

Croissance de couches ultra-minces de polymères sur des surfaces conductrices modifiées électrochimiquement

Growth of ultra-thin polymer layers on electrochemically modified conducting surfaces

Mohamed Mehdi Chehimi

Les performances des matériaux multicomposants ou multicouches reposent en large partie sur le contrôle à l'échelle nanométrique ou moléculaire de leurs propriétés interfaciales. Ces dernières peuvent être modulées, selon l'application visée, par des atomes, des groupes fonctionnels, des ions, ou encore des segments (oligomères) judicieusement choisis et introduits aux interfaces par voie chimique, électrochimique ou physique. Ce contrôle de la chimie et de la physico-chimie interfaciales permet de moduler et d'optimiser la manifestation à l'échelle macroscopique, souvent perceptible à l'œil nu, des matériaux élaborés.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés ces dernières années à la modification de surface de matériaux par des couches ultra-minces polymères, qui fait l'objet de nombreuses études [1-2]. Ces couches ultra-minces sont constituées de chaînes de polymères attachées à la surface par une extrémité. Elles peuvent être obtenues soit par la méthode « grafting onto », qui consiste à fixer en surface des chaînes de polymères préformées possédant une extrémité réactive, ou par la méthode « grafting from », qui consiste à synthétiser la chaîne de polymère monomère par monomère à partir d'un amorceur greffé en surface. La méthode « grafting from » conduit à de fortes densités de greffage ; quelques dizaines de mg/m^2 , c'est-à-dire au moins deux ordres de grandeur (100 à 1 000 fois) supérieures à celles obtenues avec la méthode « grafting onto ».

Depuis quelques années, les recherches sur les brosses de polymères élaborées par la méthode « grafting from » se sont particulièrement intensifiées grâce au développement des méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée en surface. La polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ou « atom transfer radical polymerization », ATRP) [3] semble maintenant être la voie la plus suivie pour préparer des polymères de poids moléculaires contrôlés et de faibles indices de polydispersité ($< 1,3$) en solution ou en surface de substrats divers et variés (métaux, semi-conducteurs, nanotubes de carbone, nanoparticules métalliques, latex, colloïdes, etc.).

Les brosses de polymères ont des applications potentielles dans la stabilisation des particules colloïdales [4], la fabrication de surfaces microtexturées [5], la dispersion de nanotubes de carbone dans l'eau, les solvants organiques ou les matrices polymères [6], les couches minces polymères à empreintes moléculaires (anticorps plastiques) [7] et les nanocomposites organiques/inorganiques qui répondent aux stimulations externes comme le pH ou la température [8], pour ne citer que ces exemples.

La fabrication de brosses de polymères par ATRP requiert généralement l'utilisation de thiols ou de silanes de couplage, préalablement greffés et porteurs d'une extrémité bromée ou chlorée, qui permet d'amorcer la polymérisation radicalaire [2]. En ce qui nous concerne, nous avons proposé la réduction électrochimique de sels de diazonium bromés pour greffer sur des surfaces conductrices des groupes aryles bromés servant

d'amorceurs d'ATRP. L'épaisseur des couches formées par les groupes aryles est de quelques nanomètres, ce qui suggère que ces derniers sont oligomérisés et forment une couche de conversion de type polyphénylène. En amorçant l'ATRP par les couches de conversion bromées, nous avons préparé des brosses vinyliques très compactes de polystyrène et de poly(méthacrylates) [9]. La figure 1 montre le principe de la préparation de brosses de polymères par ATRP amorcée par des polyphénylènes bromés issus de la réduction électrochimique de sels de diazonium parents.

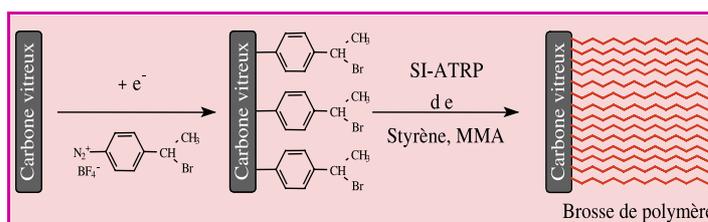


Figure 1 - Principe de l'ATRP (« atom transfer radical polymerization ») amorcée par des groupes aryles greffés en surface par réduction électrochimique de sels de diazonium (BMA : méthacrylate de butyle ; MMA : méthacrylate de méthyle ; S : styrène ; BA : acrylate de butyle ; PGL : polyglycidol).

En optimisant les conditions de croissance des chaînes, on approche une densité voisine de 1 chaîne par nm^2 se traduisant par plus de $15 \text{ mg}/\text{m}^2$ après seulement 3 à 5 h de polymérisation [10]. Cette densité de greffage obtenue par la méthode « grafting from » est due à la forte densité des groupes aryles bromés, amorceurs de polymérisation radicalaire contrôlée. Cette nouvelle approche mariant les sels de diazonium à l'ATRP a fait l'objet d'un dépôt de brevet en 2004 par l'Université Paris 7 (représentée par l'ITODYS et le Laboratoire d'électrochimie moléculaire), en partenariat avec l'Université Paris 6 et la société Alchimer [11]. La méthode Diazo/ATRP a été appliquée avec succès aux surfaces de fer [9], de carbone vitreux [12] et de films minces de diamant ultra-nanocristallin dopé à l'azote [13]. Nous avons par exemple montré qu'en copolymérisant le styrène avec le macromonomère polyglycidol (styrène modifié par un oligomère hydrophile), il est possible d'obtenir des brosses de copolymères relativement hydrophiles qui limitent l'adsorption non spécifique des protéines [12].

Forts du succès du procédé Diazo/ATRP, nous avons exploré, en collaboration avec le CEA de Saclay, son applicabilité aux « tapis brosses » de nanotubes de carbone (NTC) élaborés sur wafers de silicium [14]. L'enrobage des NTC par des polymères constitue un objectif important. Cela permet en effet de leur conférer de nouvelles propriétés telles que le gainage isolant de nanofils conducteurs en vue d'applications en nanoélectronique, le piégeage de métaux lourds, la solubilisation dans des liquides ou des matrices thermoplastiques pour une meilleure élaboration de composites ou encore la reconnaissance de biomolécules. Un

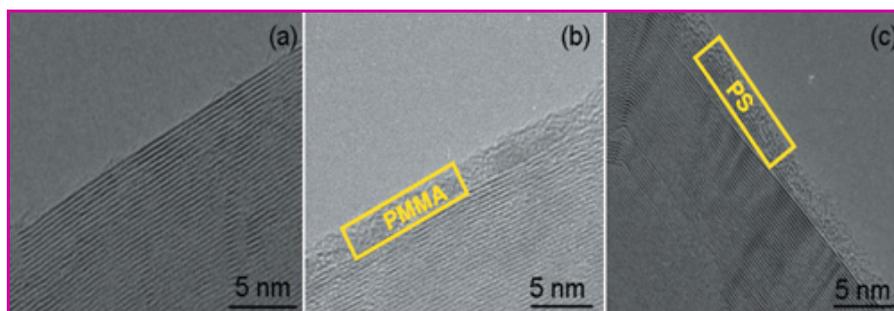


Figure 2 - Clichés à haute résolution de microscopie électronique à transmission d'une coupe longitudinale d'un nanotube de carbone multiparois, obtenus avec : (a) les nanotubes de carbone multiparois (NTCMP) ; (b) NTCMP-PMMA ; (c) NTCMP-PS. Les nanotubes de carbone ont été décollés des wafers de silicium pour pouvoir être imagés par MET (microscopie électronique en transmission).

cliché (figure 2), complété par une analyse spectroscopique de photoélectrons X, confirme très nettement la présence d'une couche ultra-mince amorphe de polystyrène (PS) ou de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), déposée sur la paroi externe du nanotube.

La méthode Diazo/ATRP constitue ainsi une méthode nouvelle de greffage appliquée à des surfaces conductrices permettant de faire croître de façon contrôlée et ordonnée des couches ultra-minces et compactes de polymères. L'originalité de la méthode repose sur le fait que l'amorceur de polymérisation (un halogénure de type benzylrique) est solidement ancré à la surface. Cet ancrage de surface résulte de la réduction électrochimique du sel de diazonium correspondant qui libère des radicaux halogénoaryles. Ces radicaux se fixent à la surface de l'électrode, et c'est à partir de ces centres réactifs halogénés, immobilisés en surface, que l'on peut alors greffer par des liens de covalence, des chaînes polymères obtenues selon la technique de polymérisation contrôlée ATRP. La grande souplesse d'utilisation de la méthode Diazo/ATRP, avec en particulier la mise au point récente du greffage spontané de groupes aryles [15], ouvre ainsi la voie vers des surfaces modifiées aux propriétés diversifiées allant de la biocompatibilité à des fonctions de reconnaissance moléculaire, particulièrement utiles pour la réalisation de capteurs biologiques [16].

Références

- [1] Advincula R.C., Brittain W.J., Caster K.C., Rùhe J. (eds), *Polymer Brushes. Synthesis, Characterization, Applications*, Wiley, New York, 2004.

- [2] Edmondson S., Osborne V.L., Huck W.T.S., *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, *33*, p. 14.
 [3] Matyjaszewski K., Xia J., *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, p. 2921.
 [4] Chen X., Randall D.P., Perruchot C., Watts J.F., Patten T.E., von Werne T., Armes S.P., *Journal of Colloid and Interface Science*, **2003**, *257*, p. 56.
 [5] Xu F.J., Song Y., Cheng Z.P., Zhu X.L., Zhu C.X., Kang E.T., Neoh K.G., *Macromolecules*, 2005, *38*, p. 6254.
 [6] a) Yao Z., Brady N., Botton G.A., Adronov A., *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, *125*, p. 16015 ; b) Hong C.-Y., You Y.-Z., Pan C.-Y., *Chemistry of Materials*, 2005, *17*, p. 2247.
 [7] Wei X., Husson S.M., *Biomacromolecules*, 2005, *6*, p. 113.
 [8] Li D., He Q., Cui Y., Li J., *Chemistry of Materials*, **2007**, *19*, p. 412.
 [9] Matrab T., Chehimi M.M., Perruchot C., Adenier A., Guillez A., Save M., Charleux B., Cabet-Deliry E., Pinson J.,

Langmuir, 2005, *21*, p. 4686.

- [10] a) Matrab T., Thèse de doctorat, Université Paris 7, **2007**; b) Matrab T., Save M., Charleux B., Pinson J., Cabet-Deliry E., Adenier A., Chehimi M.M., Delamar M., *Surface Science*, **2007**, *601*, p. 2357.
 [11] *Matériau de surface modifiée, son procédé de préparation et ses utilisations*, Brevet français n° FR04/05937, demande internationale PCT FR2005/001 355, co-déposé le 2/6/2005 par l'Université Paris 7 et la société Alchimer.
 [12] Matrab T., Chehimi M.M., Pinson J., Slomkowski S., Basinska T., *Surface and Interface Analysis*, **2006**, *38*, p. 565.
 [13] Matrab T., Chehimi M.M., Boudou J.P., Benedic F., Wang J., Naguib N.N., Carlisle J.A., *Diamond and Related Materials*, 2006, *15*, p. 639.
 [14] Matrab T., Chancelon J., Mayne L'Hermite M., Rouzaud J.-N., Deniau G., Boudou J.-P., Chehimi M.M., Delamar M., *Colloids Surf. A*, **2006**, *287*, p. 217. Dans ce travail, les nanotubes de carbone ont été élaborés en pulvérisant des gouttelettes contenant du toluène (composé carboné) et du ferrocène (composé fournissant des nanoparticules catalytiques). Cette méthode permet de faire croître les nanotubes de carbone multiparois parfaitement alignés perpendiculairement à la surface, à l'image d'un tapis brosse.
 [15] Combellas C., Delamar M., Kanoufi F., Pinson J., Podvorica F., *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, p. 3968.
 [16] Nguyen M.N., Dahoumane S.A., Matrab T., Mangeney C., Boudou J.-P., Chehimi M.M. in Shimizu S. (ed), *Diamond and Related Materials Research*, Nova Science Publishers, New York, **2008**, in press.



Mohamed Mehdi Chehimi

est directeur de recherche à l'ITODYS (Université Paris 7)*.

* ITODYS, Université Paris 7
 1 rue Guy de la Brosse, 75005 Paris.
 Courriel : Chehimi@univ-paris-diderot.fr



Connaissez-vous bien le site de l'AC ?
www.lactualitechimique.org
 Alors vite, à votre souris !

