurés sur les réseaux après photo-irradiation (Figure 3-27). La valeur calculée est obtenue, de la même manière que pour les films spin-coatés, à partir de la loi de Cassie exprimée après photo-irradiation, en utilisant les fractions surfaciques x en Azo évaluées précédemment

(Tableau 3-12) et la valeur de l'angle d'avancée mesurée sur le réseau de poly(Azo) après photo-irradiation. Ainsi, les valeurs de $\theta_{a^* \text{réseau}}$ obtenues sur les réseaux de poly(Azo-co-AcRf6) (79/21) et (62/38) sont significativement inférieures à celles calculées (14,5° pour le poly(Azo-co-AcRf6) (62/38)), ce qui confirme une gêne stérique à la surface des réseaux les plus riches en dérivé azobenzène.

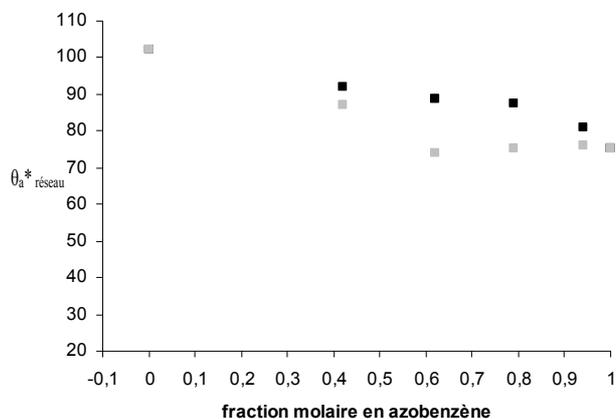


Figure 3-27 : Valeurs expérimentales (◻) et calculées (■) des angles d'avancée $\theta_{a^* \text{réseau}}$ mesurés sur les réseaux après photo-irradiation

De plus, les variations de l'angle d'avancée après photo-irradiation mesurées avec le diiodométhane sur les réseaux sont bien inférieures à celles obtenues sur les films spin-coatés ($\theta_{a^*} - \theta_a = -50^\circ$ pour le poly(Azo)). Cela confirme que certains groupements photosensibles situés plus en profondeur de la surface des films spin-coatés s'isomérisent également, et contribuent aux variations d'angle de contact. En revanche, dans le cas des réseaux, la réticulation des chaînes ne permet pas une réorganisation de la surface et il est probable que seule l'isomérisation des groupements photosensibles superficiels génère la modification de l'énergie de surface après photo-irradiation. En outre, la variation maximale d'angle d'avancée mesurée avec le diiodométhane après photo-irradiation des réseaux (16°) est voisine de celle reportée par Yang et *coll.* [37] sur les surfaces de silicium silanisées et fonctionnalisées par des groupements azobenzène (12°). Les groupements azobenzène formant une monocouche dans le cas de Yang, cela renforce l'hypothèse d'une contribution de groupements azobenzène de la couche adjacente dans les films spin-coatés.

La condition de mise en mouvement d'une goutte d'eau sur les surfaces des réseaux a également été vérifiée (Figure 3-28).

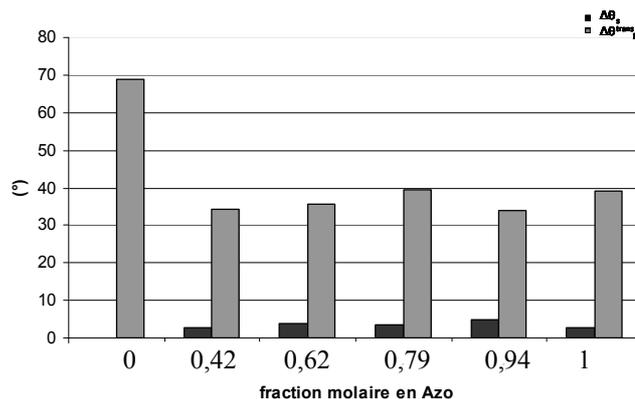


Figure 3-28 : $\Delta\theta_s = \theta_{a\ trans} - \theta_{a\ cis}$ et $\Delta\theta_h^{trans} = \theta_{a\ trans} - \theta_{r\ trans}$ de l'eau mesurés pour les différents réseaux de poly(Azo-co-AcRf6)

Compte-tenu de la variation d'angle d'avancée après photo-irradiation et de l'hystérésis importante mesurée, la condition de mise en mouvement de l'eau n'est pas satisfaite pour ces surfaces ($\Delta\theta_s < \Delta\theta_h^{trans}$). L'écart ($\Delta\theta_s - \Delta\theta_h^{trans}$), qui varie de $-29,4^\circ$ à $-36,2^\circ$ selon la composition, est d'une dizaine de degrés supérieur à celui mesuré sur les films spin-coatés de poly(Azo) et du copolymère poly(Azo-co-AcRf6) (83/17) mais reste néanmoins inférieur aux valeurs reportées par Oh et coll [17] ($\Delta\theta_s - \Delta\theta_h^{trans} = -46^\circ$).

VI Conclusion

Des copolymères linéaires et réticulés associant les propriétés photosensibles des azobenzènes et anti-adhésives de polymères fluorés ont été synthétisés. La caractérisation par chromatographie d'exclusion stérique et par RMN 1H des copolymères poly(Azo-co-AcRf6) ont permis, d'une part de quantifier la copolymérisation et, d'autre part, de déterminer la composition de chacun des copolymères. Nous avons également élaboré des réseaux de poly(Azo-co-AcRf6) à partir des mêmes proportions que celles utilisées pour la synthèse des copolymères. La caractérisation des copolymères, linéaires ou réticulés, a permis de montrer que la copolymérisation des deux monomères n'est pas statistique. Les propriétés de mouillage des réseaux ont été étudiées et comparées à celles des films de copolymères poly(Azo-co-AcRf6) réalisés par dépôt (spin-coating, LB). En effet, le mode d'élaboration

des surfaces photosensibles joue un rôle important dans l'amplitude des variations d'angles de contact générée par la photo-irradiation UV.

La technique de Langmuir Blodgett offre l'avantage de réaliser des films monomoléculaires organisés. Cependant, dans le cas des systèmes étudiés, l'organisation bidimensionnelle des chromophores peut limiter la réaction d'isomérisation ce qui peut expliquer les faibles variations d'angles observées pour le poly(Azo-co-AcRf6) (83/17). De plus, les interactions « π stacking » intervenant entre les noyaux aromatiques des azobenzènes ne permet pas le transfert du poly(Azo) pur. Ceci limite donc la possibilité d'augmenter la densité de groupements azobenzènes et ainsi l'amplitude des variations d'angles après photo-irradiation.

En revanche, l'élaboration de films spin-coatés ou de réseaux de copolymères poly(Azo-co-AcRf6) a permis d'une part l'étude sur une large gamme de compositions et d'autre part, d'observer après photo-irradiation UV une variation des angles d'avancée de l'eau et du diiodométhane plus importante que pour les films LB. Les variations mesurées avec l'eau sont comparables pour les deux types de surfaces étudiées et sont un peu inférieures à celles reportées dans la littérature, généralement voisines de 10° . Dans le cas du diiodométhane de plus faible tension superficielle, la diminution de l'angle d'avancée après photo-irradiation est bien plus marquée que celle de l'eau, atteignant 50° sur le film spin-coaté de poly(Azo). De plus, la variation est bien plus significative sur les films spin-coatés que sur les réseaux, ce qui traduit la contribution de groupements photosensibles non superficiels dans les films spin-coatés, probablement impossible dans les matériaux réticulés.

Pour conclure, les films spin-coatés moins ordonnés ont permis d'observer une modulation des propriétés de mouillage des angles de contact d'une part à l'état initial en faisant varier la composition du copolymère et d'autre part, après photo-irradiation. Néanmoins, l'épaisseur de ces films limite la réversibilité des propriétés de mouillage à seulement quelques cycles. Quant aux matériaux réticulés poly(Azo-co-AcRf6), pour la première fois, à notre connaissance, des études de mouillage ont été réalisées sur ce type de systèmes. De plus, en comparaison avec les films spin-coatés, ils laissent la possibilité de pouvoir envisager une modulation des propriétés de mouillage sur de nombreux cycles.

REFERENCES

- [1] H. Rau, In Photochemistry and Photophysics; CRC Press, I., Ed.: Boca Raton, FL, **2**, 119 (1990).
- [2] G. Möller, M. Harke, H. Motschmann, D. Prescher, *Langmuir*, **14**, 4955 (1998).
- [3] P. D. Wildes, J. G. Pacifici, G. I. Irick, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2004 (1971).
- [4] K. Ishihara, A. Okazaki, N. Negishi, I. Shinohara, K. Kataoka, Y. Sakurai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 239 (1982).
- [5] K. Ishihara, N. Hamada, S. Kato, I. Shinohara, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **21**, 1551 (1983).
- [6] N. Sarkar, S. Bhattacharjee, S. Sivaram, *Langmuir*, **13**, 4142 (1997).
- [7] N. Sarkar, A. Sarkar, S. Sivaram, *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **81**, 2923 (2001).
- [8] K. Ichimura, S.K. Oh, M. Nakagawa, *Science*, **288**, 1624 (2000).
- [9] H. S. Lim, J. T. Han, D. Kwak, M. Jin and K. Cho, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 14458 (2006).
- [10] J.R, Silva, F.F. Dall Agnol, N.C de Souza, O.N Oliveira Jr., J.A. Giacometti, *Synthetic Metals*, **138**, 153 (2003).
- [11] T. Todorov, L. Nikolova, and N. Tomova, *Appl. Opt.*, **23**, 4309 (1984).
- [12] J. R. Silva, F. F. Dall Agnol, O. N. Oliveira, J. A. Giacometti. *Polymer*, **43**, 3753 (2002).
- [13] J. Stumpe, Th. Fischer, H. Menzel, *Thin Solid Films* **284-285**, 606, (1996).
- [14] W.R. Folks, YU. A. Reznikov, S. N. Yarmolenko, O. D. Lavrentovich, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **292**, 183 (1997).
- [15] T. Seki, K. Ichimura., *Photoreactive Org., Thin Films*, 487 (2002).
- [16] T. Seki, M. Sakuragi, Y. Kawanishi, T. Tamaki, R. Fukuda, K. Ichimura, Y. Suzuki. *Langmuir*, **9**, 211 (1993).
- [17] S. K Oh, M. Nakagawa, K. Ichimura, *J. Mater. Chem.*, **12**, 2262 (2002).
- [18] K. Ichimura, M. Momose, K. Kudo, H. Akiyama, N. Ishizuki., *Thin Solid Films*, **7**, 55, 284 (1996).
- [19] M. Han, K. Ichimura, *Macromolecules*, **34**, 90 (2001).
- [20] H. H. Jaffé, S.J. Yeh; R. W. Gardner, *J. Mol. Spectroscopy*, **2**, 120 (1958).
- [21] J. Ronayette, R. Arnaud, P. Lebourgeois, J. Lemaire, *Can. J. Chem.*, **52** (1974).
- [22] V. Darras, O. Fichet, F. Perrot, S. Boileau, D. Teyssié, *Polymer*, **48**, 687 (2007).
- [23] T. G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **1**, 123 (1956).
- [24] M. Shimomura, R. Ando, T. Kunitake, B. Bunsenges, *Phys. Chem.*, **87**, 1134 (1983).
- [25] M. Takahashi, T. Okuhara, T. Yokohari, K. Kobayashi, *Journal of Colloid and Interface Science*, **296**, 212 (2006).
- [26] X. Feng, M. Yu, H. Liu, D. Qian, J. Mu, *Langmuir*, **16**, 9385 (2000).
- [27] M.P. Krafft, M. Goldmann, *Colloid and Interface Science*, **8**, 243 (2003).

-
- [28] F. J. Pavinatto, J. Y. Barletta, R. C. Sanfelice, M. R. Cardoso, D. T. Balogh, C. R. Mendonça, O. N. Oliveira, *Polymer*, **50**, 491 (2009).
- [29] A. Dhanabalan, D. T. Balogh, A. Riul, J. A. Giacometti, O. N. Oliveira, *Thin Solid Films*, **22**, 257 (1998).
- [30] M.C. Petty, *Langmuir-Blodgett Films : An Introduction*, Cambridge University Press, Cambridge (1996).
- [31] G.G. Roberts, *Langmuir-Blodgett Films*, Plenum Press, New-York (1990).
- [32] L.M Siewierski, W.J. Brittain, S. Pdtrash, M.D. Foster, *Langmuir*, **21**, 5838 (1996).
- [33] W. Jiang, G. Wang, Y. He, X. Wang, Y. An, Y. Song, L. Jiang, *Chem. Commun*, **28**, 3550 (2005).
- [34] N. Delorme, J.-F. Bardeau, A. Bulou, F. Poncin-Epaillard, *Langmuir*, **21**, 12278 (2005).
- [35] M. Haro, B. Giner, I. Gascón, F. M. Royo, M. C. López, *Macromolecules*, **40**, 2058. (2007).
- [36] P.G.de Gennes, F. Brochard-Wyart, D.Quéré, *Gouttes, Bulles, Perles et Ondes*, Belin (Eds) 2002.
- [37] D. Yang, M. Piech, N. S. Bell, D. Gust, S. Vail, A. A. Garcia, J. Schneider, C.D Park, M. A. Hayes, S. T. Picraux, *Langmuir*, **23**, 10864 (2007).

CONCLUSION

Au cours de ces travaux de thèse, des surfaces de polymères portant des groupements photosensibles cinnamate ou azobenzène ont été élaborées selon trois voies : la synthèse de réseaux et des dépôts par la technique de Langmuir-Blodgett et par spin-coating. Nous avons ainsi pu comparer les propriétés de surfaces de matériaux réticulés à celles de films minces organisés ou non. La photo-irradiation dans l'UV de ces matériaux conduit à l'isomérisation *trans*→*cis* des groupements photosensibles mais peut être accompagnée dans le cas des groupements cinnamate de leur dimérisation. Ainsi, nous nous sommes attachés à caractériser, lorsque cela était possible, les processus photochimiques mis en jeu selon la méthode d'élaboration des surfaces et la nature du groupement photosensible. La possibilité d'initier l'isomérisation *cis*→*trans* afin de recouvrer l'état initial a également été explorée. Les propriétés de mouillage de l'eau et du diiodométhane sur ces différentes surfaces ont également été étudiées avant et après photo-irradiation UV.

Dans un premier temps, nous avons synthétisé puis caractérisé l'ensemble des polymères utilisés dans cette étude, un polymère cellulosique portant des groupements cinnamate (CABg) et des copolymères synthétisés à partir d'acrylate d'azobenzène et d'acrylate fluoré (poly(Azo-co-AcRf6)). Dans chaque type de polymère, la densité de groupements photosensibles a été variée, soit par modification du taux de greffage de groupements cinnamate par motif cellulosique (ds*) sur l'acétobutyrate de cellulose, soit en modifiant les proportions en groupements azobenzène et fluoré dans les copolymères poly(Azo-co-AcRf6).

Une caractérisation par spectroscopie UV-visible des différents polymères a ensuite été réalisée en solution, après différents temps de photo-irradiation dans l'UV. Pour le polymère cellulosique greffé (CABg), l'étude couplée des spectres UV-visible et RMN ¹H a permis d'identifier un processus unique d'isomérisation *trans*→*cis*, la dimérisation des groupements cinnamate s'avérant négligeable dans les conditions expérimentales utilisées. De plus, un retour partiel vers la forme *trans* a pu être initié par traitement thermique à une température de 55°C limitée par le solvant, et comme cela a été démontré par la suite, insuffisante pour générer une isomérisation *cis*→*trans* totale. Comparativement, les processus d'isomérisation *trans*→*cis* et *cis*→*trans* des azobenzènes dans les copolymères sont plus rapides (20 min contre 1 h dans les conditions utilisées) et obtenus aisément par photo-irradiation à 330 et 430 nm respectivement.

Des films de Langmuir-Blodgett des différents polymères ont été élaborés et préalablement caractérisés à l'interface eau-air. Le polymère cellulosique CABg forme des monocouches stables à la surface de l'eau. Le comportement photochimique des groupements cinnamate dans ces monocouches de CABg a été étudié par spectroscopie par génération de fréquence somme (SFG), lors de la photo-irradiation UV directement à l'interface eau-air. Nous avons pu mettre en évidence que, comme en solution, le processus d'isomérisation *trans*→*cis* est favorisé par rapport à la dimérisation. Enfin, l'étude couplée par microscopie à force atomique et réflectivité des rayons X des monocouches de CABg transférées sur substrat a montré l'affinité du polymère pour les surfaces hydrophobes et permis d'obtenir des surfaces homogènes de rugosité inférieure au nanomètre.

Les copolymères poly(Azo-co-AcRf6) ont également été étudiés en monocouches à l'interface eau-air. Le polyacrylate d'azobenzène ne forme pas de monocouches homogènes en raison des interactions Π -stacking entre les groupements aromatiques. Par contre, l'introduction de groupements fluorés dans le polymère permet d'obtenir des monocouches homogènes et stables à l'interface eau-air. Néanmoins seul le copolymère poly(Azo-co-AcRf6) (83/17) a pu être déposé en film organisé sur substrat. En effet, les monocouches des copolymères contenant une proportion plus élevée de groupements fluorés présentent une mauvaise adhésion au substrat qui ne permet pas ensuite l'étude de mouillabilité.

Les variations de l'angle d'avancée de l'eau mesurées après photo-irradiation sur les films de Langmuir-Blodgett de CABg dont le taux de greffage est le plus élevé ($\sim 7^\circ$ pour $ds^* = 0,39$) et de poly(Azo-co-AcRf6) (83/17) ($\sim 4^\circ$) sont faibles, inférieures à celles mesurées sur les surfaces des réseaux de polymères correspondants notamment. Les angles de reculée n'ont pu être mesurés en raison d'un accrochage de la goutte à la surface. Ainsi, bien que la technique de Langmuir-Blodgett offre l'avantage d'obtenir des films monomoléculaires organisés, l'arrangement bidimensionnel des groupements photosensibles limite vraisemblablement le rendement d'isomérisation qui nécessite un volume disponible suffisant.

Des films plus épais et désordonnés de CABg et de poly(Azo-co-AcRf6) ont été réalisés par spin-coating. Les spectres UV-visible des films de CABg obtenus après différents temps de photo-irradiation UV montrent que l'absence d'organisation induit la dimérisation des groupements cinnamate. L'irréversibilité de ce phénomène est associée à une irréversibilité des variations d'angles de contact après traitement thermique. Cela n'est pas le cas lorsque seule l'isomérisation intervient comme cela a été démontré pour les surfaces des réseaux de CABg. Ces surfaces de CABg ne sont donc pas de bonnes candidates pour obtenir

une modulation des propriétés de mouillage. Au contraire, le dépôt des copolymères poly(Azo-co-AcRf6) par spin-coating a permis de générer des surfaces sur lesquelles les angles d'avancée de l'eau et du diiodométhane peuvent être modulés sur plusieurs cycles en alternant irradiations UV et visible. Les variations de l'angle d'avancée de l'eau restent très modestes quelle que soit la composition du copolymère tandis que celles du diiodométhane sont conséquentes (50° pour le polyacrylate d'azobenzène). Malheureusement, les angles de reculée du diiodométhane n'ont pu être mesurés, ce qui ne permet pas d'évaluer la possibilité de mise en mouvement des gouttes de ce liquide sur les surfaces.

Enfin, des réseaux de CABg et de poly(Azo-co-AcRf6) constituant une voie d'élaboration originale de matériaux photosensibles ont été synthétisés. Ces matériaux ont été systématiquement caractérisés en masse par mesure de la fraction soluble et par analyse thermomécanique dynamique, puis en surface par microscopie AFM et mesures d'angles de contact.

En ce qui concerne les réseaux de CABg, l'augmentation du taux de greffage de groupements cinnamate ne modifie pas significativement la densité de réticulation globale, et les propriétés mécaniques des différents réseaux sont comparables. L'étude des propriétés de mouillage de l'eau sur ces surfaces de densité de groupements cinnamate variable montre que les variations d'angles d'avancée ($\sim 7^\circ$ pour $ds^* = 0,2$) et de reculée de l'eau après photo-irradiation UV augmentent avec le taux de greffage et de manière plus significatives que dans le cas des films de Langmuir-Blodgett, à ds^* comparable. De plus, l'activation thermique à 130°C pendant 30 min permet de recouvrer les valeurs d'angles initiales et montre que l'isomérisation *cis*→*trans* partielle en solution est liée à un traitement thermique à température trop faible (55°C). Cela confirme que la réaction de dimérisation des cinnamates est négligeable au sein des réseaux. Ces polymères celluloseux CABg ont également été combinés au sein d'une architecture de réseau interpénétré associant le réseau de CABg à un réseau polyacrylate fluoré. Cette étude avait notamment pour but d'évaluer l'effet de l'introduction d'un autre composé dans la capacité des cinnamates à s'isomériser. Des réactions secondaires initiées par l'amorceur radicalaire du réseau polyacrylate fluoré ont été mises en évidence entre l'acrylate fluoré et les cinnamates. La sur-réticulation générée a permis d'expliquer la valeur de T_g supérieure à celle des réseaux simples correspondants. En outre, ces réactions secondaires impliquant les cinnamates sont vraisemblablement à l'origine de l'absence de variation des angles de contact mise en évidence après photo-irradiation UV.

La caractérisation des réseaux de poly(Azo-co-AcRf6) a montré que les matériaux formés pour différentes compositions ne sont pas statistiques, de la même manière que les copolymères linéaires. Ceci pourrait être lié à une réactivité plus faible de l'acrylate d'azobenzène par rapport à l'acrylate fluoré. En ce qui concerne les variations des angles d'avancée après photo-irradiation, celles de l'eau restent très modérées ($\sim 7^\circ$) comme pour les films spin-coatés, alors que celles du diiodométhane sont bien plus importantes, jusqu'à 16° pour le réseau poly(Azo-co-AcRf6) (62/38). De la même manière que sur les films spin-coatés, l'angle de reculée n'a pu être mesuré. Les variations obtenues sur les réseaux sont inférieures à celles mesurées sur les films spin-coatés, quelle que soit leur composition molaire. Ceci peut être attribué à la contribution de groupements azobenzène de la couche adjacente dans les films spin-coatés mais également à la microstructure des polymères.

Ainsi, les méthodes d'élaboration des surfaces photosensibles jouent un rôle significatif sur les processus photochimiques mis en jeu et les possibilités de modulation des propriétés de mouillage qui s'ensuivent. En effet, l'étude des polymères cellulose portant des groupements cinnamate montre que les réseaux de polymères semblent dans ce cadre les surfaces les plus prometteuses, associant l'absence de dimérisation des groupements cinnamate et la possibilité d'initier totalement le processus *cis*→*trans* inverse par traitement thermique sans dégradation du matériau. En revanche, la caractérisation des différentes surfaces de copolymères poly(Azo-co-AcRf6) indique que le spin-coating permet d'obtenir les variations d'angles de contact les plus importantes, en raison de la participation de groupements photosensibles de la couche adjacente et/ou de la microstructure. De plus, les variations d'angle de contact après photo-irradiation UV en fonction de la composition du copolymère montre que l'incorporation de groupements fluorés dans le polymère favorise le rendement d'isomérisation.

Au vu des résultats encourageants obtenus lors des mesures d'angles de contact du diiodométhane sur les copolymères poly(Azo-co-AcRf6) spin-coatés, il serait intéressant d'approfondir l'étude de mouillage en utilisant d'autres liquides de tension superficielle comparable ou plus faible, comme des cristaux liquides.

D'autres voies d'amplification des propriétés de mouillage peuvent également être explorées. Il serait, en effet, intéressant d'ajouter un groupement, par exemple CF_3 ou COOH , en position para des phényles azoïques des copolymères poly(Azo-co-AcRf6). La structure du polymère jouant aussi un rôle déterminant, l'étude de l'effet de l'augmentation de la

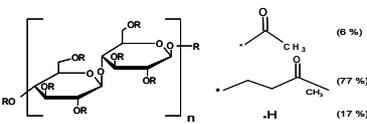
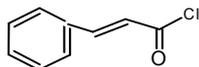
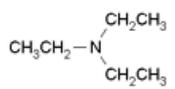
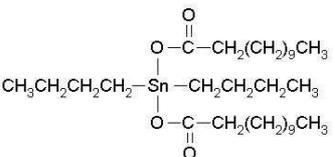
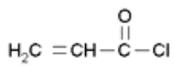
flexibilité des groupements pendants en incorporant une chaîne alkyle entre les groupements photosensibles et la chaîne polymère pourrait être envisagée.

Enfin, il est établi que la rugosité des surfaces permet d'amplifier la variation d'angle de contact. Il serait donc intéressant d'étudier ce paramètre sur les systèmes considérés dans ce travail. Ainsi, les films spin-coatés ou les réseaux de poly(Azo-co-AcRf6), mais aussi les réseaux de CABg pourraient être élaborés dans des moules ou sur des substrats de rugosité variable.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les modes opératoires des synthèses du polymère cellulosique photosensible, des réseaux simples, des réseaux (semi-)interpénétrés de polymères ((semi-)RIP), des copolymères poly(Azo-co-AcRf6) et des (co-)réseaux correspondants reportés dans le mémoire sont présentés dans cette partie expérimentale.

I-Réactifs et solvants

Nom des réactifs	Formule et/ou abréviation	Fournisseur	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Densité (20°C)
Acéto-butyraté de cellulose (CAB)		ALDRICH	20 000	-
Chlorure de cinnamoyle		ALDRICH	166,6	
Triéthylamine		ACROS	101,2	0,73
Desmodur N3300	Isocyanurate à base de diisocyanate d'hexaméthylène 22 % en masse de fonction isocyanate	BAYER	/	1,16
Dilaurate de dibutylétain (DBTDL)		ALDRICH	631,6	1,06
Chlorure d'acryloyle		ACROS	90,5	1,11
3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-tridécafluorooctan-1-ol	CF ₃ (CF ₂) ₅ CH ₂ CH ₂ OH	ABCR	364,1	1,65

2,2'-Azobis(2-méthylpropionitrile) (AIBN)		ACROS	164,2	/
α,ω -diméthacrylate de poly(éthylène glycol) (PEGDM 330)		ALDRICH	330	1,08
Diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA)		ALDRICH	198,2	1,07
4-phénylazophénol		ALDRICH	198,2	/

Solvants	Fournisseur	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Densité (20°C)	T _{eb} (°C)
Dichlorométhane	Carlos Erba	84,9	1,32	40
Hexane	ACROS	86,2	0,659	69
Tétrahydrofurane (THF)	ACROS	72,1	0,89	66
Chloroforme	Carlos Erba	119,4	1,50	61
N,N-diméthylformamide (DMF)	Fisher Scientific	73,0	0,949	153

II-Préparation des substrats

Des lames de microscope (RS France) en verre de dimensions de 76 x 26 x 1,1 mm³ ont été utilisées pour réaliser des dépôts par spin-coating ou comme moule pour réaliser les synthèses des matériaux. Le protocole de nettoyage de ces lames est le suivant : elles sont immergées dans de l'eau ultra-pure (Millipore – 18 M Ω .cm), puis l'ensemble est placé dans un bain à ultrasons pendant 7 min. Cette étape est répétée 3 fois en changeant l'eau chaque fois. Les lames sont ensuite séchées au pistolet thermique, en envoyant l'air seulement sur une face de la plaque pour ne pas contaminer l'échantillon, la deuxième face, en contact avec le matériau, séchant par transfert thermique.

Les moules de synthèse sont fabriqués chaque fois avec deux plaques de verre séparées par un joint de Téflon® de 1 mm d'épaisseur, l'ensemble étant maintenu par des pinces (Figure 1).

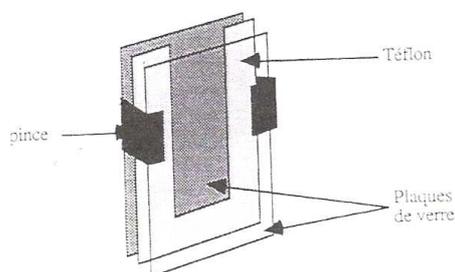


Figure 1: Schéma du moule pour la fabrication de matériaux polymères sous forme de film

Une fois le milieu réactionnel coulé dans le moule, celui-ci est fermé avec du para film.

III- Modes opératoires des synthèses

A Les composés contenant des groupements cinnamate

Cette partie rassemble les protocoles détaillés des produits et réseaux étudiés dans le chapitre 2.

1 Fonctionnalisation de l'acéto-butyrate de cellulose

Le greffage du groupement cinnamate sur l'acéto-butyrate de cellulose est réalisé comme suit : 1 g de CAB (équivalent OH $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol) et 0,2 mL de triéthylamine ont été solubilisés dans 10 mL de dichlorométhane anhydre. Puis, 0,25 g ($1,5 \cdot 10^{-3}$ mol) de chlorure de cinnamoyl préalablement solubilisé dans 1 mL de dichlorométhane sont ajoutés goutte à goutte. Le mélange est porté à reflux sous agitation. Le temps de réaction est fonction du degré de substitution (ds*) souhaité, entre 0 et 96 h.

Le mélange réactionnel est ensuite lavé 3 fois à l'eau distillée pour éliminer la triéthylamine. Le dichlorométhane est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le produit solide blanc obtenu est purifié par extraction au soxhlet pendant 7 jours en utilisant l'hexane

comme solvant. Après extraction, le produit est séché sous vide 48 h. Le produit CABg est ainsi obtenu avec un rendement de 85 %.

2 Elaboration des réseaux simples de CAB et CABg

La seule différence entre les synthèses des réseaux de CAB et CABg est la quantité de solvant. L'acétobutyrate de cellulose non modifié par les groupements cinnamate (CAB) étant moins soluble que la CAB modifiée (CABg), un volume de solvant deux fois supérieur est nécessaire. Ainsi, 1g de CAB ou CABg sont dissous dans, respectivement, 8 et 4 mL de dichlorométhane. 0,25 g de Desmodur® N3300 ($1,31 \cdot 10^{-3}$ mol de NCO) puis 18 μ L de DBTDL ($3 \cdot 10^{-5}$ mol) sont ensuite ajoutés à la solution. Les quantités de CAB ou CABg, de Desmodur® N3300 et de DBTDL sont identiques, quel que soit le degré de substitution de la CAB. Les rapports molaires $[NCO]/[OH]$ et $[DBTDL]/[OH]$ varient donc en fonction de ds^* (Tableau 1).

CABg ds^*	0	0,10	0,20	0,25	0,39
$[NCO]/[OH]$	0,851	1,100	1,509	1,832	4,172
$[DBTDL]/[OH]$	0,0100	0,0104	0,0108	0,0109	0,0114

Tableau 1 : Rapports molaires $[NCO]/[OH]$ et $[DBTDL]/[OH]$ pour les différents $ds^*=0-0,39$

La solution obtenue est ensuite versée dans une boîte de Pétri préalablement nettoyée à l'acide sulfochromique et rincée à l'eau ultra-pure (Millipore – 18 M Ω .cm). La boîte, partiellement recouverte afin que la vitesse d'évaporation du solvant ne soit pas trop rapide, est laissée 12 h à température ambiante, puis placée dans un four à 50°C pendant 12 h.

3 Elaboration du réseau simple de Desmodur® N3300

0,25g de Desmodur® N3300 sont mélangés dans 1 mL de dichlorométhane puis 18 μ L de DBTDL ($3 \cdot 10^{-5}$ mol) sont introduits. Le mélange est ensuite placé dans une boîte de Pétri recouverte partiellement 12 h à température ambiante puis mis dans un four à 50°C pendant 12 h.

4 Synthèse de l'acrylate fluoré

10 g ($2,7 \cdot 10^{-2}$ mol) de 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-tridécafluorooctan-1-ol sont mélangés à 70 mL de dichlorométhane et 5 mL de triéthylamine. Le mélange est agité sous atmosphère d'argon pendant 10 min. 3,5 mL ($4,2 \cdot 10^{-2}$ mol) de chlorure d'acryloyle (en excès par rapport à l'alcool fluoré, 156 mol%) sont alors introduits goutte-à-goutte, au moyen d'une seringue. Le mélange est ensuite porté à reflux durant une nuit.

Le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante puis lavé à l'eau distillée afin d'éliminer la triéthylamine. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium (MgSO_4) sous agitation. La solution ainsi obtenue est légèrement jaune du fait de la présence d'un excès de chlorure d'acryloyle.

Le produit est purifié sur colonne de silice (Silice Gel 90 A, taille 6-35 μm , Carlo Erba[®]), avec du dichlorométhane comme éluant. Une fois le solvant évaporé et le produit séché 48 h sous vide, le monomère est caractérisé par analyse RMN ^1H . Il est obtenu avec un rendement de 70 %.

5 Elaboration du réseau simple acrylate fluoré

1 g d'AcRf6 ($2,4 \times 10^{-3}$ mol), 34 μL de PEGDM (36,7 mg - $1,11 \cdot 10^{-4}$ mol) (soit $[\text{PEGDM}]/[\text{AcRf6}]=0,046$), et 40 mg d'AIBN ($2,44 \cdot 10^{-4}$ mol) (soit $[\text{AIBN}]/[\text{C}=\text{C}]=0,097$) sont mélangés sous atmosphère d'argon, pendant 30 min. La solution est injectée dans un moule, qui est ensuite placé dans un four pendant 3 h à 50°C. Les réseaux sont post-cuits pendant 7 h à 70°C.

6 Elaboration des réseaux interpénétrés de CAB/AcRf6 et CABg/AcRf6

Les synthèses des RIP CAB/AcRf6 et RIP CABg/AcRf6 ($ds^*=0,13, 0,16$ et $0,25$) sont réalisées en conservant les proportions de réticulant, d'amorceur et de catalyseur identiques à celles des réseaux simples d'AcRf6 et de CAB ou CABg.

Le protocole de synthèse du RIP CABg/AcRf6 (50/50) est le suivant : 1 g CABg, 1 g AcRf6, 0,25g de Desmodur[®] N3300, 34 μL PEGDM 330 et 40 mg AIBN sont solubilisés dans 3 mL de chloroforme, sous atmosphère d'argon pendant 1 h sous agitation mécanique. Puis, 18 μL ($3,10^{-5}$ mol) de DBTDL sont ajoutés au milieu réactionnel. La solution est injectée dans un moule qui est ensuite placé dans un four 3 h à 50°C et 7 h à 80°C.

La synthèse du RIP CAB/AcRf6 est réalisée selon la même procédure que le RIP CABg/AcRf6. Toutefois, la quantité de chloroforme nécessaire pour solubiliser la CAB non modifiée est de 6 mL.

7 Réseaux semi-interpénétrés (semi-RIP) de CAB/AcRf6 et CABg/AcRf6

Les semi-RIP CAB/AcRf6 et CABg/AcRf6 ($ds^*=0,25$) ont été préparés selon le même mode opératoire que les RIP en l'absence d'une part du PEGDM, le réticulant de l'AcRf6 pour le premier type de semi-RIP, et d'autre part du Desmodur®, réticulant de la CAB et du DBTDL pour le second type.

8 Synthèses en solution des réseaux

0,25 g de polymère de CABg ($ds^*=0,25$), 25 mg d'AIBN ($1,52 \cdot 10^{-4}$ mol) et 10 mL de THF sont solubilisés sous atmosphère d'argon à 70°C pendant 7 h.

Les mêmes quantités ont été utilisés pour les expériences témoins, polymère linéaire CAB non modifié et CABg ($ds^*=0,25$) sans AIBN.

Le THF est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif et les produits séchés une nuit sous cloche à 70°C.

9 Caractérisation des réseaux de polymères

9-1 Mesure des fractions solubles

La quantité de matière soluble contenue dans un réseau correspond à la proportion de polymère non réticulé ou de réactif n'ayant pas réagi. Les matériaux sont extraits dans un soxhlet, avec du dichlorométhane (CH_2Cl_2) pour les réseaux simples et du chloroforme pour les RIP, pendant 48 h. La fraction soluble extraite est calculée selon le rapport des masses :

$$FS(\%) = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \times 100$$
, où m_i et m_f sont respectivement les masses des réseaux avant et après extraction.

9-2 Analyse thermogravimétrique (TGA)

Les mesures d'analyse thermogravimétrique ont été réalisées sur un appareil TGA Q50 (*TA Instruments*). Les polymères sont analysés entre 10 et 800 °C, à une vitesse de chauffage de 20°C/min sous atmosphère inerte (azote).

9-3 Analyse enthalpique différentielle (DSC)

Le principe de l'analyse enthalpique différentielle ou généralement dénommé DSC consiste à soumettre un échantillon à une rampe de température.

Les mesures d'analyse enthalpique différentielle ont été réalisées avec un appareil *DSC Q100 (TA Instruments)* sous un flux d'azote de 50 mL.min⁻¹. 5 à 10 mg d'échantillon sont placés dans des coupelles serties en aluminium et refroidis jusqu'à -50°C puis chauffés jusqu'à 180°C à une vitesse de chauffage de 10°C.min⁻¹. Tous les échantillons ont subi ce traitement deux fois après un retour rapide à -50°C. La T_g est déterminée aux températures de seuil extrapolé au deuxième passage.

10 Analyses thermomécaniques dynamiques (DMTA)

10-1 Principe

L'échantillon est soumis, à différentes températures à une contrainte (ou déformation) dont l'amplitude varie sinusoïdalement et la réponse du matériau est mesurée sous forme de déformation (ou contrainte). Afin que les modules mesurés soient indépendants de la sollicitation appliquée, cette dernière est de faible amplitude et n'influence pas les propriétés thermomécaniques du matériau. Suivant la nature du matériau utilisé, un déphasage δ apparaît entre la sollicitation exercée sur le matériau et la réponse de ce dernier (Figure 2).

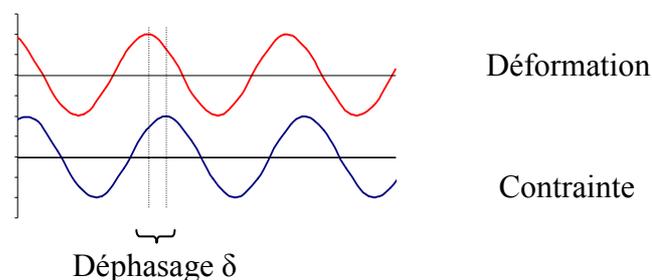


Figure 2 : Sollicitation d'un matériau viscoélastique.

Ainsi le déphasage δ est nul lorsque le matériau est uniquement élastique, et de 90° lorsque le matériau est parfaitement visqueux.

Les grandeurs complexes E^* , σ^* sont utilisées en mécanique dynamique du fait de la sollicitation sinusoïdale. Le module complexe d'un matériau E^* , caractérisant la résistance globale du matériau à la déformation, est défini comme le rapport de la contrainte (σ^*) sur la déformation (ε) : $E^* = \sigma^* / \varepsilon = E' + i E''$. La partie réelle du module E' , *module élastique ou de conservation*, mesure la capacité du matériau à stocker de l'énergie. Il est défini comme $E' = E^* \cos \delta$. La capacité du matériau à dissiper de l'énergie est mesurée par la partie imaginaire E'' du module appelée *module visqueux ou de perte* et définie comme $E'' = E^* \sin \delta$. Enfin, la tangente de l'angle de déphasage ($\tan \delta$) traduit la capacité qu'a le matériau d'amortir la contrainte appliquée. Lors de l'analyse thermomécanique dynamique, le module de conservation (E') et le module de perte (E'') d'un matériau sont mesurés en fonction de la température ainsi que le facteur de perte ($\tan \delta$) qui correspond au rapport E''/E' . La température de relaxation mécanique d'un polymère (T_α) est associée à un maximum sur la courbe $\tan \delta = f(T)$ et à une forte décroissance sur la courbe $E' = f(T)$.

10-2 Matériel

Les caractérisations thermomécaniques sont réalisées sur une *DMA Q800 (TA Instruments)*, avec une sollicitation en mode tension. La déformation imposée est de 0,05 - 0,08% (faible déformation réversible), la force de pré-tension de 120 %. Les échantillons sont sollicités à une fréquence constante de 1 Hz avec une rampe de température de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ de -90°C à 180°C . Les échantillons rectangulaires ont pour taille moyenne L : 10 mm, l : 4 mm et e : 0,9 mm et sont préalablement séchés à 50°C sous vide.

B Les dérivés azobenzéniques

Cette partie rassemble les protocoles détaillés de synthèse des monomères, polymères et réseaux étudiés dans le chapitre 3.

1 Synthèse de l'acrylate d'azobenzène

10 g de 4-phényl azophénol ($5,04 \cdot 10^{-2}$ mol) sont solubilisés dans 70 mL de dichlorométhane, puis 5 mL de triéthylamine sont ajoutés. Le mélange est agité sous atmosphère d'argon. 3,5 mL de chlorure d'acryloyle ($4,20 \cdot 10^{-2}$ mol) sont introduits au moyen d'une seringue. Le mélange est placé sous agitation dans un bain de glace pendant 48 h. La solution est lavée 3 fois à l'eau distillée afin d'éliminer la triéthylamine. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium (MgSO_4) puis, elle est filtrée. Le dichlorométhane est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le monomère est purifié sur Büchner dans un fritté rempli au $\frac{3}{4}$ de silice avec comme éluant, un mélange dichlorométhane-cyclohexane (50-50). Le monomère est obtenu après évaporation du solvant.

Une caractérisation par RMN ^1H et par DSC a permis de confirmer la synthèse et la pureté du produit. L'acrylate d'azobenzène est obtenu avec un rendement de 90 %.

2 Synthèse des homopolymères poly(Azo) et poly(AcRf6), des copolymères poly(Azo-co-AcRf6)

2-1 Synthèse de l'homopolymère poly(Azo)

1 g d'acrylate d'azobenzène ($3,97 \cdot 10^{-3}$ mol) est solubilisé dans 6 mL de DMF fraîchement distillé. La solution est placée sous agitation durant 1 h. 50 mg d'AIBN ($3,04 \cdot 10^{-4}$ mol) sont ensuite introduits sous atmosphère d'argon. Le mélange est ensuite chauffé à 80°C pendant 24 h. Une fois refroidi à température ambiante, le mélange réactionnel est lavé une première fois avec une solution aqueuse acide (HCl 0,5 M) afin d'éliminer le DMF, puis 3 fois avec de l'eau distillée (250 mL pour chaque lavage). Le polymère est ensuite purifié par précipitation à froid dans l'hexane. La précipitation est réalisée 3 fois dans 200 mL d'hexane. Les produits sont ensuite séchés sous cloche à 70°C pendant 48 h. Le polymère poly(Azo) est obtenu avec un rendement de 60 %.

2-2 Synthèse de l'homopolymère poly(AcRf6)

Le protocole de synthèse du polymère fluoré est le même que celui utilisé pour le poly(Azo). La quantité de solvant a néanmoins été ajustée, seulement 0,1 mL de DMF est nécessaire pour solubiliser 1 g d'acrylate fluoré ($2,39 \cdot 10^{-3}$ mol). Le mélange réactionnel est

chauffé à une température légèrement inférieure à celle du poly(Azo), 70°C pendant 24 h. Le polymère poly(AcRf6) est obtenu avec un rendement de 60 %.

2-3 Synthèse des copolymères poly(Azo-co-AcRf6)

Les synthèses des copolymères poly(Azo-co-AcRf6) ont été réalisées suivant le même mode opératoire que celui utilisé pour les homopolymères. Les quantités d'acrylate d'azobenzène, d'acrylate fluoré et de DMF ont été ajustées en fonction de la proportion souhaitée. L'AIBN est introduit à hauteur de 5 % en masse (50 mg) par rapport aux deux monomères.

Les différents copolymères poly(Azo-co-AcRf6) ont été élaborés avec les proportions massiques suivantes : 90/10, 70/30, 50/50 et 30/70. Les quantités utilisées sont rassemblées dans le tableau suivant :

Poly(Azo-co-AcRf6)	Masse (Azo) (g)	Masse (AcRf6) (g)	DMF (mL)
90/10	0,9	0,1	2,0
70/30	0,7	0,3	1,0
50/50	0,5	0,5	0,8
30/70	0,3	0,7	0,5

Tableau 2 : Quantités de réactifs et solvants utilisés pour la synthèse des copolymères poly(Azo-co-AcRf6).

3 Synthèse des réseaux poly(Azo-co-AcRf6)

3-1 Réseaux simple poly(Azo)

1 g d'acrylate d'azobenzène ($3,97 \cdot 10^{-3}$ mol), 125 mg de diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA) ($6,30 \cdot 10^{-5}$ mol, soit $[EGDMA]/[C=C]=0,159$) sont dissous dans 6 mL de DMF fraîchement distillé. Le mélange est homogénéisé à température ambiante sous atmosphère d'argon, puis 50 mg d'AIBN ($3,04 \cdot 10^{-4}$ mol soit $[AIBN]/[C=C]=0,077$) solubilisés dans 0,1 mL de chloroforme, sont ajoutés. Le mélange est coulé dans un moule et subit le programme thermique de 12 h à 70°C puis 2 h à 100°C. Les matériaux obtenus sont ensuite démoulés et séchés sous vide à 120°C pendant 48 h.

3-2 Synthèse des co-réseaux poly(Azo-co-AcRf6)

A titre d'exemple, la synthèse du co-réseau poly(Azo-co-AcRf6) (50/50) est plus précisément décrite : 0,5 g de l'acrylate d'azobenzène ($1,98.10^{-3}$ mol), 0,5 g de l'acrylate fluoré ($1,20.10^{-3}$ mol), 100 mg EGDMA ($5,05.10^{-4}$ mol soit $[EGDMA]/[\text{Monomères}]=0,17$) sont mélangés dans 3 mL de DMF fraîchement distillé. Puis, 50 mg d'AIBN ($3,04.10^{-4}$ mol soit $[AIBN]/[\text{Monomères}]=0,10$) sont introduits sous argon. Le mélange est ensuite coulé dans des moules. Le programme thermique est de 12 h à 70°C puis 2 h à 100°C. Les échantillons ont ensuite été séchés sous vide à 120°C pendant 48 h.

Pour les co-réseaux d'autres compositions massiques, la synthèse a été réalisée en introduisant le DMF. Les quantités d'EGDMA (100 mg - $5,05.10^{-4}$ mol) et d'AIBN (50 mg - $3,04.10^{-4}$ mol) sont fixes pour l'ensemble des échantillons. Les quantités des deux monomères et de solvant DMF fraîchement distillé ont été ajustées selon la proportion poly(Azo-co-AcRf6) souhaitée (Tableau 3).

poly(Azo-co-AcRf6)	Masse (Azo) (g)	Masse (g) AcRf6	DMF (mL)
90/10	0,9	0,1	6
70/30	0,7	0,3	5
50/50	0,5	0,5	3
30/70	0,3	0,7	1,5

Tableau 3 : Quantités de réactifs et solvants utilisés lors de la synthèse des co-réseaux poly(Azo-co-AcRf6).

IV Dépôt par spin-coating

Les films de CAB, CABg ($ds=0,16$ et $0,39$) et de poly(Azo-co-AcRf6) ont été déposés sur des substrats de verre préalablement nettoyés. Les polymères sont dissous dans du chloroforme (10^{-2} mol/L). Puis, 200 μ L de solution sont déposés sur le substrat. Les dépôts sont réalisés à une vitesse de rotation de 6000 tours/min pendant 60 s. L'épaisseur de l'ensemble des films, mesurée au profilomètre, est de 50 à 60 nm.

V Monocouches de Langmuir et films de Langmuir-Blodgett

1 La cuve

La cuve utilisée pour enregistrer les isothermes de compression et réaliser les transferts LB est un modèle 611D de *Nima Technology*, de dimensions 20 cm sur 30 cm, soit une aire totale disponible au départ de 600 cm². Elle est équipée d'une unique barrière de compression et d'un « puits » dont les dimensions sont les suivantes : 10 cm x 2 cm avec une profondeur de 10 cm ce qui permet d'effectuer des dépôts sur des substrats de grandes dimensions. Le taux de compression, c'est-à-dire le rapport de l'aire maximale sur l'aire minimale est de 7. Une photographie de la cuve est présentée sur la Figure 3.



Figure 3 : Cuve de Langmuir-Blodgett utilisée au cours de cette étude.

Avant chaque expérience, la cuve est nettoyée avec un papier imbibé de dichlorométhane puis rincée à l'eau pure. Cette eau de rinçage est éliminée en prenant soin de toujours aspirer la surface du liquide à l'aide d'une pipette pour enlever les impuretés amphiphiles qui s'adsorbent à la surface.

L'eau utilisée pour le rinçage, mais aussi comme sous-phase, est purifiée grâce à un dispositif MilliQ de chez Millipore. Elle est donc débarrassée des ions et des substances organiques et présente une résistivité de 18 M Ω .cm à 25°C. Cette même eau est utilisée pour réaliser les études de mouillage.

2-Elaboration des monocouches.

Les molécules étudiées sont solubilisées dans du chloroforme (Aldrich HPLC – 99,9%) à une concentration de l'ordre $0,4 \text{ mg.mL}^{-1}$. Dans ces conditions, l'épandage d'un volume de quelques dizaines de microlitres permet de débiter la compression à grande aire par molécule. La vitesse de la barrière est de $20 \text{ cm}^2.\text{min}^{-1}$.

Le volume et la concentration utilisés pour les polymères cellulosiques et azobenzène sont rassemblés dans le tableau ci-dessous

Solution	Concentration (mg/mL)	Volume épandu (μL)
Acide béhénique	0,390	250
CAB	0,429	80
CABg ds*=0,16	0,657	80
CABg ds*=0,39	0,494	80
Poly(Azo)	0,434	90
Poly(Azo-co-AcRf6) fraction molaire (83-17)	0,410	90

3 Transfert de Langmuir-Blodgett

3-1 Les substrats

Les substrats utilisés sont des wafers de silicium se présentant sous la forme de disques de diamètre 5 cm et dont l'épaisseur est de l'ordre du millimètre. La rugosité moyenne annoncée par le fabricant (ACM Applications Couches Minces) est de 5 Å.

La procédure de nettoyage consiste à plonger les wafers dans une solution d'eau oxygénée (H_2O_2 , 35 % en volume, Acros), d'ammoniaque (Acros) et d'eau ultra-pure en proportions volumiques 1/1/5. Cette solution est ensuite portée à ébullition pendant 15 min [1]. Les substrats sont ensuite rincés trois fois avec de l'eau ultra-pure. Un tel traitement permet d'obtenir une surface de silicium oxydé (SiO_2) [2] qui est utilisée immédiatement.

3-2 Le transfert

Les transferts de Langmuir-Blodgett ont été réalisés sur une sous-phase de chlorure de cadmium (CdCl_2 à $1.9 \mu\text{mol.L}^{-1}$) ajustée à un pH de 7.5 par ajout d'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 (Sigma) pour l'acide béhénique (Sigma – 99%) et sur une sous-phase d'eau pure pour les polymères cellulosiques et azobenzene. La vitesse de déplacement vertical du substrat est fixée à 10 mm.min^{-1} .

Afin de vérifier la qualité des films LB, le taux de transfert est calculé. Pour cela, pendant les transferts, l'évolution de l'aire moyenne par molécule est enregistrée en fonction du temps (Figure 4).

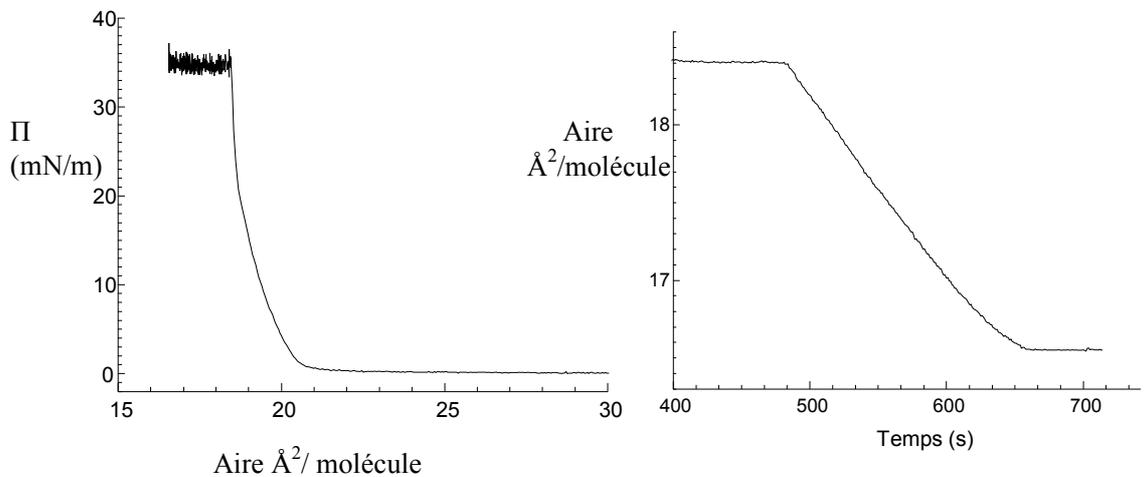


Figure 4 : Isotherme de compression (a) et courbe de l'aire en fonction du temps (b) pour une monocouche d'AB transférée sur un substrat.

L'aire moyenne par molécule est constante durant le transfert, mais le logiciel enregistre une décroissance linéaire de l'aire car il calcule cette dernière en se basant sur le nombre initial N_i de molécules déposées à la surface de l'eau. La variation d'aire ΔA par molécule enregistrée pendant le déplacement vertical du substrat est proportionnelle au nombre de molécules qui se sont déposées sur le substrat. L'expression du taux de transfert, noté TR (*transfert ratio*), est alors la suivante :

$$\text{TR} = \frac{N_i \times \Delta A}{\text{aire du substrat}}$$

VI Photo-irradiation des surfaces photosensibles

Les échantillons élaborés avec le polymère cellulosique photosensible ont été éclairés avec une lampe à vapeur Hg (100 W, Lot-Oriel) équipée d'un filtre en verre permettant d'absorber les radiations UV, $\lambda < 250$ nm. Pour l'étude des propriétés de mouillage, les échantillons ont été illuminés 4 h à une distance de 50 cm de la lampe à une puissance $P=80$ W.

Les échantillons azoïques ont été irradiés à une longueur d'onde de 330 ± 10 nm ou 430 ± 10 nm, à l'aide d'un fluorimètre (Jasco® FP-6200) muni d'une lampe Xénon et d'un monochromateur (fente 20 nm).

VII Techniques expérimentales

1 Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Les masses molaires moyennes et les indices de polymolécularité sont déterminés par chromatographie d'exclusion stérique. La séparation des masses se fait au travers de deux colonnes de porosité différente, Styragel HR1 et Styragel HRSE. L'appareillage utilisé se compose d'une pompe (Waters 510), d'une vanne d'injection avec une boucle de 100 μL , d'un réfractomètre différentiel (Waters 410) et d'un détecteur UV-Visible (waters 486). La phase mobile de THF est injectée à un débit constant de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. L'étalonnage des masses se fait à partir d'échantillons isomoléculaires de polystyrène.

2 Spectroscopie UV-visible

Les mesures de spectroscopie dans le domaine UV-visible sont réalisées avec un spectromètre JASCO V570 avec une bande passante de 2 nm et une vitesse de balayage de 400 nm/min entre 200 et 600 nm. Les solutions sont placées dans des cuves en quartz Suprasil (Hellma) de 1 cm.

3 Résonance magnétique nucléaire RMN ^1H

Les spectres RMN du proton sont réalisés sur un spectromètre AVANCE DPX 250 de BRUKER avec une fréquence de travail de 250 MHz. Les polymères sont solubilisés dans le CDCl_3 (Merck) à 20°C . Les déplacements chimiques sont mesurés par rapport au déplacement chimique de la fraction non deutérée du chloroforme ($\delta = 7,26$ ppm).

4 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres infrarouges sont enregistrés entre 600 et 3500 cm^{-1} sur deux spectromètres BRUKER (Tensor 27 ou EQUINOX) avec une moyenne de 10 acquisitions successives, avec une résolution de 4 cm^{-1} en Réflexion Totale Atténuée (ATR) et 2 cm^{-1} en transmission.

5 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman, comme la spectroscopie IR, est une technique donnant accès à l'énergie des transitions entre les niveaux vibrationnels de la molécule. Dans le cas de spectroscopie Raman, le processus mis en jeu est basé sur un phénomène de diffusion lié à la variation de la polarisabilité de la molécule au cours de la transition vibrationnelle.

Les expériences Raman ont été réalisées à l'institut AMOLF (Amsterdam).

6 Spectroscopie par génération de fréquence-somme (SFG)

La spectroscopie par génération de fréquence-somme (SFG) est une technique de spectroscopie non linéaire adaptée à la caractérisation des interfaces entre deux milieux, la réponse non linéaire d'un matériau centrosymétrique étant nulle. Cette technique permet donc de sonder des monocouches amphiphiles à l'interface air-eau. Deux faisceaux lasers incidents, l'un de fréquence fixe dans le visible (ω_{vis}), et l'autre de fréquence accordable dans l'Infrarouge (ω_{IR}), interfèrent en un point de l'interface. L'intensité du signal SFG généré à la fréquence somme ($\omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}}$) est proportionnelle à la susceptibilité du second ordre :

$$I_{\text{SFG}} \propto |\chi^{(2)}|^2$$

Avec

$$\chi^{(2)} = \chi_{\text{NR}}^{(2)} + \chi_{\text{R}}^{(2)}$$

Où $\chi_{\text{NR}}^{(2)}$ est la contribution non-résonante liée au substrat (l'eau dans notre cas) et $\chi_{\text{R}}^{(2)}$ est la contribution résonante qui s'exprime sous la forme :

$$\chi_R^{(2)} = \sum_q \frac{a_q}{(\omega_q - \omega_{IR} - i\Gamma_q)}$$

Avec a_q , ω_q , Γ_q la force d'oscillateur, la fréquence de résonance et la constante d'atténuation du $q^{\text{ième}}$ mode de vibration.

L'intensité du signal est donc mesurée en fonction de la fréquence du faisceau infrarouge et passe par un maximum quand la lumière infrarouge est résonante avec une transition vibrationnelle, donnant ainsi la signature vibrationnelle de l'interface. De plus, l'étude de l'intensité du signal en fonction de la polarisation des différents faisceaux permet d'obtenir des informations sur l'orientation des liaisons.

Les expériences SFG ont été réalisées en collaboration avec le Dr Ellen Backus à l'institut AMOLF (Amsterdam).

Les expériences SFG ont été réalisées en utilisant un laser dans le domaine visible (12540 cm^{-1} , $\sim 20 \text{ mJ}$, bande passante 17 cm^{-1}) et un laser dans le domaine infrarouge (2960 cm^{-1} , $\sim 5 \text{ mJ}$, bande passante 150 cm^{-1}). Les angles d'incidence des faisceaux visible et IR sont respectivement de 35° et 40° par rapport à la normale de la surface.

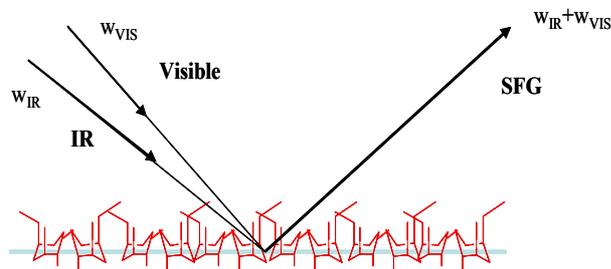


Figure 5 : Représentation des faisceaux IR et visible, et du signal SFG généré à la fréquence somme ($\omega_{IR} + \omega_{VIS}$)

7 Réflectivité

Une expérience de réflectivité de rayons X consiste à projeter un faisceau de rayons X sur le film en incidence rasante et à mesurer l'intensité réfléchie correspondante en fonction de l'angle d'incidence θ (Figure 6).

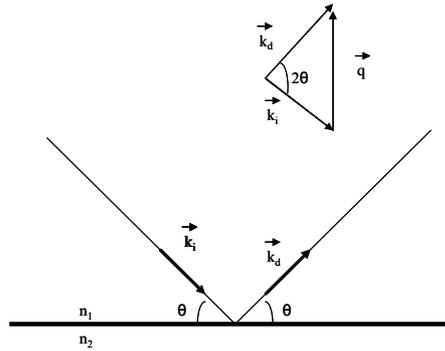


Figure 6 : Réflectivité spéculaire et représentation du vecteur de transfert q

Le coefficient de réflectivité $R(\theta)$ est le rapport de l'intensité réfléchie à l'angle θ , $I(\theta)$ sur l'intensité incidente I_0 :

$$R(\theta) = I(\theta) / I_0$$

En règle générale, la réflectivité n'est pas donnée en fonction de θ mais de q_z , la composante verticale du vecteur de diffusion \mathbf{q} défini par la relation $\mathbf{q} = \mathbf{k}_d - \mathbf{k}_i$, où \mathbf{k}_i et \mathbf{k}_d sont les vecteurs d'onde de l'onde incidente et de l'onde diffusée. Ainsi :

$$q_z = (4\pi/\lambda) \sin\theta$$

où λ est la longueur d'onde de la source de rayons X, θ l'angle d'incidence des rayons X.

Les systèmes sondés en réflectivité des rayons X sont des milieux stratifiés consistant en une succession d'interfaces séparant des milieux d'indices différents. Dans les conditions de l'approximation de Born valides pour des angles d'incidence (ou vecteurs de diffusion q_z) petits ($q_z < 1 \text{ \AA}^{-1}$), le signal de réflectivité provient de la diffusion des rayons X par les gradients de densité électronique dans le système selon la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon. La courbe de réflectivité contient des franges, appelées franges de Kiessig, dues aux interférences constructives provenant de la réflexion du faisceau sur les différentes interfaces.

Les expériences de réflectivité X ont été effectuées sur un goniomètre double cercle (D5000 Siemens) à l'Institut de la Matière Condensée et des Nanosciences (ICMN) de Louvain La Neuve (Belgique), et supervisées par Alain Jonas. La source de rayons X est une anode tournante composé d'une anticathode en cuivre ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$, 40 kV, 300 mA). Un

monochromateur graphite permet la sélection de la raie K_α du cuivre à 1,5418 Å. Une fente limite la divergence verticale à la sortie de la source à 0,0084°.

Le profil de densité électronique est modélisé par une succession de couches de densités électroniques, d'épaisseurs et de rugosités variables. Les paramètres de ces couches sont ensuite ajustés grâce à des procédures développées par Alain Jonas fonctionnant sur le programme Igor Pro.

8 Microscope à l'angle de Brewster

Le principe de cette technique repose sur la réflexion de la lumière à l'angle de Brewster. En éclairant la surface de l'eau (une interface entre deux milieux d'indices n_1 et n_2 considérée parfaitement plane et infiniment mince) à l'aide d'un faisceau de lumière parallèle polarisé dans le plan d'incidence (onde polarisée p), l'intensité du faisceau réfléchi s'annule pour une valeur particulière de l'angle d'incidence, l'angle de Brewster, qui est égal à 53° dans le cas de l'interface eau-air (Figure 7).

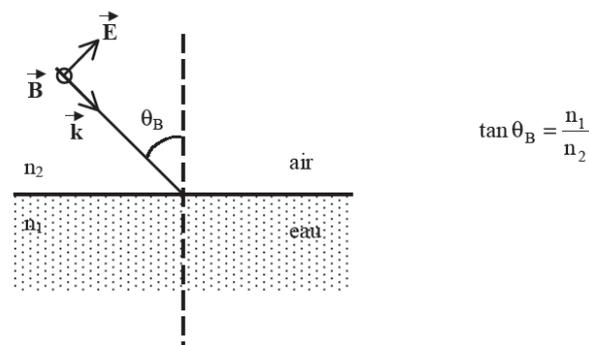


Figure 7 : Réflexion d'une onde polarisée p à l'interface eau-air et à l'angle de Brewster θ_B .

La présence d'une monocouche à l'interface modifie le coefficient de réflexion r_p dont la valeur, initialement nulle à l'angle de Brewster pour l'eau, devient différente de zéro. L'intensité de la lumière réfléchie donne des informations sur les variations de densité locale et d'anisotropie de l'indice de réfraction, ces dernières pouvant notamment être liées à l'orientation des molécules à l'interface.

9 Microscopie à Force Atomique (AFM)

9-1 Principe

Le principe consiste à amener, soit au contact de la surface à étudier (« mode contact »), soit à une distance de quelques nanomètres (mode « non-contact »), une pointe dont l'extrémité a un rayon de quelques nanomètres, et à lui faire balayer ligne par ligne la surface. Cette pointe est à l'extrémité d'un levier flexible (le cantilever). Le levier se déforme sous l'effet des interactions de la pointe avec la surface. Une boucle de rétroaction permet de maintenir constante l'interaction pointe-surface. La déformation du levier est mesurée à l'aide de la réflexion sur celui-ci d'un faisceau laser. Le faisceau réfléchi est recueilli par un photodétecteur à cadrans (Figure 8). Les déplacements x,y,z se font grâce à une céramique piézo-électrique. Le contraste de l'image est dû uniquement au déplacement en z du piezo.

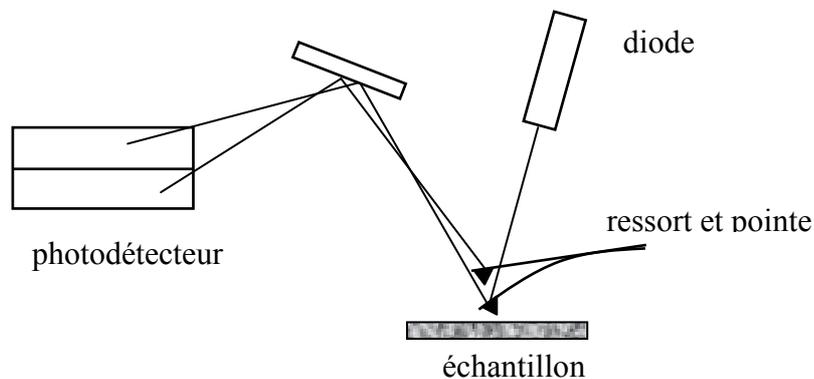


Figure 8 : Illustration schématique du principe de la microscopie à force atomique.

Afin de ne pas détériorer les surfaces lors du balayage, le mode « contact intermittent » a été utilisé. Le levier oscille à une fréquence légèrement inférieure à sa fréquence de résonance. La pointe n'est en contact avec la surface qu'une faible partie du temps. Deux types d'images peuvent être obtenus :

-L'image de la topographie obtenue par le signal du déplacement en z de la céramique piézo-électrique.

-L'image de phase mesurant en chaque point le déphasage entre le signal excitateur et la réponse du levier. Ce déphasage dépend des inhomogénéités chimiques et des propriétés viscoélastiques de la surface.

9-2 Matériel

Toutes les études de caractérisation de surface par microscopie à force atomique ont été réalisées avec l'appareil *Dimension 3100 Scanning probe Microscope* de VEECO contrôlé par un NanoScope® IIIa. La pointe utilisée est en silicium. Le levier a une fréquence de résonance voisine de 300 kHz. Cette méthode permet d'obtenir une résolution latérale d'une dizaine de nanomètres et les échantillons sont préservés car les forces mises en jeu sont faibles. En revanche, le temps d'acquisition d'une image peut varier de 1 à 30 minutes selon sa taille.

10 Mesures d'angles de contact

10-1 Matériel

L'appareil de mesure des angles de contact, le *DSA 10 Mk2 Krüss*, est composé d'un système d'éclairage, d'un plateau de taille 10 cm × 10 cm sur lequel est fixé l'échantillon, d'une caméra vidéo enregistrant l'image de la goutte en fonction du temps et d'une seringue motorisée permettant de déposer des gouttes calibrées. Le logiciel *Drope Shape Analysis Profil* permet d'acquérir et de traiter des séquences vidéo et des images.



caméra

plateau
supportant les
échantillons

seringue

éclairage

10-2 Principe

La mesure des angles de contact consiste à déposer une goutte de 5 à 40 μL de liquide à la surface des échantillons. Deux modes de mesure sont ensuite possibles :

- En mode statique, la goutte est photographiée de profil à l'aide d'une caméra reliée à un logiciel d'acquisition d'images. Dans ce cas, on mesure l'angle de contact θ de la goutte posée.
- En mode dynamique, le plateau sur lequel l'échantillon a été fixé est incliné après le dépôt de la goutte à une vitesse v_i dépendant du liquide utilisé. L'évolution de la goutte est alors filmée à l'aide d'une caméra solidaire du plateau. Lors de l'inclinaison du plateau, différentes grandeurs peuvent être mesurées (Figure 9):
 - θ_d : l'angle que fait le liquide avec la surface à l'avant de la goutte dans le sens de l'inclinaison
 - θ_g : l'angle que fait le liquide avec la surface à l'arrière de la goutte dans le sens de l'inclinaison

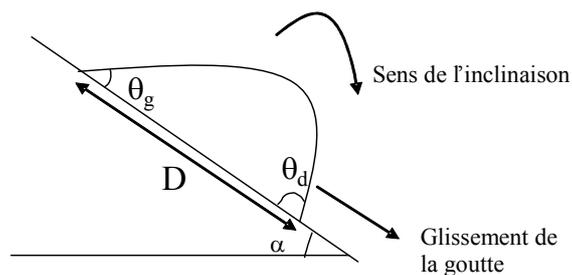


Figure 9 : Schéma du glissement d'une goutte d'un liquide lors de l'inclinaison.

Lors de l'inclinaison, la ligne triple commence à avancer à l'avant puis la goutte glisse dans son ensemble. A partir du film enregistré, les angles que fait la goutte avec la surface sont mesurés image par image.

Une courbe typique d'obtention des angles θ_d et θ_g au cours du temps est représentée sur la Figure 10.

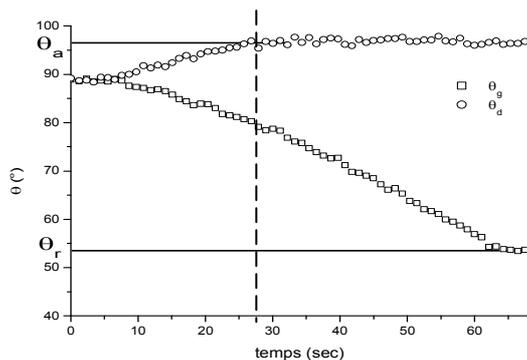


Figure 10 : Variation des angles de contact θ_d et θ_g d'une goutte de liquide en fonction du temps sur une surface donnée. La droite verticale repère le moment auquel la ligne triple commence à avancer : θ_a est mesuré à cet instant. Juste avant que la goutte glisse dans son ensemble, on mesure θ_r .

L'angle θ_d augmente jusqu'à la valeur de l'angle d'avancée θ_a tandis que l'angle θ_g décroît jusqu'à atteindre la valeur de l'angle de la reculée θ_r . Le déplacement de la ligne triple est vérifié visuellement sur le film.

De plus, lors de l'inclinaison, la goutte glisse dans son ensemble en moins d'une minute, ce qui est suffisamment rapide pour pouvoir négliger l'évaporation du liquide.

L'eau et le diiodométhane ont été utilisés comme liquides sondes. Des vitesses d'inclinaison du plateau de 2 et 1 °/s ont, respectivement, été imposées pour l'eau et le diiodométhane lors des études de mouillage.

Pour l'ensemble des échantillons, les mesures d'angles de contact ont été effectuées en irradiant systématiquement une moitié d'échantillon et en positionnant un cache devant la seconde moitié. Ainsi, les mesures sont réalisées avant et après photo-irradiation sur le même échantillon.

REFERENCES

- [1] V. Brzezinski and I.R. Peterson, *J. Phys. Chem.*, **99**, 12545 (1995).
- [2] L.T. Zhuravlev, *Langmuir*, **3**, 316 (1987).

ANNEXE

Résultats complémentaires

Cette annexe regroupe quelques résultats complémentaires des chapitres II et III.

I Surfaces de polymères cellulosiques modifiés par des groupements cinnamate

1-Spectroscopie vibrationnelle par génération de fréquence somme (SFG)

La Figure 1-A présente les spectres enregistrés dans la région des vibrations C-H ($2750-3100\text{ cm}^{-1}$) sur les monocouches de CAB et CABg ($ds^*=0,39$) à la surface de D_2O en fonction du temps d'irradiation, pour les couplages de polarisation SSP et SPS à une pression de surface de 10 mN/m . Des spectres ont également été enregistrés dans les mêmes conditions sur une monocouche de CABg réalisée à partir d'une solution préalablement photo-irradiée (Figure 1-B).

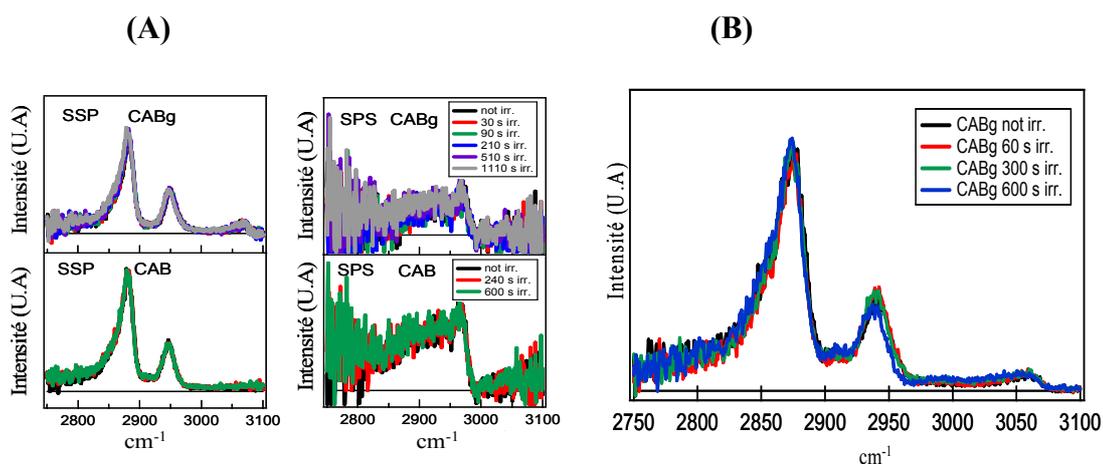


Figure 1 : Spectres SFG enregistrés entre $2750-3100\text{ cm}^{-1}$ à la surface de D_2O (A) des monocouches de CAB et CABg ($ds^*=0,39$) ($\pi=10\text{mN/m}$) enregistrés entre $2750-3100\text{ cm}^{-1}$, en polarisation SSP (gauche) et SPS (droite) en fonction du temps d'irradiation et (B) d'une monocouche de CABg réalisée à partir d'une solution dans le chloroforme non irradiée ou irradiée pendant 60 s, 300 s ou 600 s en polarisation SSP. Les spectres ont été normalisés par rapport à la bande $\nu(C-H)$ à $\sim 2870\text{ cm}^{-1}$.

2-Analyses thermiques

La figure suivante présente les thermogrammes enregistrés sous flux d'argon pour les polymères linéaires de CAB non modifiée et de CABg (ds*=0,25).

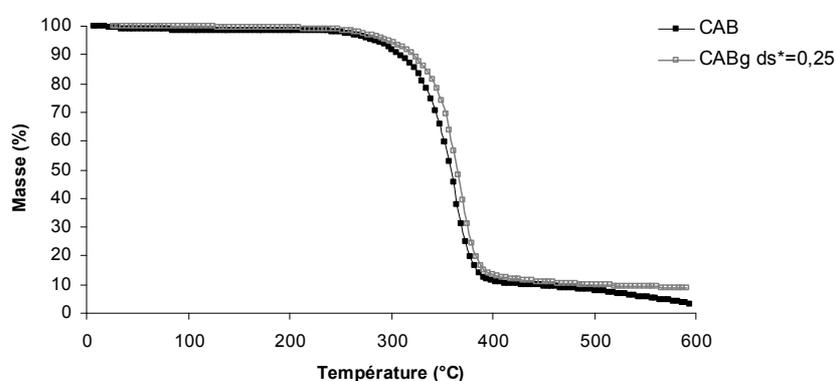


Figure 2 : TGA des polymères linéaires (noir) de CAB (ds*=0) et (gris) CABg (ds*=0,25).

Les valeurs des T_g et des T_α de l'ensemble des réseaux celluloseux préparés sont reportées dans les tableaux suivants :

Réseau simple CAB ds*	T_g (°C)	T_α (°C)	Module E' (MPa) à $T=25^\circ\text{C}$
0	122	121	2100
0,10	/	126	2200
0,20	117	127	2100
0,25	122	126	2200

RIP (50/50) CAB/AcRf6 ds*	T_g (°C)	T_α (°C)	Module E' (MPa) à $T=25^\circ\text{C}$
0	109	108	1500
0,13	146	153	1700
0,16	149	156	1100
0,25	149	150	1700
AcRf6	5	30	20

II Surfaces de copolymères portant des groupements azobenzène

La Figure 3 présente l'évolution du spectre d'absorption UV-visible d'un film de copolymère spin-coaté poly(Azo-co-AcRf6) de fraction massique (75/25) en fonction du temps d'irradiation à 330 nm et à 440 nm.

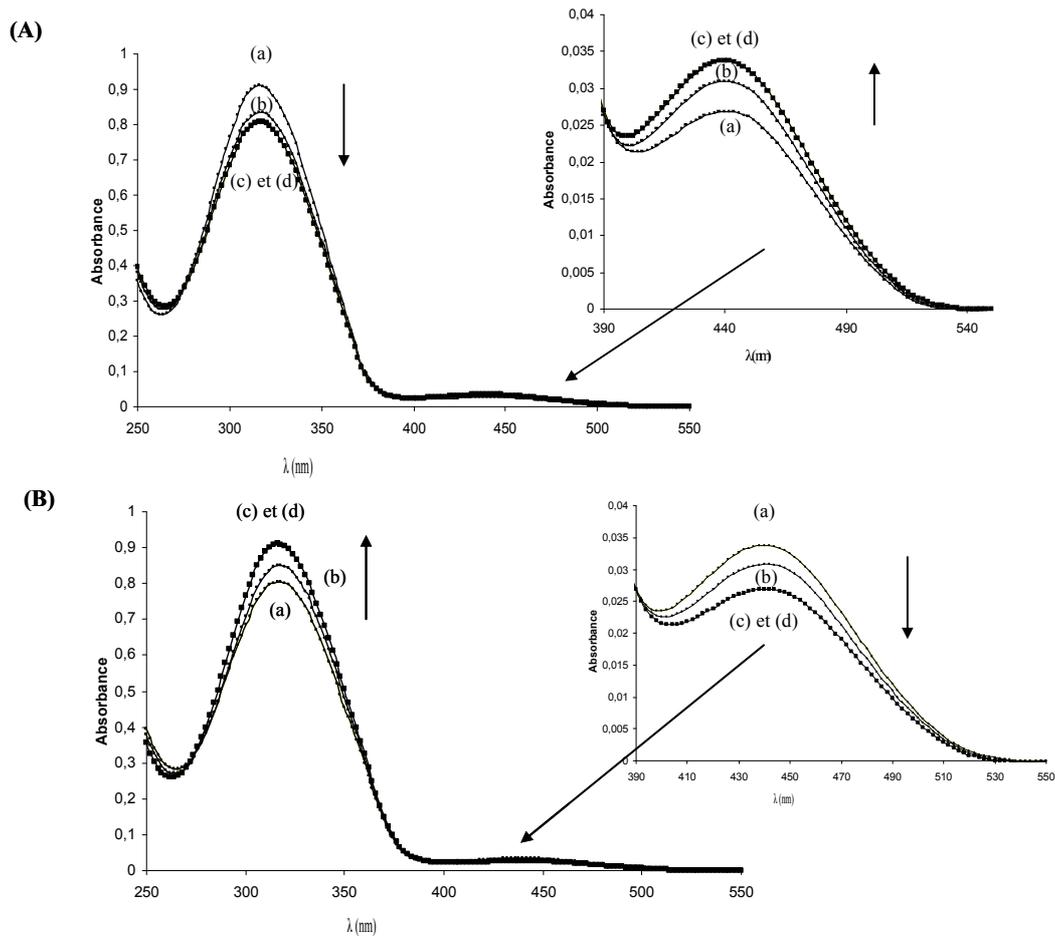


Figure 3 : (A) spectre initial (a), après photo-irradiation à 330 nm pendant 10 min (b), 20 min (c) et 25 min (d) et (B) spectre obtenu après 20 min d'irradiation à 330 nm (a) puis après photo-irradiation à 430 nm pendant 10 min (b), 20 min (c) et 25 min (d).