



Polymères aux Interfaces Planes

Yvette Tran

Journées de Chimie, ESPCI ParisTech, 13-14 Mai 2013

Surfaces et interfaces : entre deux milieux différents

- Solide-solide
- Solide-liquide
- Solide-air
- Liquide-liquide (non miscibles)
- Liquide-air

Propriétés d'interface sont différentes des propriétés de volume

Ingénierie de la surface : enjeux scientifique et technologique

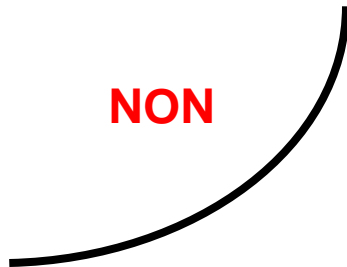
De nombreux phénomènes sont concernés

- Mouillage et dé mouillage
- Adhésion
- Tribologie : lubrification, friction
- Stabilisation colloïdale
-

On s'intéresse aux interfaces planes

Aspect « colloïdes »

Surfaces planes, pas d'effet de courbure



OUI

Quels outils (tension de surface, mouillage) ?

Comment obtenir des films de polymères ?

Adsorption physique

Greffage chimique

Comment caractériser les couches ?

Echelles macroscopiques (angle de contact)

Echelles nanoscopiques et microscopiques

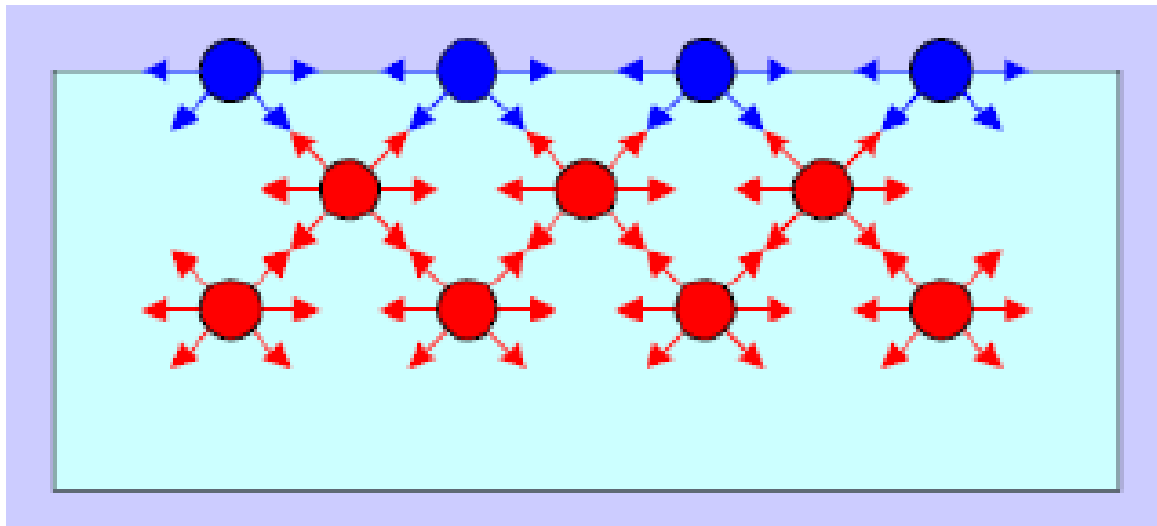
Quelques exemples de mes activités de recherche

Brosses de polymères

Réseaux de polymères

Tension de surface

- Un liquide est une phase dense désordonnée avec des interactions attractives entre molécules
- A la surface, les molécules ne voient plus qu'un demi-espace et perdent la moitié de leur énergie de cohésion U



Tension de surface

- La tension de surface mesure la perte d'énergie par unité de surface

$$\gamma = \frac{U}{2a^2} \quad a^2 : \text{surface moyenne occupée par une molécule}$$

- Pour des liquides simples (huiles) où les interactions sont uniquement de type Van der Waals

$$U \sim kT, U \sim 1/40 \text{ eV} \quad \text{donc } \gamma \sim 20 \text{ mJ/m}^2 \text{ ou } 20 \text{ mN/m}$$

- Pour l'eau, avec les liaisons hydrogènes

$$\gamma = 72,5 \text{ mN/m}$$

- Pour le mercure qui est un métal liquide très cohésif

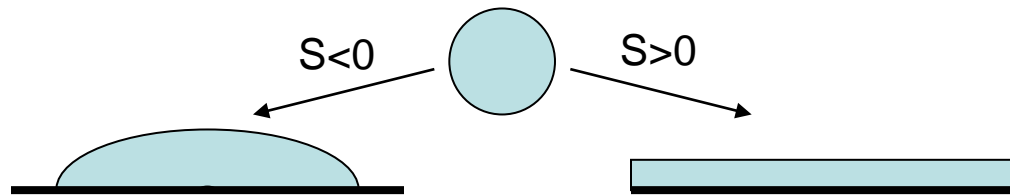
$$U \sim 1 \text{ eV} \text{ et } \gamma \sim 500 \text{ mN/m}$$

Mouillage : contact à trois phases

- **Paramètres d'étalement S**

$$S = E(\text{substrat sec}) - E(\text{substrat mouillé})$$

$$S = \gamma_S - (\gamma_{SL} + \gamma)$$



- **S > 0 : mouillage total**

La goutte s'étale complètement pour abaisser l'énergie superficielle

Angle de contact nul $\theta_E = 0$

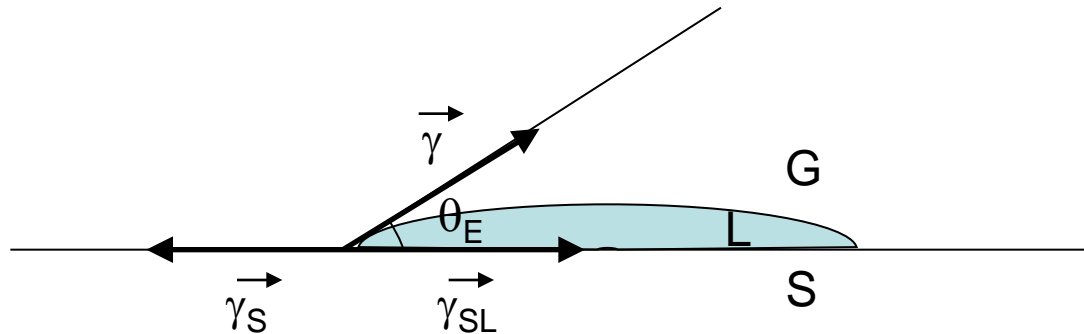
- **S < 0 : mouillage ou démouillage partiel**

La goutte ne s'étale pas et forme à l'équilibre une calotte sphérique

Angle de contact θ_E non nul

Mouillage : contact à trois phases

- Loi de Young-Dupré



Angles de contact à une ligne triple : les trois phases en contact sont S/L/G

Projection de l'équilibre des forces sur le plan solide

$$\gamma_S = \gamma \cos \theta_E + \gamma_{SL}$$

$$\longrightarrow S = \gamma (\cos \theta_E - 1)$$

Mouillage : sur quelles surfaces ?

Comment prévoir qu'une surface solide est mouillable ou non mouillable?

Surfaces de « haute énergie » : tous les liquides s'étalent

Liaisons HE (\sim qqes eV) covalents, métalliques

Verre, métaux

$\gamma_S \sim 500$ à 5000 mN/m ($\gg \gamma$)

Surfaces de « basse énergie » : peu mouillables

Liaisons BE (\sim kT)

Matériaux à base de polymères

$\gamma_S \sim 10$ à 50 mN/m

Mouillabilité : signe du paramètre d'étalement $S = \gamma_S - (\gamma_{SL} + \gamma)$

Mouillage : sur quelles surfaces ?

- Surface des solides peu mouillables
exemple : quelques solides polymères

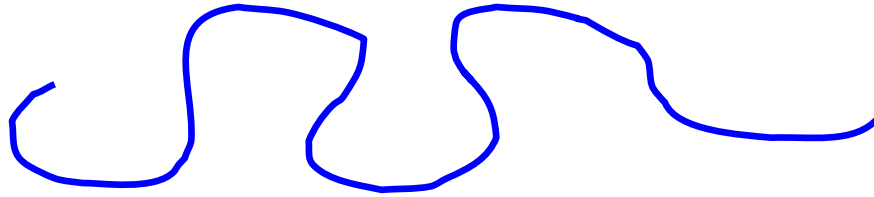
polymère	nylon	PVC	PE
γ_S (mN/m)	46	39	31

- Surface des solides HE rendus non mouillants

Traitement de surface

Contrôle de la mouillabilité des surfaces

surface	verre nu	nitrate	hydrogéné	fluoré
γ_S (mN/m)	150	~ 40	~ 25-35	~ 10-20



Homopolymère (constitué de motifs de même type)

Copolymère (constitué de motifs de deux types différents)

Terpolymère

Microstructure : bloc, alterné, statistique, à gradient, en peigne
association de multiples propriétés



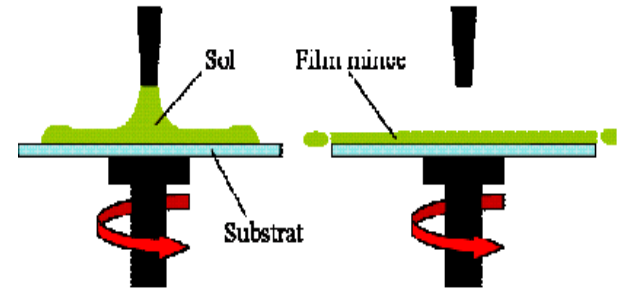
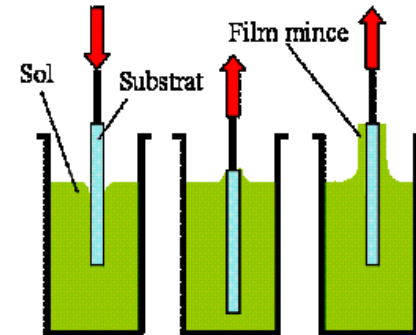
Réalisation de matériaux avec des propriétés nouvelles

Solides avec des surfaces organiques molles

Surfaces adaptatives

Dépôt sur un substrat

- Evaporation de gouttes
couches peu homogènes
- Coating : films homogènes
spray coating
dip coating
spin coating



- Adsorption
- Greffage chimique


➡ obtention de monocouches macromoléculaires

interactions (physiques ou chimiques) avec la surface

Interactions avec la surface

Adsorption physique

- Forces intermoléculaires de faible énergie
- Interactions ioniques (coulombiennes)
60 à 100 kJ/mol
- Liaisons hydrogènes
10 à 40 kJ/mol
- Interactions hydrophobes
20 à 30 kJ/mol
- Forces physiques

 Réversibilité des interactions
Déplétion des molécules

Greffage chimique

- Formation de liaisons covalentes entre les molécules et la surface
Liaison covalente : ~ 500 kJ/mol
- Irréversibilité du système

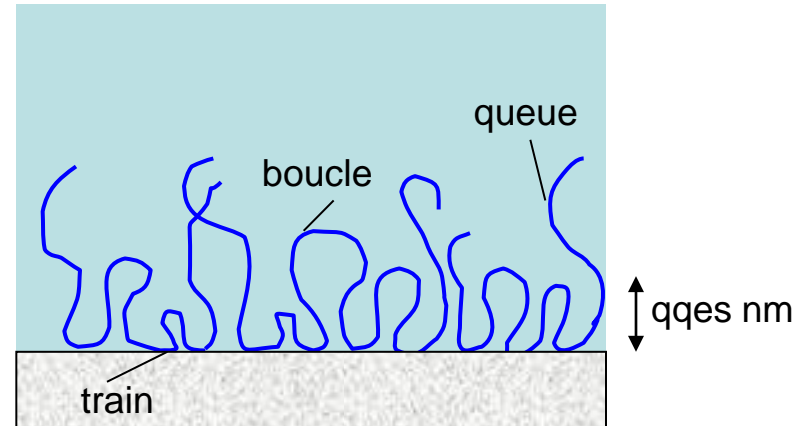
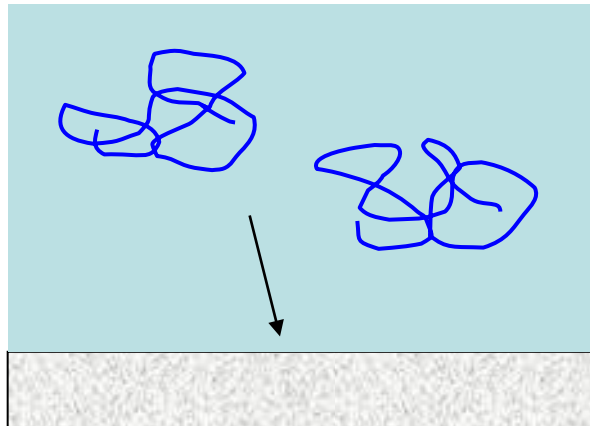
La couche formée par greffage n'est pas dégradée par les conditions extérieures
pas de désorption

La couche peut être réutilisée plusieurs fois

 Chimie de surface

Adsorption sur une surface

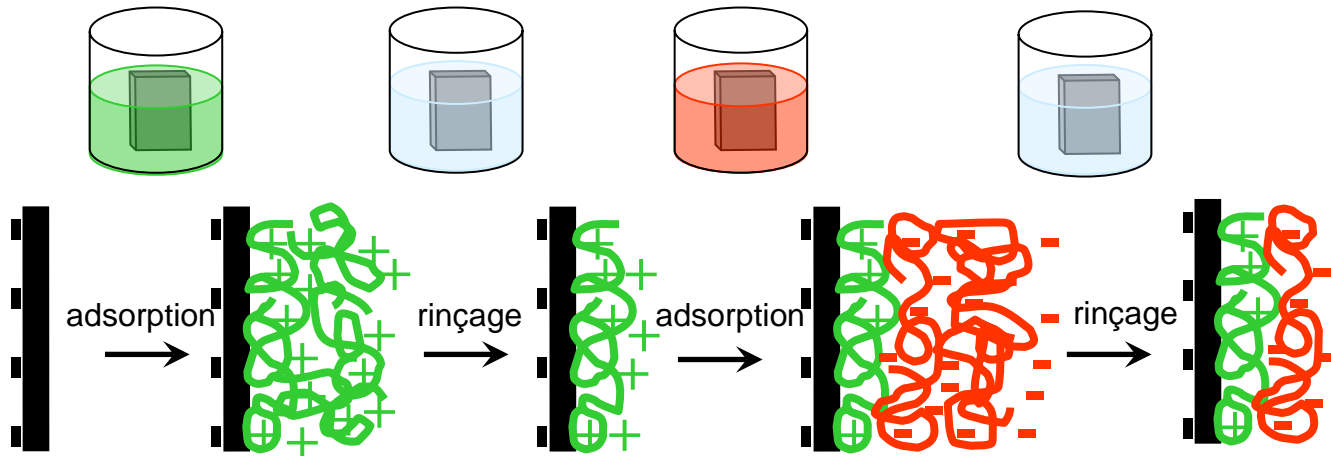
- Adsorption aléatoire : formation de boucles et de trains



Adsorption sur une surface

- Multicouches alternées de polyélectrolytes Layer-By-Layer**

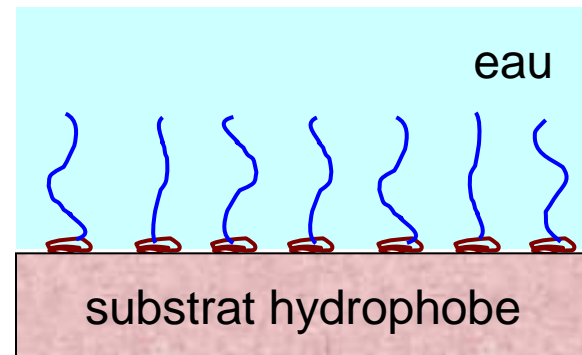
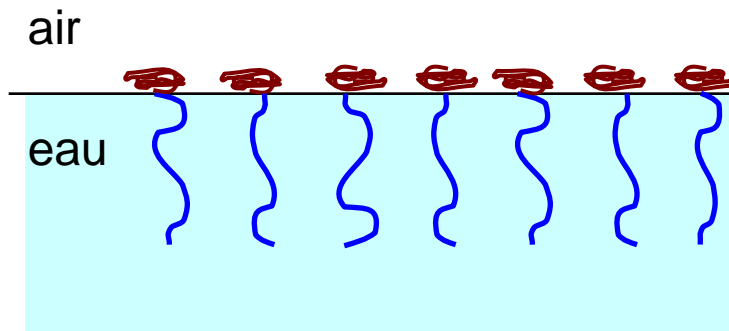
Avantages : technique simple en terme de préparation
 fabrication de matériaux multifonctionnels



Adsorption sur une surface

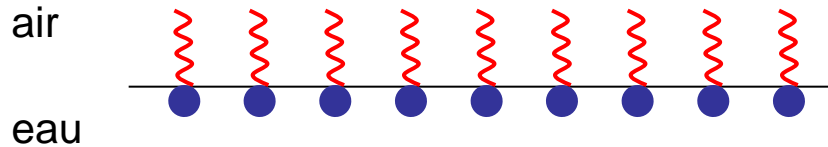
Copolymères amphiphiles : « surfactants macromoléculaires »

- Formation de monocouches à l'interface eau-air
- Transfert sur substrat solide



Adsorption sur une surface

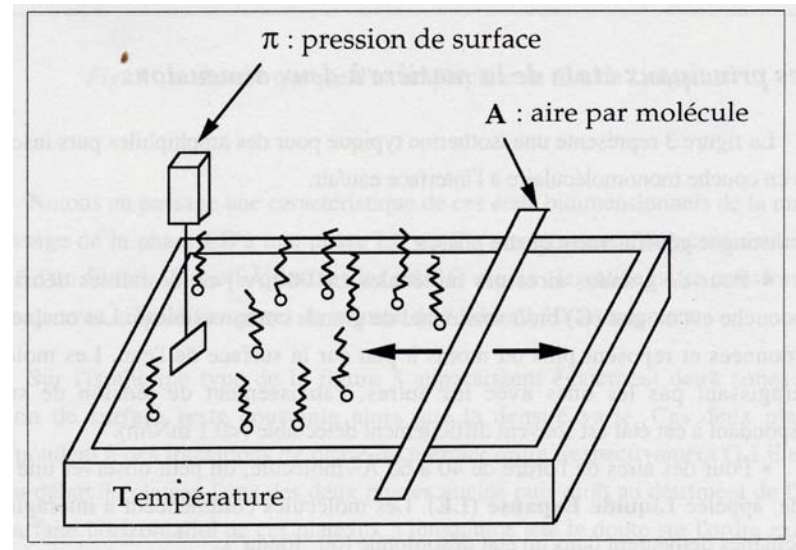
- Monocouches à l'interface eau-air : films de Langmuir



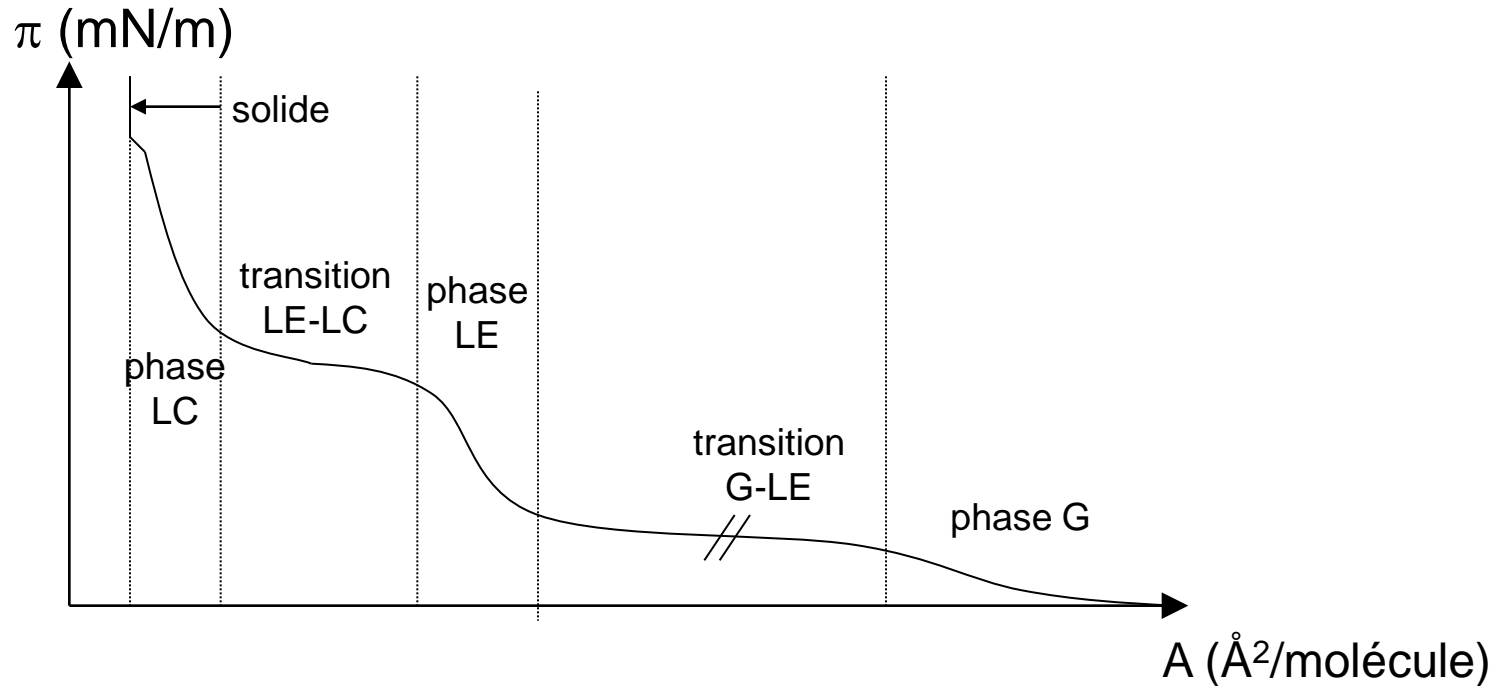
- **Balance de Langmuir**

Mesure de la pression superficielle π
(abaissement de la tension de surface
de l'eau en présence de tensioactifs
avec $\pi = \gamma_0 - \gamma$)

en fonction de l'aire moléculaire A



Adsorption sur une surface



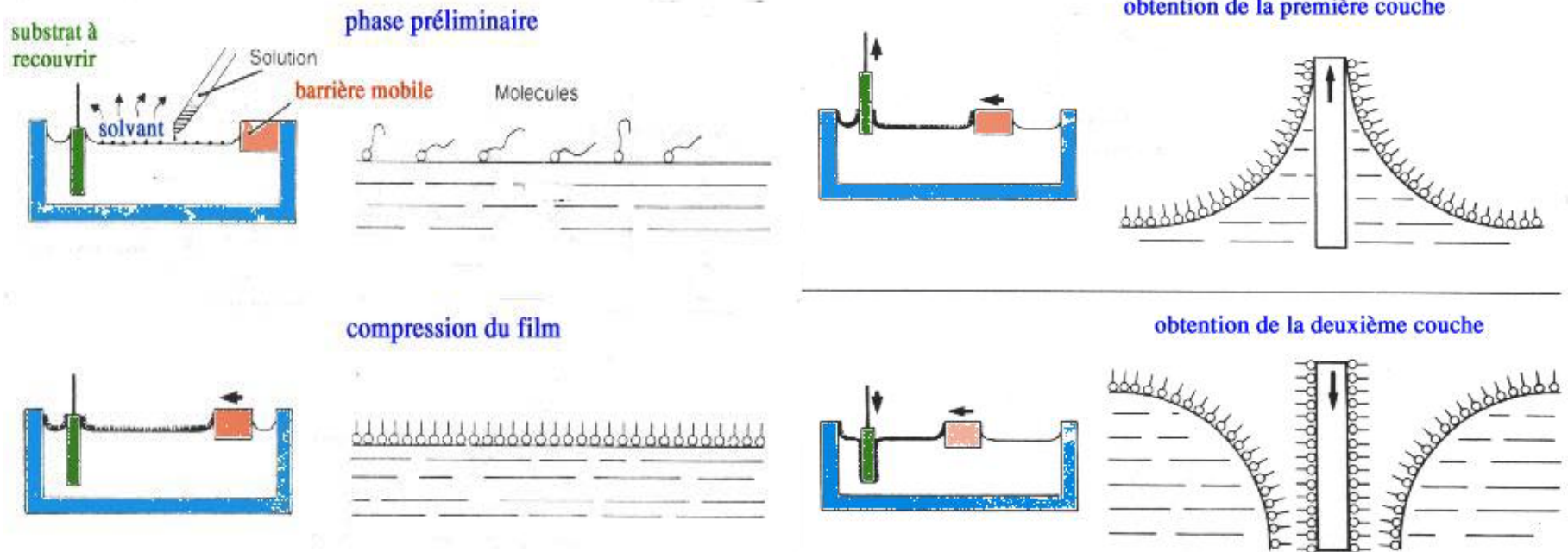
- Diagramme (π, A) équivalent à un diagramme de Clapeyron (P, V)

➡ Thermodynamique 3 dimensions appliquée à 2 dimensions

Adsorption sur une surface

- Dépôt sur substrats solides par transfert

Transfert Langmuir-Blodgett

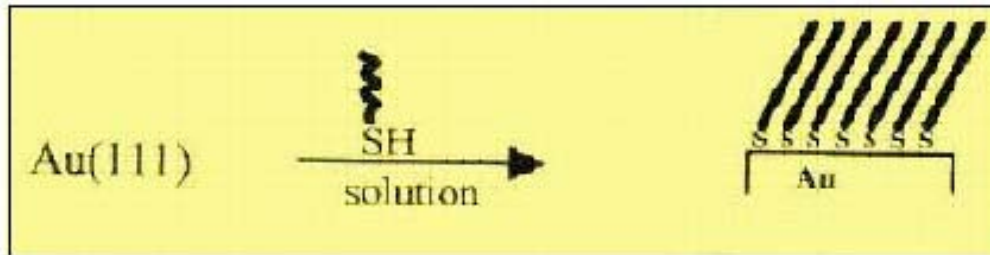


- Adsorption de couches moléculaires
monocouche : mouillabilité de substrats solides
bicouche : mimétisme de membranes phospholipidiques

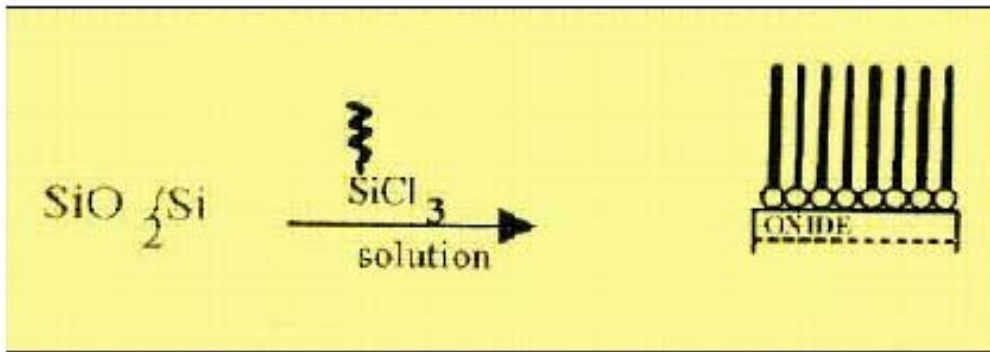
Greffage chimique

Formation de liaisons covalentes entre les molécules organiques et la surface

Or - thiol
liaison forte



Verre, SiO_2 (SiOH)
Silicium
(substrat modèle)



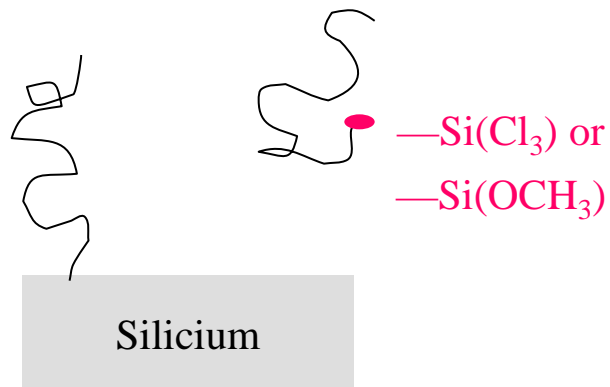
Quelle chimie de surface?

➡ Chercher une molécule fonctionnalisée adaptée

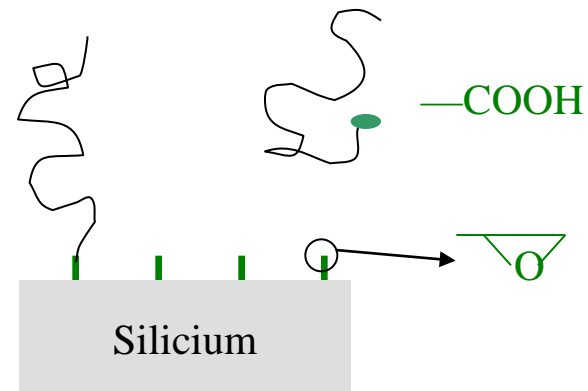
Greffage chimique

- « **Grafting onto** »
les chaînes (déjà formées) fonctionnalisées sont amenées sur la surface

une étape



deux étapes

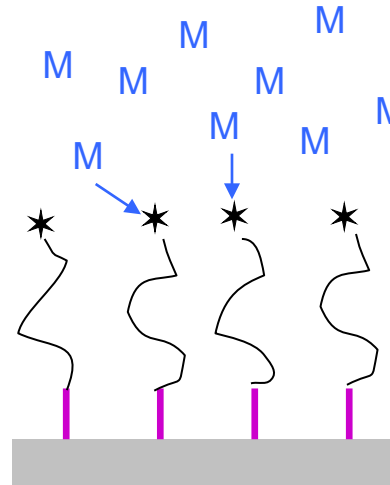


Greffage chimique

- « **Grafting from** »

les chaînes sont formées par polymérisation à partir de la surface

1. greffage de l'amorceur
2. croissance des chaînes



- **Avantages** : permet d'obtenir des densités de greffage plus élevées (diffusion de monomères et non de chaînes entières)
large gamme en chimie, plus grande liberté

Greffage chimique

Polymérisation radicalaire

Polymérisation radicalaire contrôlée

ATRP (Polymérisation par transfert d'atomes)

RAFT (Transfert par Addition-Fragmentation Réversible)

NMP (Nitroxide Mediated Polymerization)

Autres polymérisations vivantes

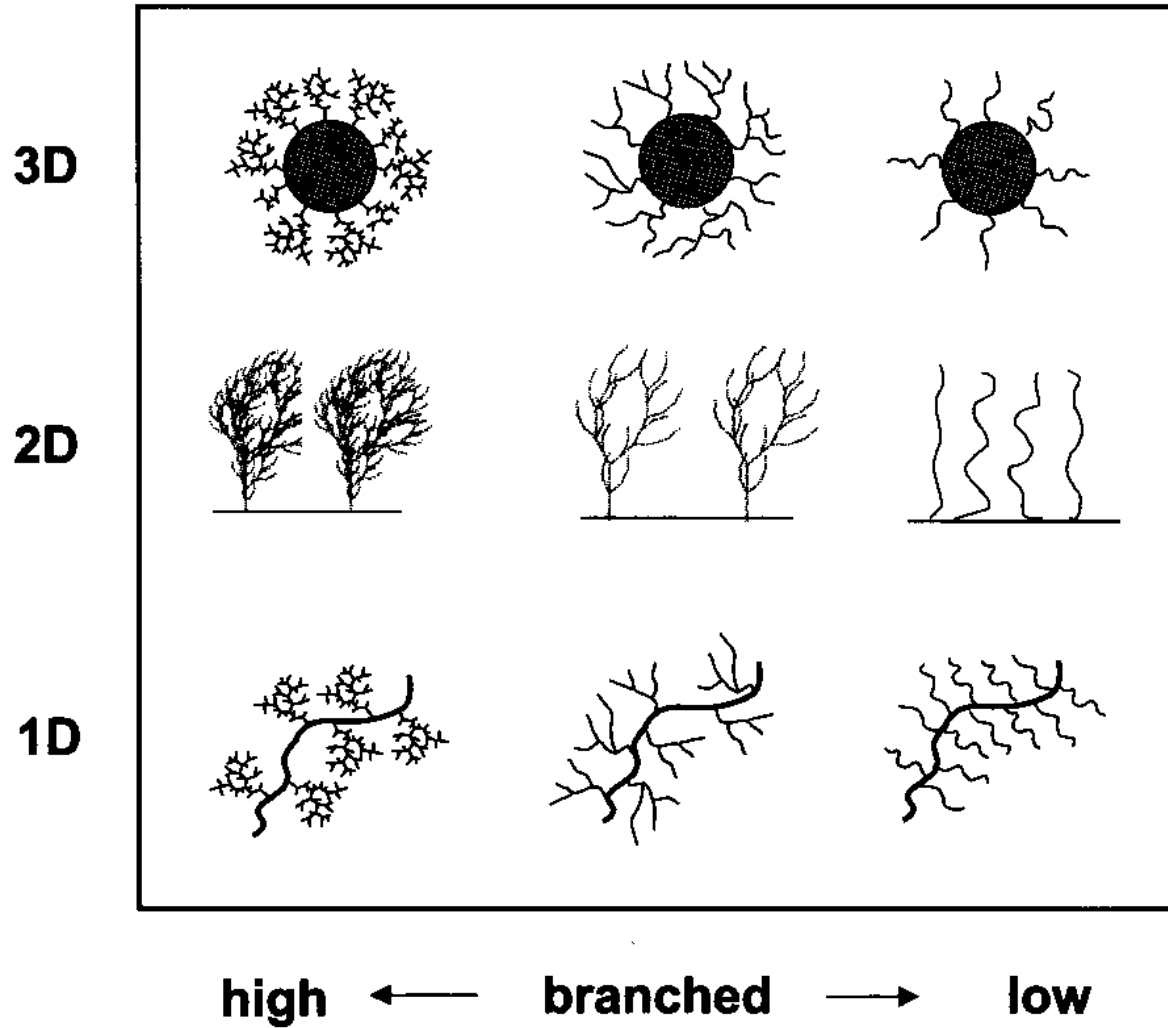
Polymérisation anionique

Polymérisation cationique

etc...

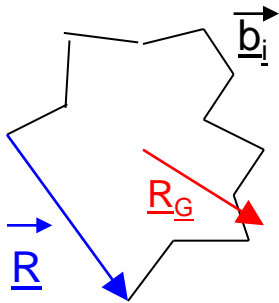
Polymérisations vivantes \longrightarrow Synthèse de polymères blocs

Greffage chimique



Conformation de chaînes

- Chaîne à articulations libres



Chaîne gaussienne : marche aléatoire

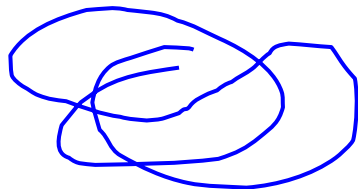
$$\vec{R} = \sum_i^N \vec{b}_i \quad \langle \vec{R} \rangle = 0$$

$$R^2 = \langle \vec{R}^2 \rangle = Nb^2$$

Rayon de giration : $R_G = \frac{1}{\sqrt{6}} bN^{1/2}$

- Polymères en présence de solvant
interactions polymère-solvant

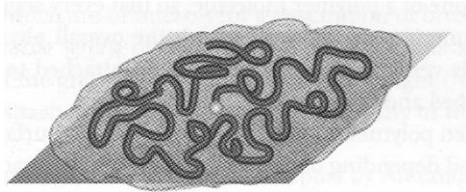
bon solvant :
pelote



mauvais solvant :
globule

Conformation de chaînes

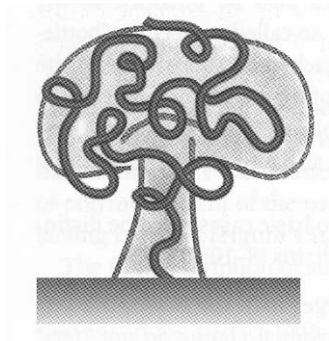
- Chaînes greffées en surface



régime
« pancake »

Chaînes adsorbées

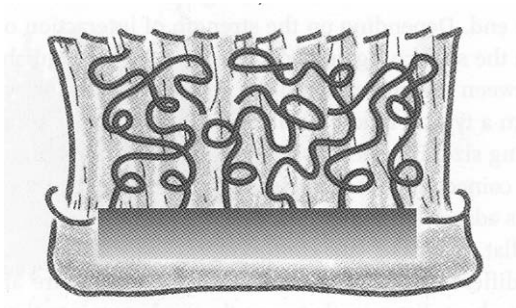
$$R = N^{3/4} b (b/D)^{1/4}$$



$D > R_G$
régime
« champignon »

Bon solvant

$$R = N b^{3/5}$$



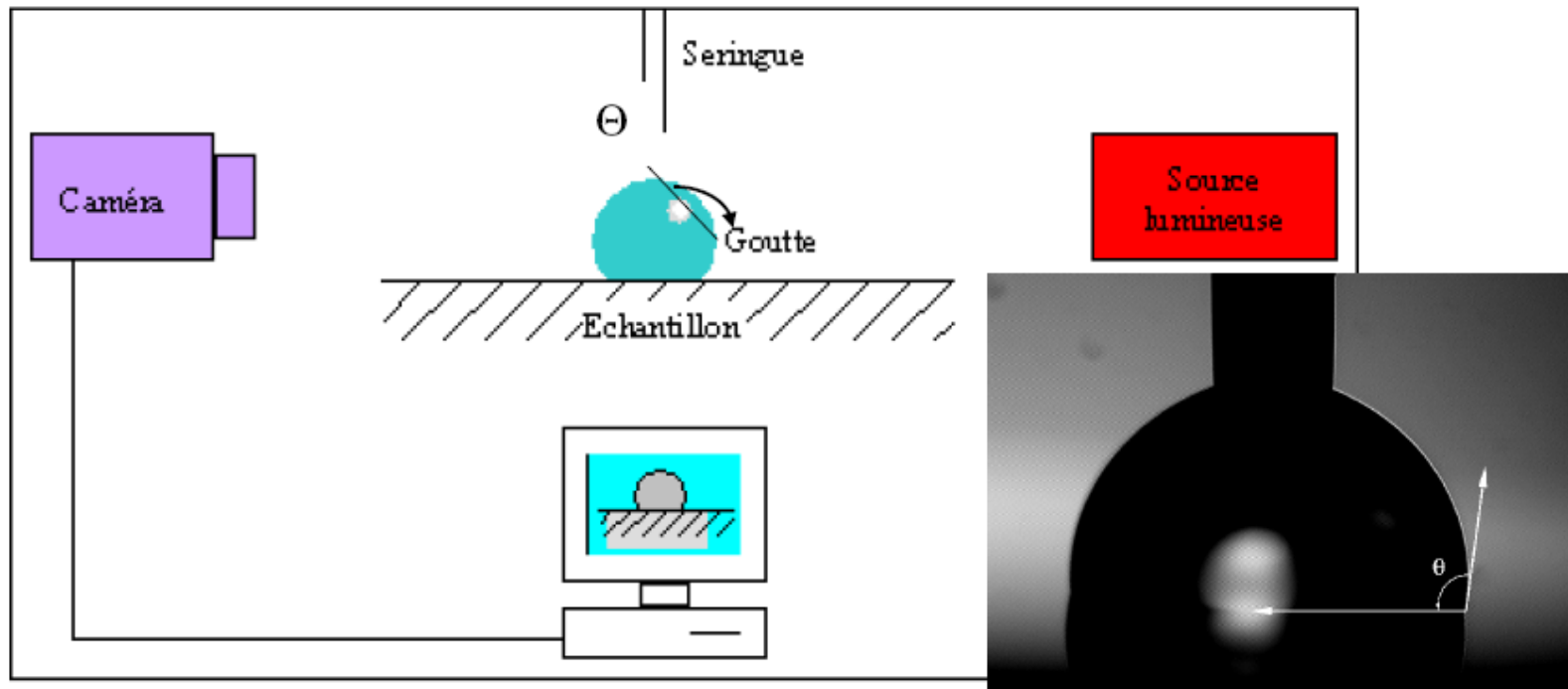
$D < R_G$
régime
« brosse »

Bon solvant

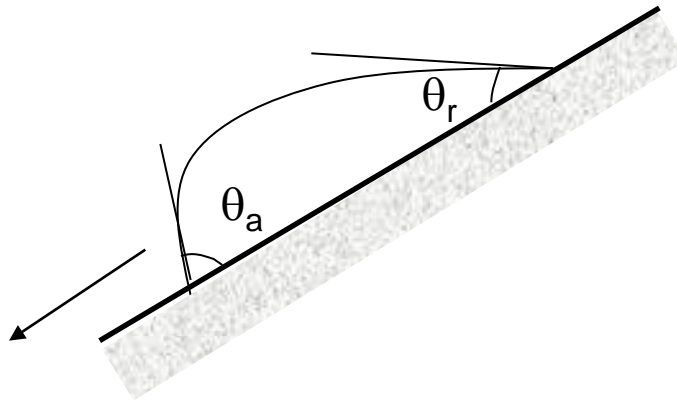
$$R \approx N b (b/D)^{2/3}$$

Mesure de l'angle de contact

- **Mesure directe**



Hystérésis de l'angle de contact



θ_a : angle d'avancée

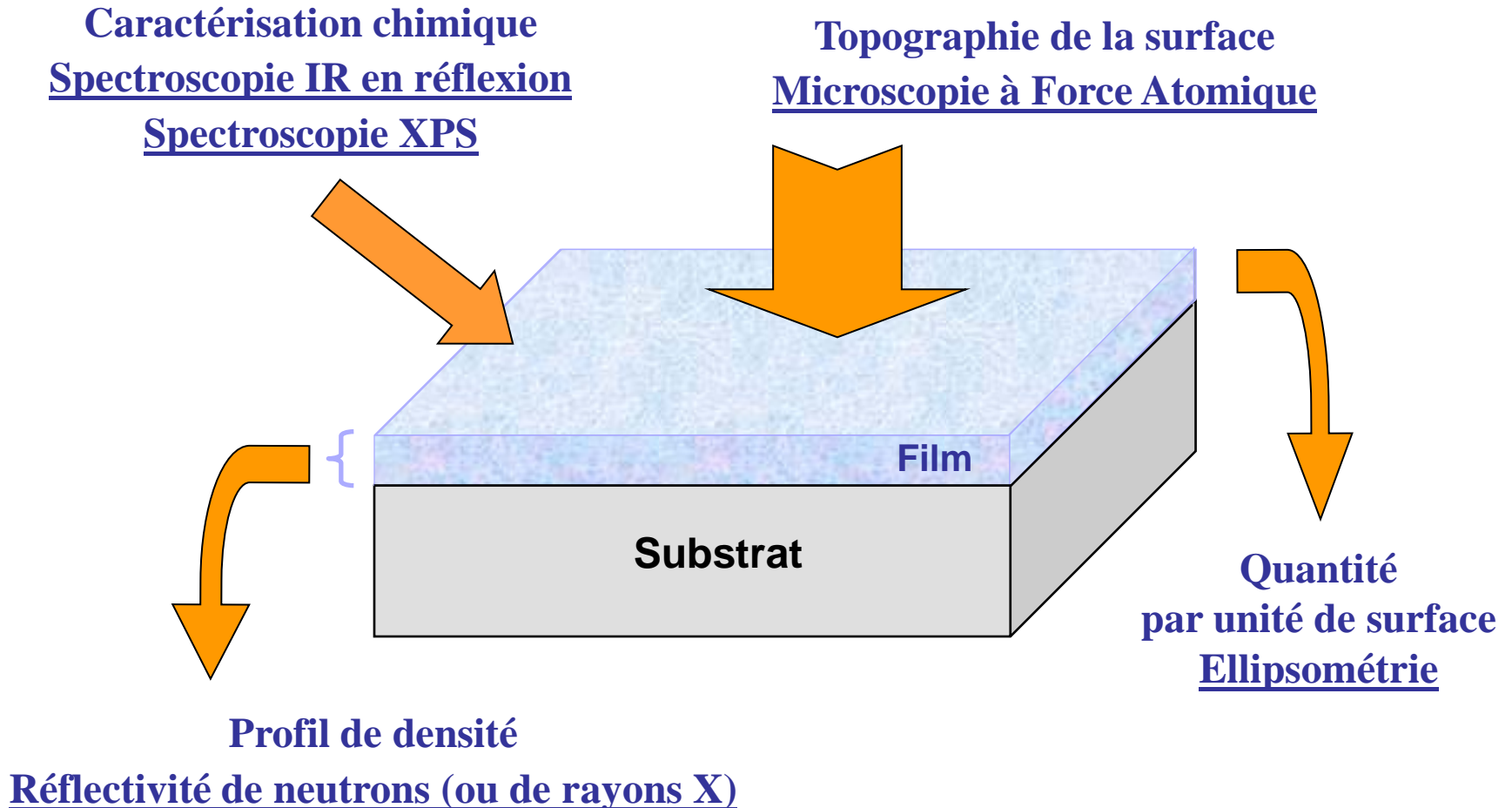
θ_r : angle de reculée

Information sur la propreté de la surface

(\neq d'une surface supposée idéale, lisse et chimiquement homogène)

- Présence de contaminants « macroscopiques »
- Rugosité de la surface
- Hétérogénéités chimiques

Echelles nanoscopiques et microscopiques



Interface properties: wetting, adhesion, friction...

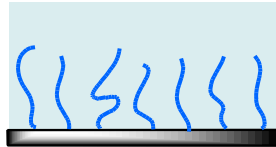
Development of « smart » responsive surfaces *underwater*

Thin films of hydrosoluble polymers

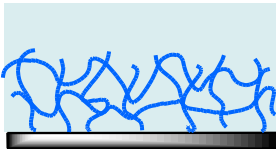
Covalently attachment to the surface: long-term stability

Which architectures?

✓ **Polymer brushes**



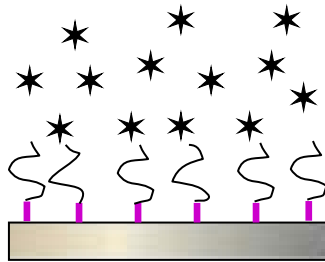
✓ **Polymer networks**



Polymer brushes



✓ Synthesis of polymer brushes: which strategies?

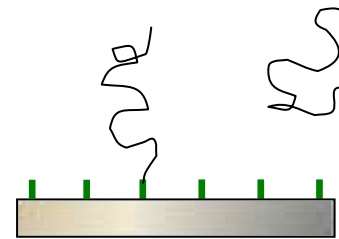


“Grafting from”

Controlled radical polymerizations

Versatile approach

Dense brushes are obtained



“Grafting onto”

Simple and cheap approach
(only few polymers are needed)

Not sophisticated chemistry

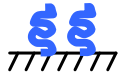
→ Neutral polymer, polyelectrolyte, polyampholyte brushes

✓ Swelling of polymer brushes in water

Can we build a master curve for all polymer brushes?

Neutral polymer brush

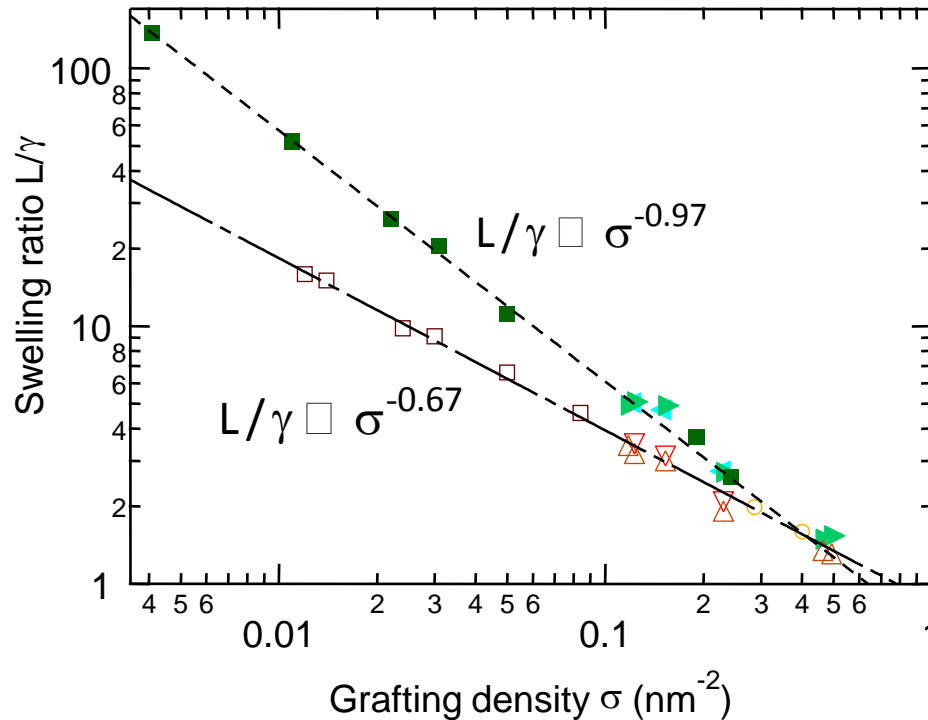
(Alexander - De Gennes)



$$L \propto Nb^{5/3} \sigma^{1/3}$$

$$\gamma = Nb^3 \sigma$$

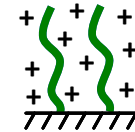
$$L/\gamma \propto \sigma^{-2/3}$$



PMAA (○) PDMAEMA (△) and P4VP (□) brushes
 PDMAEMA at pH 2 (◀) PMAETAC (▶) and MeP4VP (■)

Polyelectrolyte brush

(Pincus)



$$L \propto Nbf^{1/2}$$

$$\gamma = Nb^3 \sigma$$

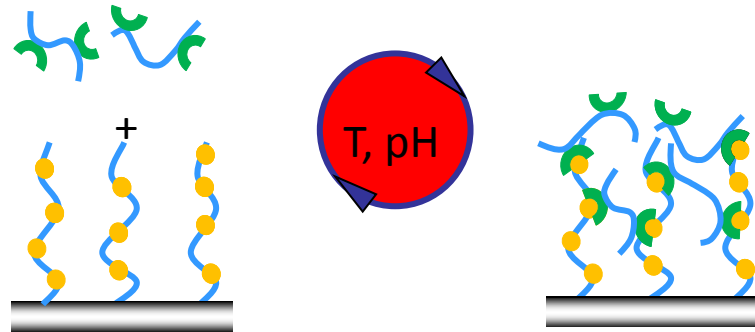
$$L/\gamma \propto \sigma^{-1}$$

✓ Polymer brushes for adaptative properties

Selective adsorption

Association of comb-polymers and polymer brushes by using complementary units

Model system for molecular targeting and recognition



Specific adhesion

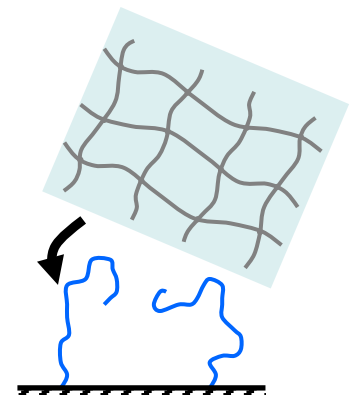
Adhesion of hydrogels on surfaces modified with polymer brushes

Motivation: understand underwater adhesion

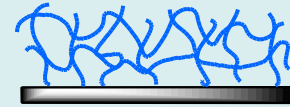
Competition due to the presence of water: weak interactions, weak adhesion

Tool: Create a reversible adhesion of a hydrogel on surface

Tune molecular interactions (H-bond) between hydrogel and brush

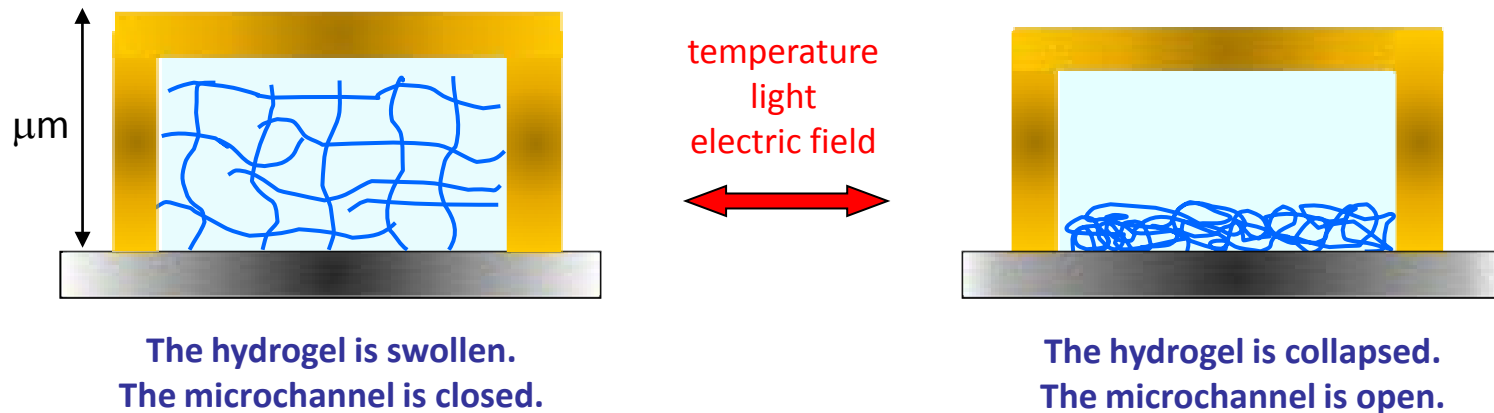


Polymer networks



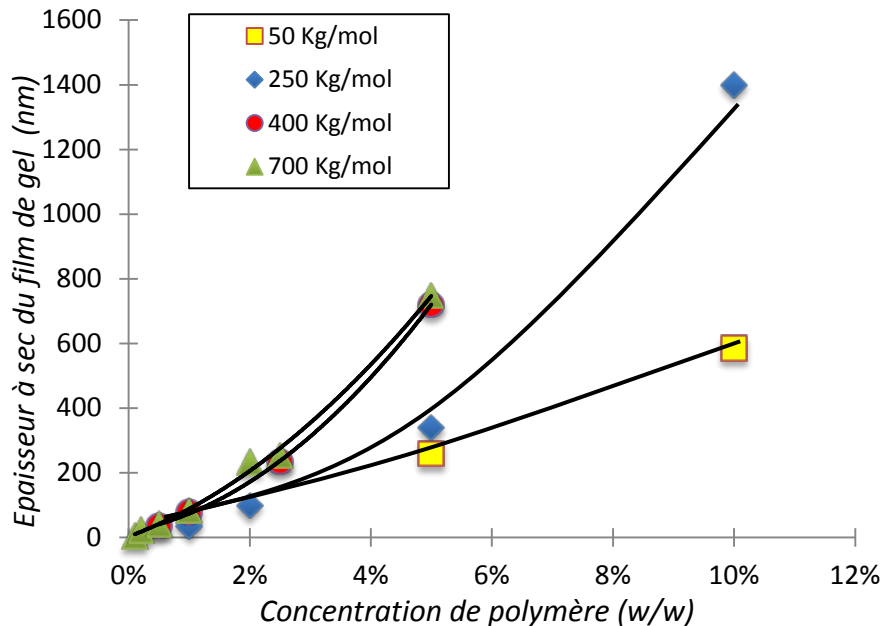
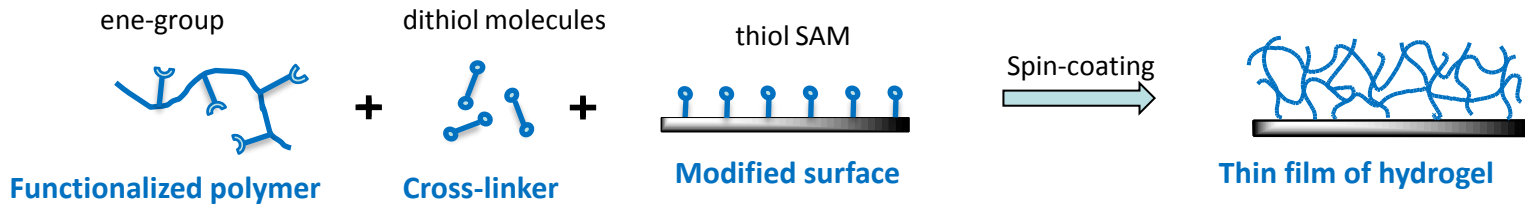
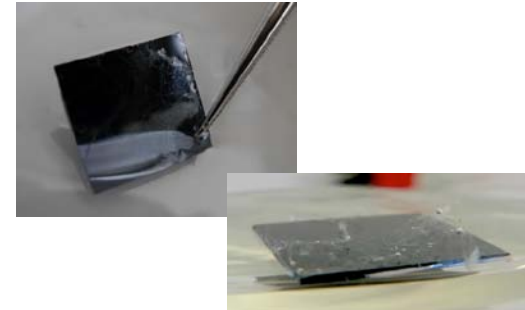
- ✓ Versatile. The layer thickness is not limited by the chain length as for polymer brushes
- ✓ Decrease of the response time compared to macroscopic hydrogels
- ✓ Various responsiveness of hydrogels (temperature, light, electric field)

Suitable for microfluidics: use thin films of hydrogels as microvalves



How to synthesize hydrogel thin films?

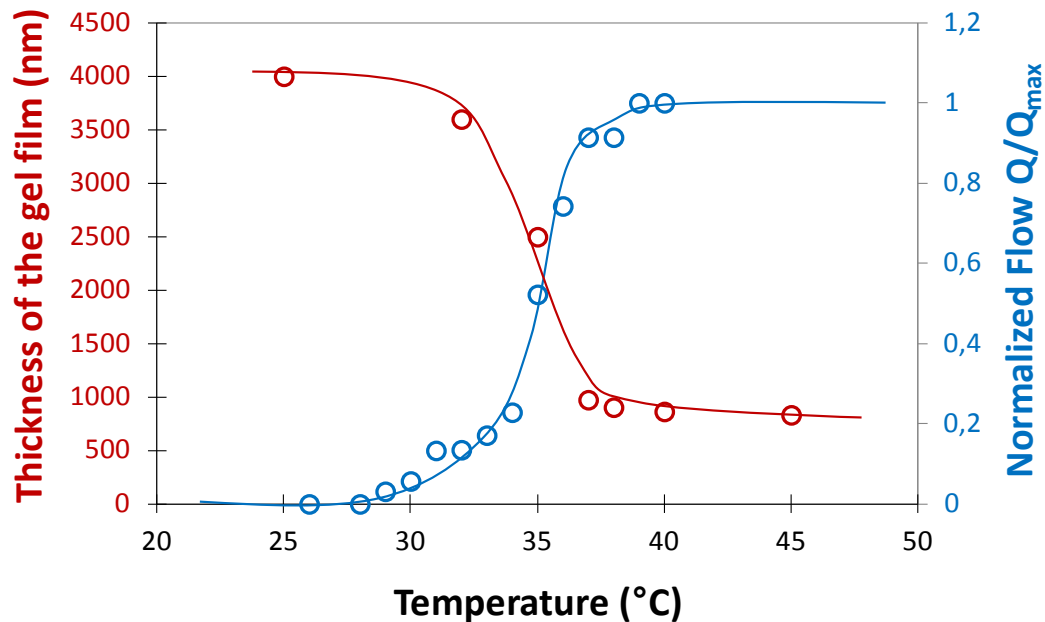
- ✓ **New and straightforward approach**
Thin films with wide range of thickness
Various responsive hydrogels
- ✓ **Click chemistry: thiol-ene chemistry**



- **Wide range of thickness**
a few nm to a few mm
- **The thickness of the film varies with**
 - *the polymer molecular weight*
 - *the concentration of polymer in the solution for spin-coating*

Thermoresponsive microvalves work!

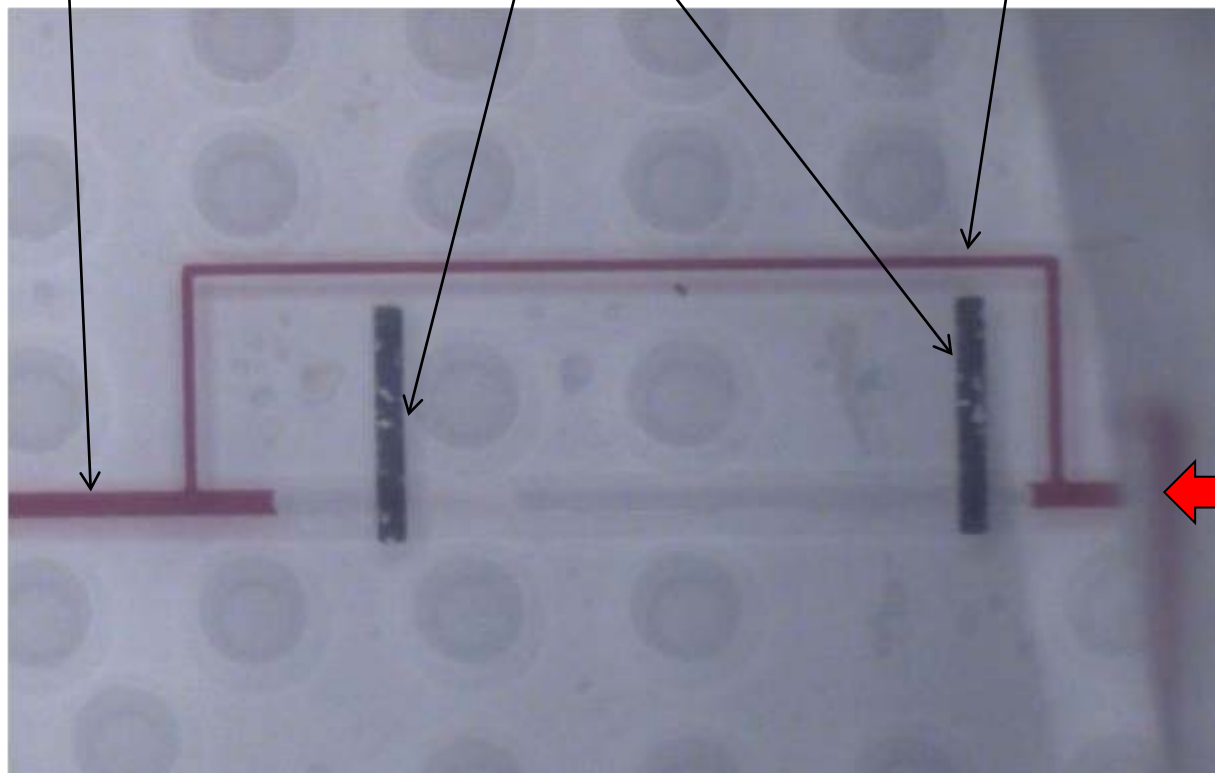
- a thin film of PNIPAM hydrogel is synthesized
- the hydrogel is integrated in miniaturized systems
- the microvalve is reversible
- the microvalve is stable (tests < 5 bars)



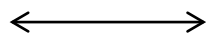
main channel

bypass

thermoreponsive valves



flow



500 μm