

## PROPOSITION DE THESE

**Laboratoires d'accueil :** Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces (LPPI, CY Cergy Paris Université) et Synchrotron SOLEIL

### **Structure et auto-organisation de polymères conducteurs en films ultraminces : vers l'élaboration de revêtements modulables**

Les films de Langmuir permettent de contrôler l'organisation de polymères à l'interface eau-air et d'élaborer des surfaces chimiquement nano-structurées. Les phénomènes de nano-structuration ont été particulièrement étudiés dans le cas des copolymères à blocs avec différents équilibres hydrophile-lipophile. La technique de Langmuir permet d'ajuster la morphologie en contrôlant des paramètres thermodynamiques, tels que la densité et la pression de surface, le pH ou la salinité de la sous-phase. Les mélanges de polymères à l'interface eau-air constituent une autre voie d'élaboration de surfaces micro ou nano-structurées. Les effets d'interface et de confinement à 2D entraînent parfois des propriétés de mélange inattendues par rapport aux mélanges analogues tridimensionnels [1]. Le transfert de ces films mixtes de polymères d'épaisseur nanométrique sur un substrat solide par la technique de Langmuir-Blodgett (LB) ou de Langmuir-Schaefer (LS) permet ensuite d'obtenir des revêtements polymères sur mesure pouvant faire l'objet d'applications variées dans des domaines aussi vastes que la conversion de l'énergie, les revêtements à mouillabilité contrôlée, les biotechnologies.

Les poly(3-alkylthiophenes) (P3AT) régio-réguliers sont des polymères conducteurs rigides largement utilisés dans l'élaboration de différents dispositifs tels que les transistors à effet de champ ou les cellules photovoltaïques, ou encore comme revêtements de surface pour moduler le mouillage ou pour des applications en biologie en raison de leur biocompatibilité [2, 3, 4, 5]. Les performances des dispositifs dépendent fortement de l'arrangement du polymère. Les interactions  $\pi$ - $\pi$  entre chaînes conduisent à la formation de films minces semi-cristallins à température ambiante au sein desquels le polymère a tendance à s'organiser sous forme de nanofibres. Néanmoins le degré d'organisation dépend fortement des conditions de mise en œuvre (méthode de dépôt, solvant, concentration...). Ainsi il est donc important d'utiliser des techniques d'élaboration des films permettant de contrôler l'organisation des chaînes. La méthode de Langmuir peut ainsi fournir une voie alternative intéressante au dépôt par spin-coating ou drop-casting généralement utilisé pour l'élaboration de dispositifs.

Le projet de cette thèse est d'étudier les mécanismes d'auto-organisation de ces systèmes à l'interface eau-air puis en monocouches transférées sur substrat solide par la méthode LS.

Un premier objectif est d'étudier l'influence du moment dipolaire des chaînes pendantes et donc de leur caractère hydrophobe sur la structure de films de Langmuir de P3AT. Ainsi, des couches de Langmuir de P3AT de différentes longueurs de la chaîne latérale et différentes fonctionnalités à l'extrémité de cette chaîne ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{COOK}$ ) seront élaborées.

Un second objectif sera d'étudier les propriétés de mélanges de P3AT avec du polydiméthylsiloxane (PDMS), polymère biocompatible formant des revêtements de faible énergie de surface, en ajustant la structure chimique du P3AT, la longueur des chaînes de PDMS, et les paramètres thermodynamiques. En effet, il a été démontré que le mélange des P3AT rigides avec un autre composé permet de faciliter leur organisation [6]. Du PDMS avec des fonctions terminales di-méthacrylate sera également considéré afin d'étudier l'effet de sa réticulation par voie radicalaire sous irradiation UV sur les propriétés d'auto-organisation des mélanges de polymères [7, 8]. L'influence de la densité de réticulation sera également testée en utilisant des PDMS de longueur de chaîne variable.

Une fois les monocouches mixtes P3AT/PDMS caractérisées à l'interface eau-air par des mesures d'isothermes de compression et des observations à l'échelle mésoscopique par microscopie à l'angle de Brewster, la structure des films de Langmuir sera analysée in situ sur la ligne SIRIUS de Soleil par diffusion aux petits angles et diffraction des rayons X sous incidence rasante (GISAXS et GIWAXS) mais aussi par réflectivité des neutrons en utilisant un PDMS deutéré. Les relations structure-propriétés de ces monocouches seront aussi caractérisées à l'interface air-eau par réflectivité spéculaire et hors-spéculaire des rayons X. L'évolution du spectre de fluctuations de hauteur en fonction de la composition des mélanges et pour les différents dérivés de P3AT, mais aussi lorsque le PDMS est réticulé sera étudiée. Cela permettra d'évaluer l'influence des groupements fonctionnels des chaînes latérales de P3AT sur la rigidité des monocouches, de l'incorporation de PDMS au sein de ces films de polymères conducteurs rigides puis de la formation d'un réseau de PDMS. En parallèle, la mesure de la fluorescence X permettra de préciser la composition chimique de l'interface.

Dans un second temps, ces monocouches seront transférées sur substrat solide par la technique de LS classique ou inverse. Des analyses en microscopie à force atomique (AFM) de la topographie mais aussi des propriétés nano-mécaniques (adhésion, module d'Young) seront alors réalisées. Les films de LS de P3AT-PDMS de différentes compositions pourront ensuite être caractérisés par spectro-microscopie en rayons X par balayage (e.g. ligne Nanoscopium de Soleil) de façon à analyser la structure et la composition chimique des films à l'échelle spatiale de quelques dizaines de nanomètres (via l'atome de Soufre d'une unité thiophène et le Silicium du PDMS). Ces caractérisations seront complétées à des résolutions spatiales inférieures à 25 nm par microscopie de photo-émission d'électrons (X-PEEM - ligne HERMES).

L'organisation des polymères sera ainsi étudiée à différentes échelles en fonction de la structure des P3AT, de la quantité de PDMS introduite et de sa masse molaire, selon qu'il est réticulé ou non, et des paramètres thermodynamiques.

Afin de démontrer les applications dans le domaine du traitement des surfaces, un dernier objectif de la thèse sera d'étudier les propriétés de mouillage de l'eau et de l'huile sur ces revêtements composites à la structure bien définie par des mesures dynamiques d'angle de contact. La variation de la composition du mélange et le choix du groupement fonctionnel des chaînes latérales de P3AT devraient générer des surfaces chimiquement contrôlées à la mouillabilité modulable.

#### **Références :**

- [1] A. El Haitami, M. Goldmann, F. Cousin, G. Dosseh, S. Cantin; *Langmuir* **31** (23), 6395–6403 (2015).
- [2] X. Ji , A. El Haitami, F. Sorba, S. Rosset, G. T.M. Nguyen, C. Plesse , F. Vidal , H. R. Shea, S. Cantin; *Sensors Actuators B Chem* **261**, 135–143 (2018).
- [3] S. Oh, M. Yang, J. Bouffard, S. Hong, S.-J. Park; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 12865–12871 (2017).
- [4] K. S. Ahn, H. Jo, J. B. Kim, I. Seo, H. H. Lee, D. R. Lee; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 1142–1150 (2020).
- [5] V. V. Korolkov, A. Summerfield, A. Murphy, D. B. Amabilino, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. H. Beton; *Nature Com.* **10**, 1537 (2019).
- [6] E. A. Da Silva, L. Caseli, C. A. Olivatia; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **529**, 628–633 (2017).
- [7] A. El Haitami, E.H.G. Backus, S. Cantin; *Langmuir* **30** (40), 11919–11927 (2014).
- [8] A.-S. Vaillard, A. El Haitami, L. B. Dreier, E. H. G. Backus, S. Cantin; *Langmuir* **36**(4), 862–871 (2020).

**Encadrants :** Sophie CANTIN (LPPI, CY Cergy Paris Université) ; Philippe FONTAINE (Synchrotron Soleil) ; Alae EL HAITAMI (LPPI, CY Cergy Paris Université)

**Financement de la thèse :** contrat doctoral co-financement CY Cergy Paris Université et Synchrotron Soleil

**Profil du candidat :** Master en physique et/ou chimie (mention AB minimum). Une formation ou expérience dans le domaine des matériaux polymère sera appréciée.

#### **Personne à contacter :**

Alae El Haitami

e-mail : [alae.el-haitami@cyu.fr](mailto:alae.el-haitami@cyu.fr)

Documents à transmettre avant le 28 mai : CV, relevé de notes de M1 et M2, lettre de motivation