

L'utilisation des polymères dans la recherche scientifique

MA12 – PROUST – P20

Introduction



- Polymère et recherche scientifique :**
 - Recherche appliquée aux polymères**
 - Polymères au service de la recherche**

Recherche appliquée aux polymères



Où en est la recherche sur les polymères ?

PA, PE, PP, PVC... datent un peu

PP – 1954

PA 6-6 – 1936

PVC – 1912 (mais découvert en 1839)

PE – 1898

PS – 1839



Pas d'autres innovations depuis ?

Recherche appliquée aux polymères



- 5 grands axes de recherche aujourd'hui
- Systèmes de polymères bio-inspirés

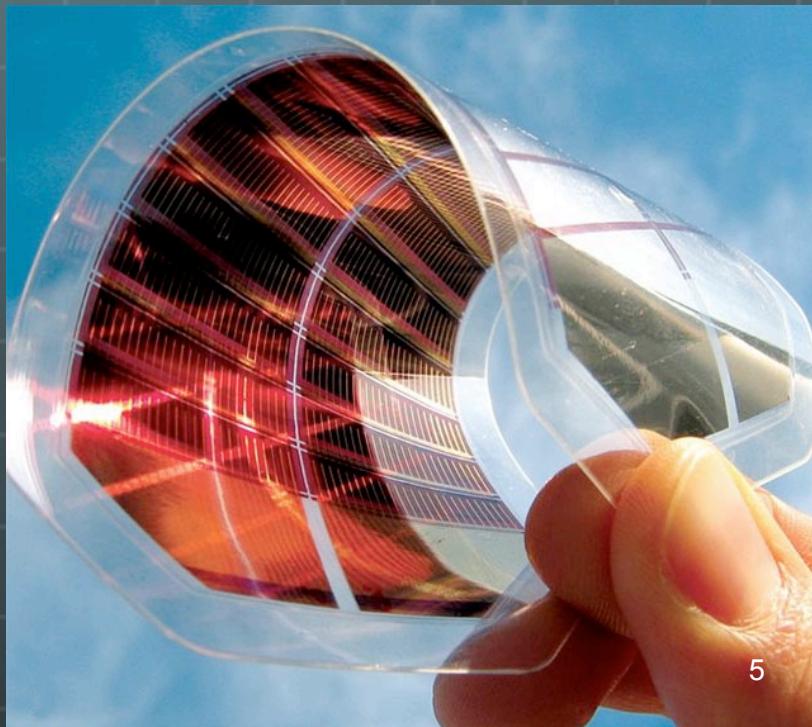


Inspiration de la micro/nano structuration de la feuille de lotus : superhydrophobie

Recherche appliquée aux polymères



- 5 grands axes de recherche aujourd'hui**
- Systèmes de polymères bio-inspirés**
- Polymères pour l'énergie**



Cellule photovoltaïque polymère : bas coût, léger, flexible

Recherche appliquée aux polymères



5 grands axes de recherche aujourd'hui



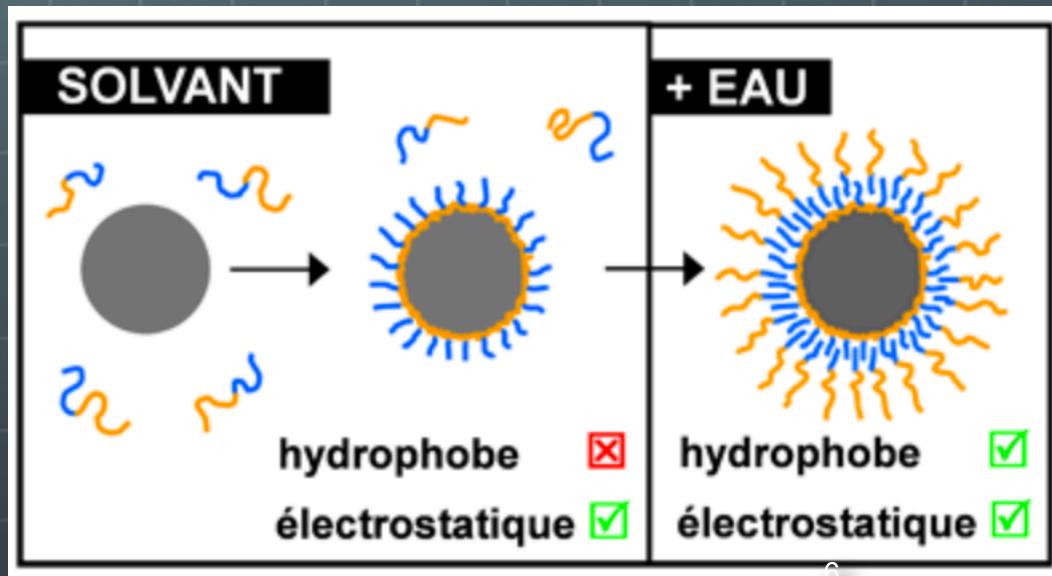
Systèmes de polymères bio-inspirés



Polymères pour l'énergie



Systèmes auto-assemblées



Structure à base de nanoparticules proche d'un virus. Auto-assemblage par ajout d'eau dans un solvant (les molécules hydrophobes s'assemblent pour fuir l'eau)
LCPO/CNRS

Recherche appliquée aux polymères



5 grands axes de recherche aujourd’hui



Systèmes de polymères bio-inspirés



Polymères pour l'énergie

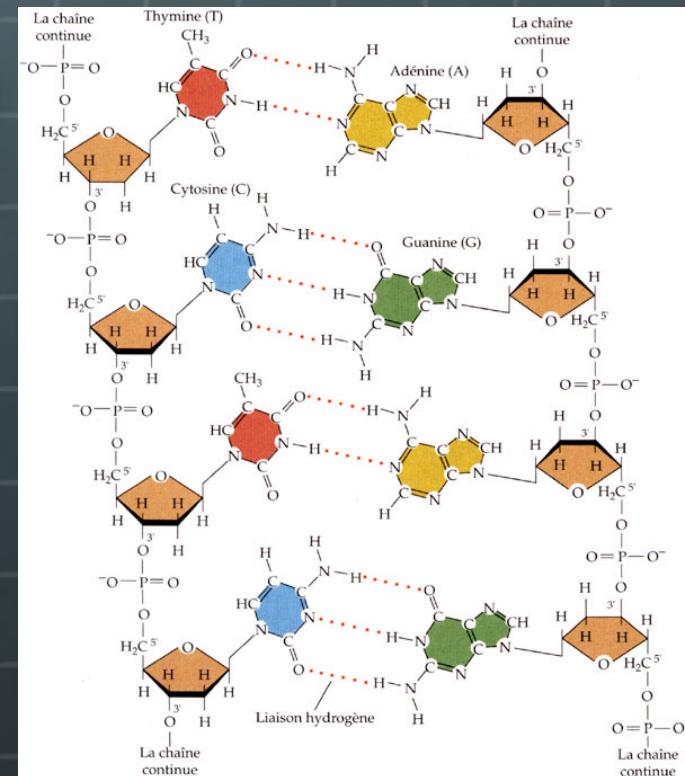


Systèmes auto-assemblés



Structures polymères bien définies

L'ADN est le polymère « bien défini » par excellence. Reproduire ce type de structures avec d'autres molécules ouvre de multiples possibilités : remplacer une base par une molécule fluorescente, par un marqueur radioactif, par une molécule magnétique...



Recherche appliquée aux polymères



5 grands axes de recherche aujourd'hui



Systèmes de polymères bio-inspirés



Polymères pour l'énergie



Systèmes auto-assemblées



Structures polymères bien définies



Polymères pour l'impression 3D

Aujourd'hui : ABS, PLA,
PA, PP, composites,
thermodurcissables,
élastomères...



Recherche appliquée aux polymères



La recherche sur les polymères a encore de beaux jours devant elle



Nouvelles formulations



Contrôle des structures (tacticité)



Contrôle de la cristallisation



...



Mais ces nouveautés restent des niches tant que l'industrie de masse ne s'y intéresse pas.

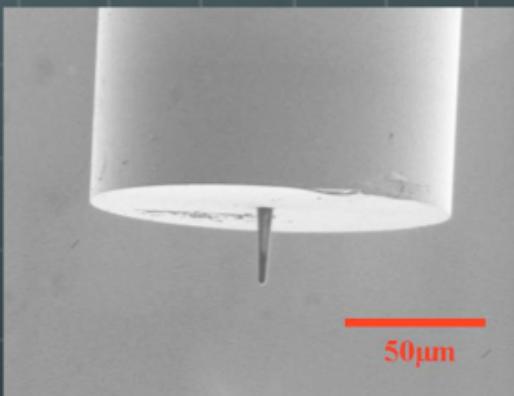


Ex : PLA, brevet de 1958, mais réellement utilisé depuis 2010 (normes environnementales) + impression 3D

Polymères au service de la recherche



Utilisations faites des polymères au L2n



Sommaire

-  **Lithographie**
 -  Optique
 -  Electronique
-  **Semi conducteur organique**
-  **Polymères fonctionnels**
-  **Photopolymère**
 -  Photopolymérisation
 -  Nano-moteurs moléculaires
 -  Photopolymérisation 3D
-  **Copolymères blocs**
-  **Thermo-polymères**
-  **Polymères comme matrice**
-  **Polydiméthylsiloxane**

Lithographie

Lithographie



Définition : *lithos* = pierre et *graphein* = écrire

Technique d'impression permettant de reproduire un dessin original.



En recherche (ou industrie) micro/nano, nous parlons de « lithographie optique » et « lithographie électronique »



Objectif : fabriquer des pochoirs, soit de la sérigraphie pour les puristes.

Lithographie

- **Principe : fabrication d'un pochoir**
- **Objectif : Le pochoir sert à protéger la surface**
 - Contre une évaporation de métal
 - Contre une réaction chimique
 - Pour créer un relief afin de structurer une résine coulée (moulage)



Photo-lithographie

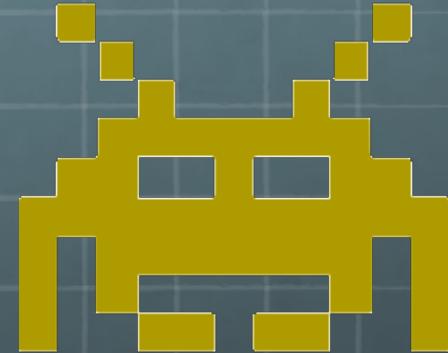
Lithographie optique



Deux types de lithographie :



Positive : dégradation du polymère



On souhaite ce
motif en or

SiO_2

Lithographie optique



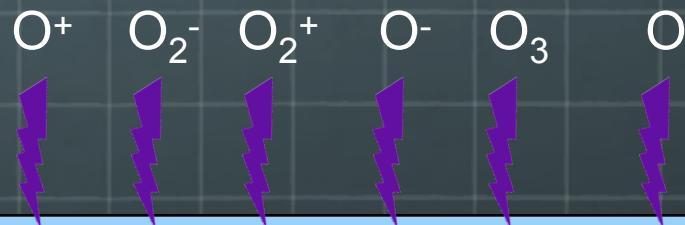
Deux types de lithographie :



Positive : dégradation du polymère



Nettoyage Plasma O_2 ou
Piranha ($HSO_4-H_2O_2$)



SiO_2

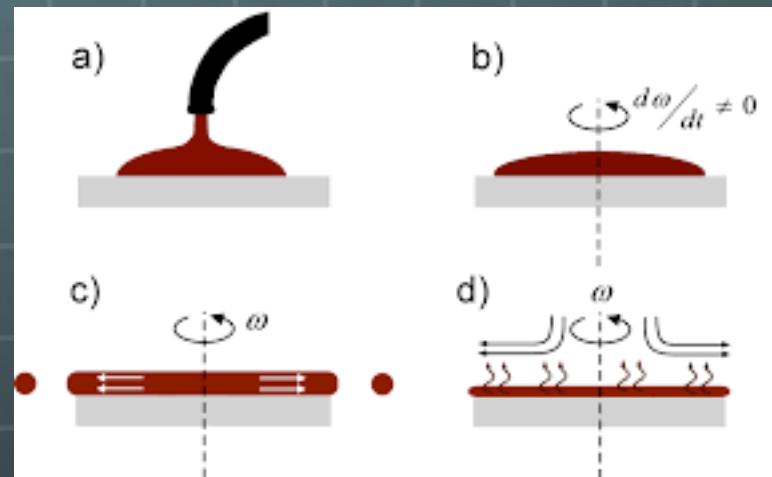
Lithographie optique



Deux types de lithographie :

Positive : dégradation du polymère

Spin coating de la résine
(épaisseur Micro/nanométrique)



Résine polymère +

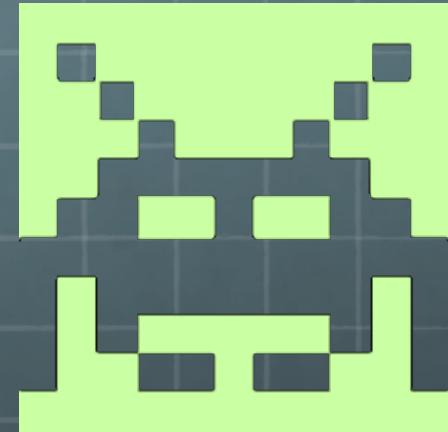
SiO_2

Lithographie optique

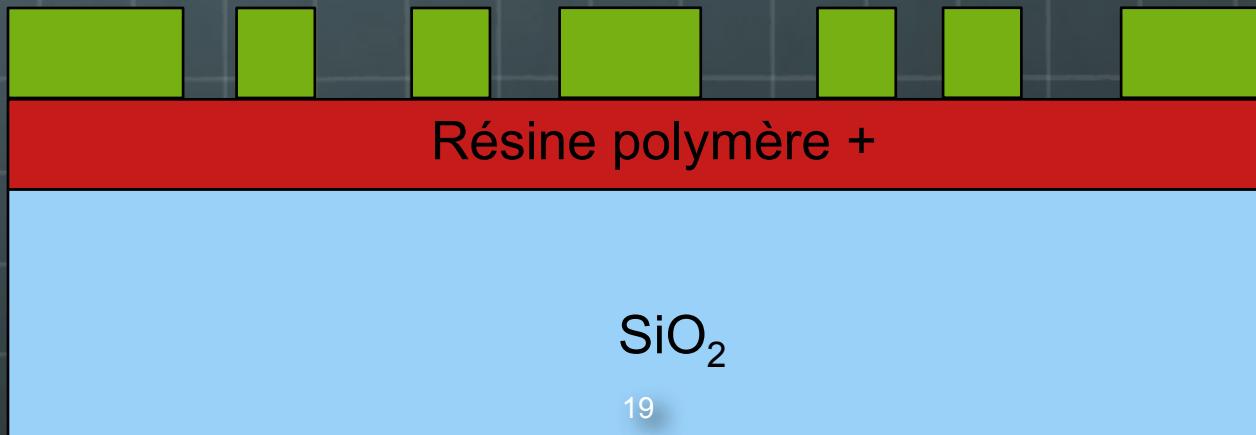


Deux types de lithographie :

Positive : dégradation du polymère



Positionnement du masque



Lithographie optique

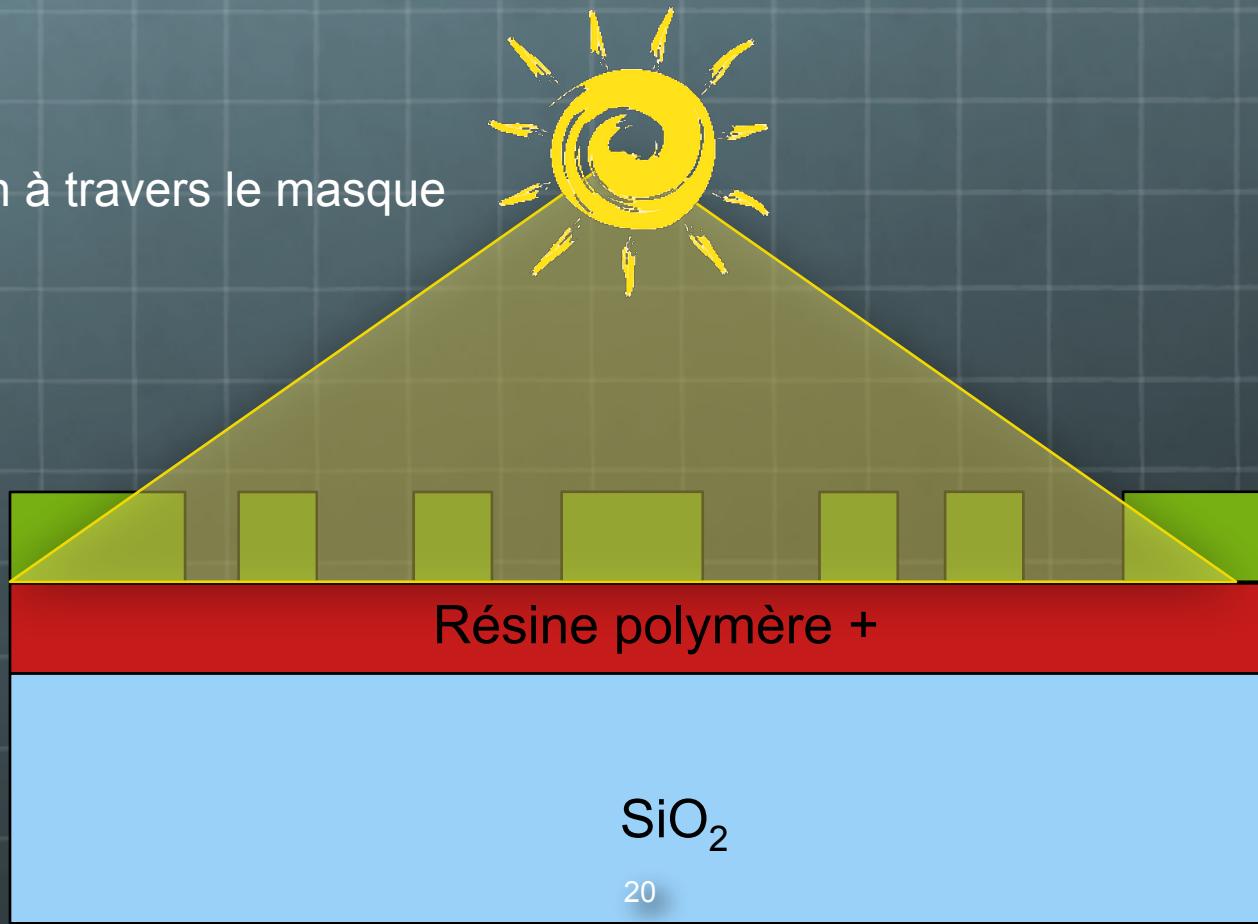


Deux types de lithographie :



Positive : dégradation du polymère

Insolation à travers le masque



Lithographie optique

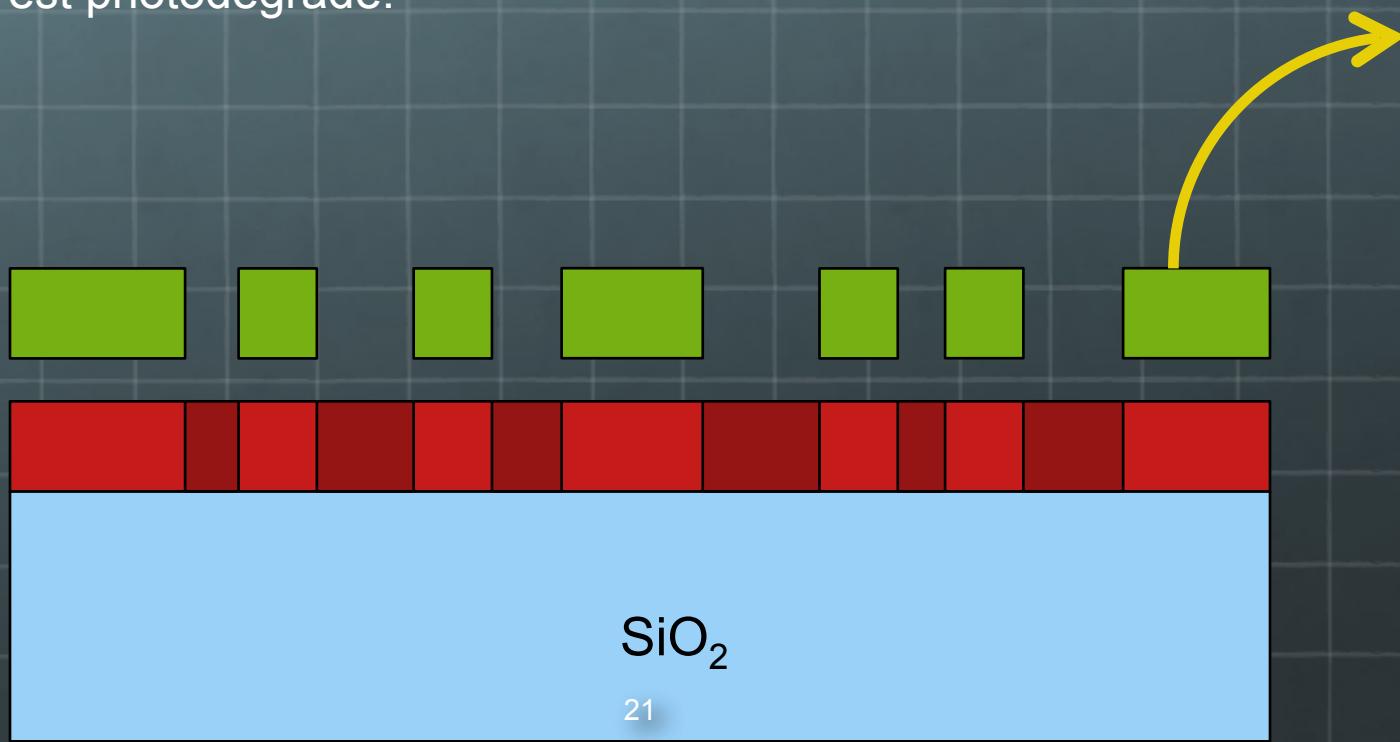


Deux types de lithographie :

Positive : dégradation du polymère

Retrait du masque.

Le polymère est photodégradé.



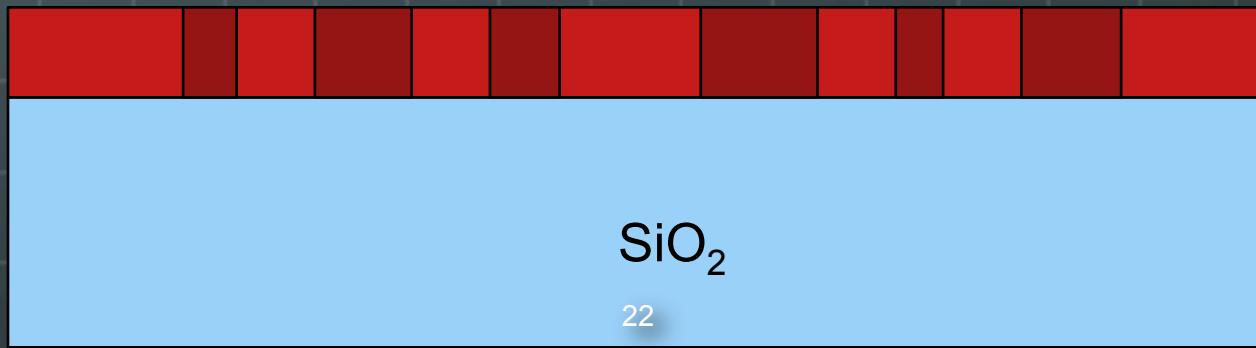
Lithographie optique



Deux types de lithographie :

Positive : dégradation du polymère

Dissolution dans un solvant sélectif.
Les parties exposées se dissolvent.



Lithographie optique



Deux types de lithographie :

Positive : dégradation du polymère

Dissolution dans un solvant sélectif.
Les parties exposées se dissolvent.



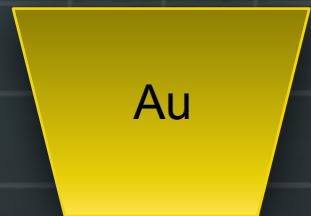
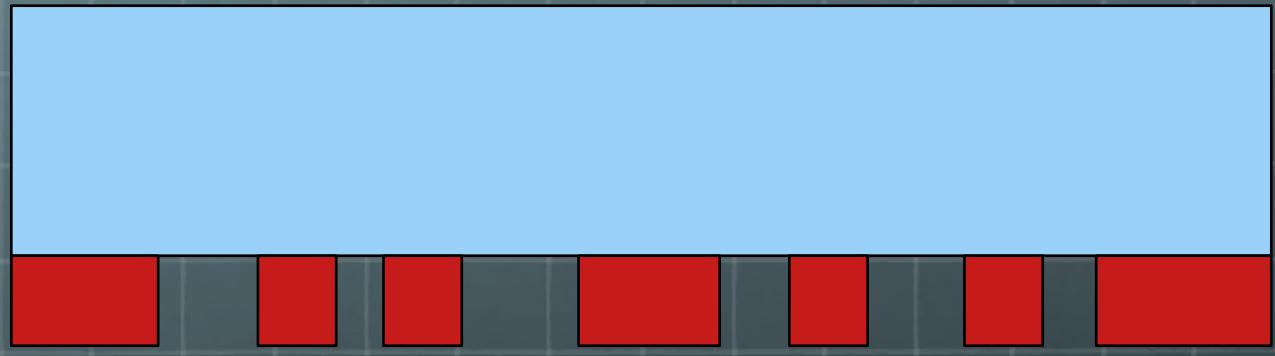
Lithographie optique



Deux types de lithographie :

Positive : dégradation du polymère

Evaporation
sous vide d'un
métal : ici de l'or.



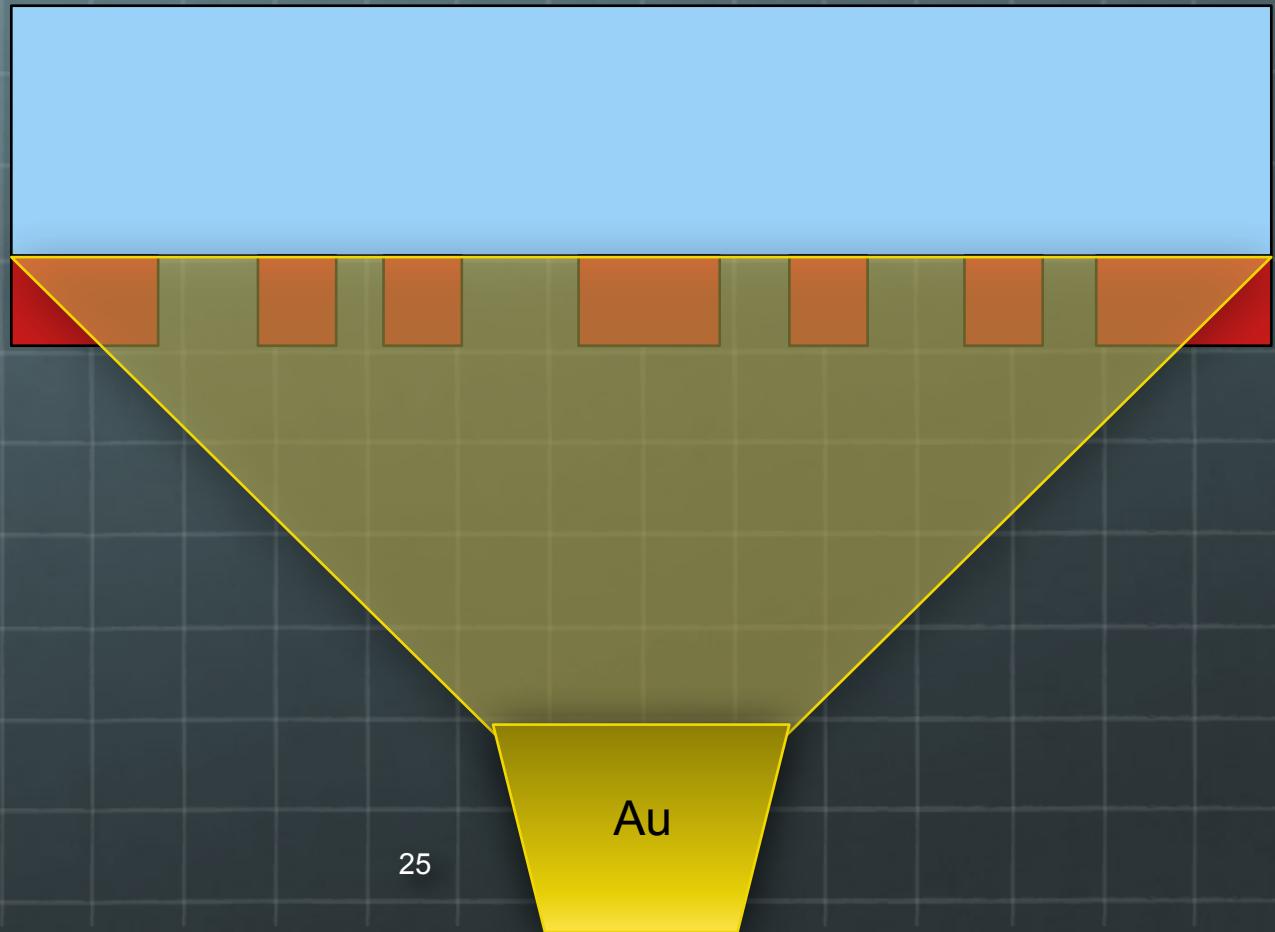
Lithographie optique



Deux types de lithographie :

Positive : dégradation du polymère

L'épaisseur est
nanométrique.



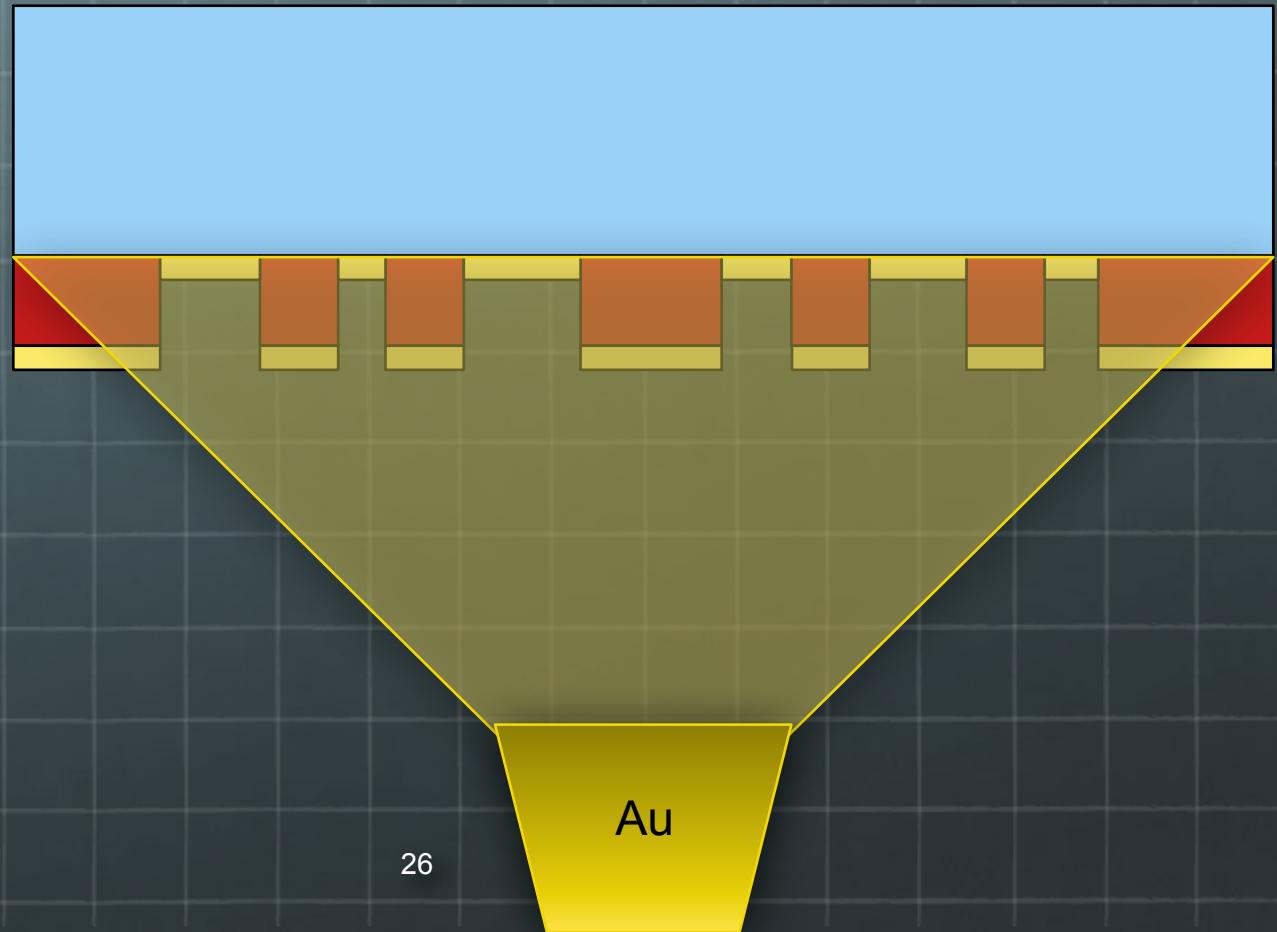
Lithographie optique



Deux types de lithographie :

Positive : dégradation du polymère

L'épaisseur est nanométrique.



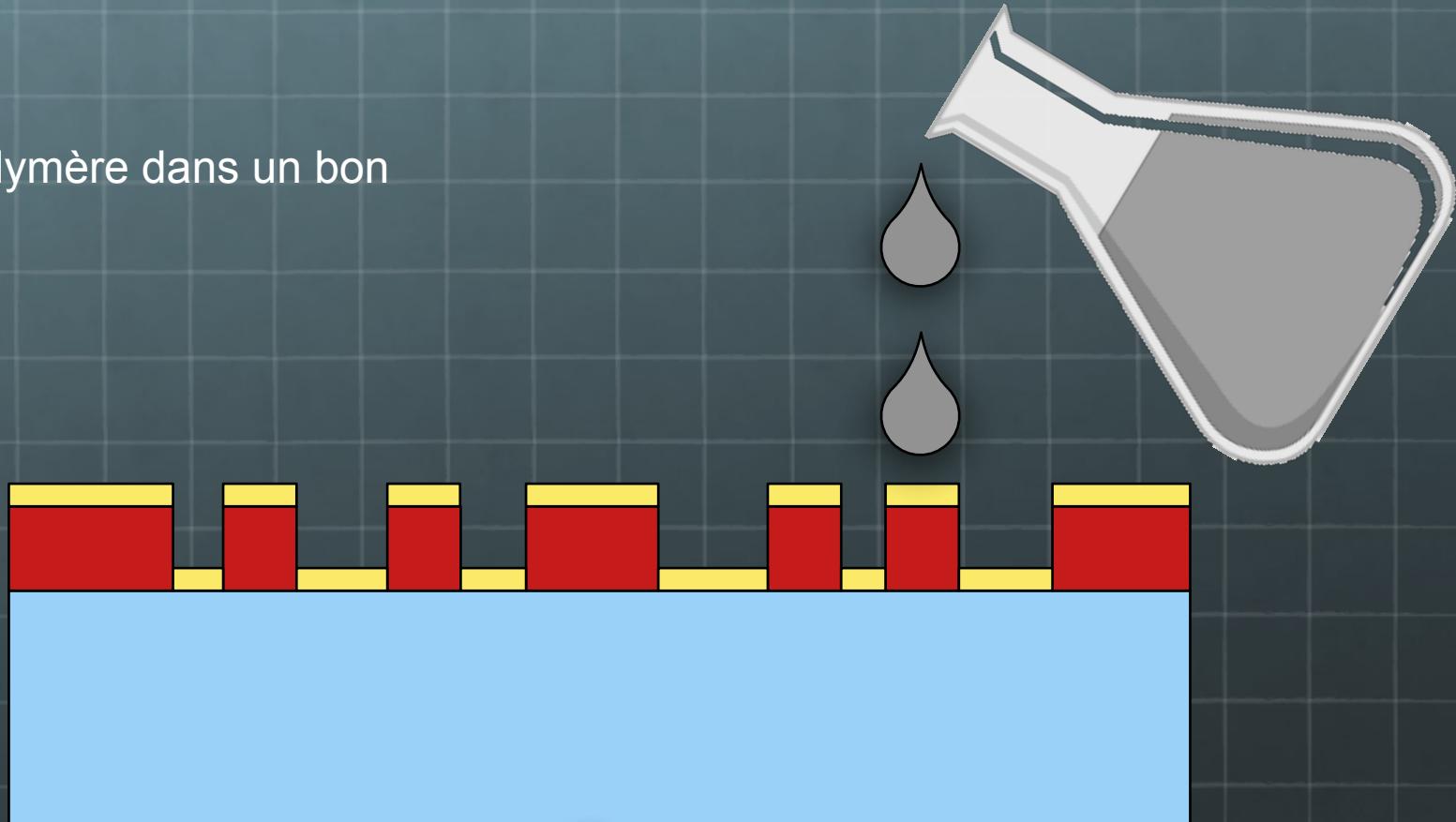
Lithographie optique



Deux types de lithographie :

Positive : dégradation du polymère

Retrait du polymère dans un bon solvant
Lift-off



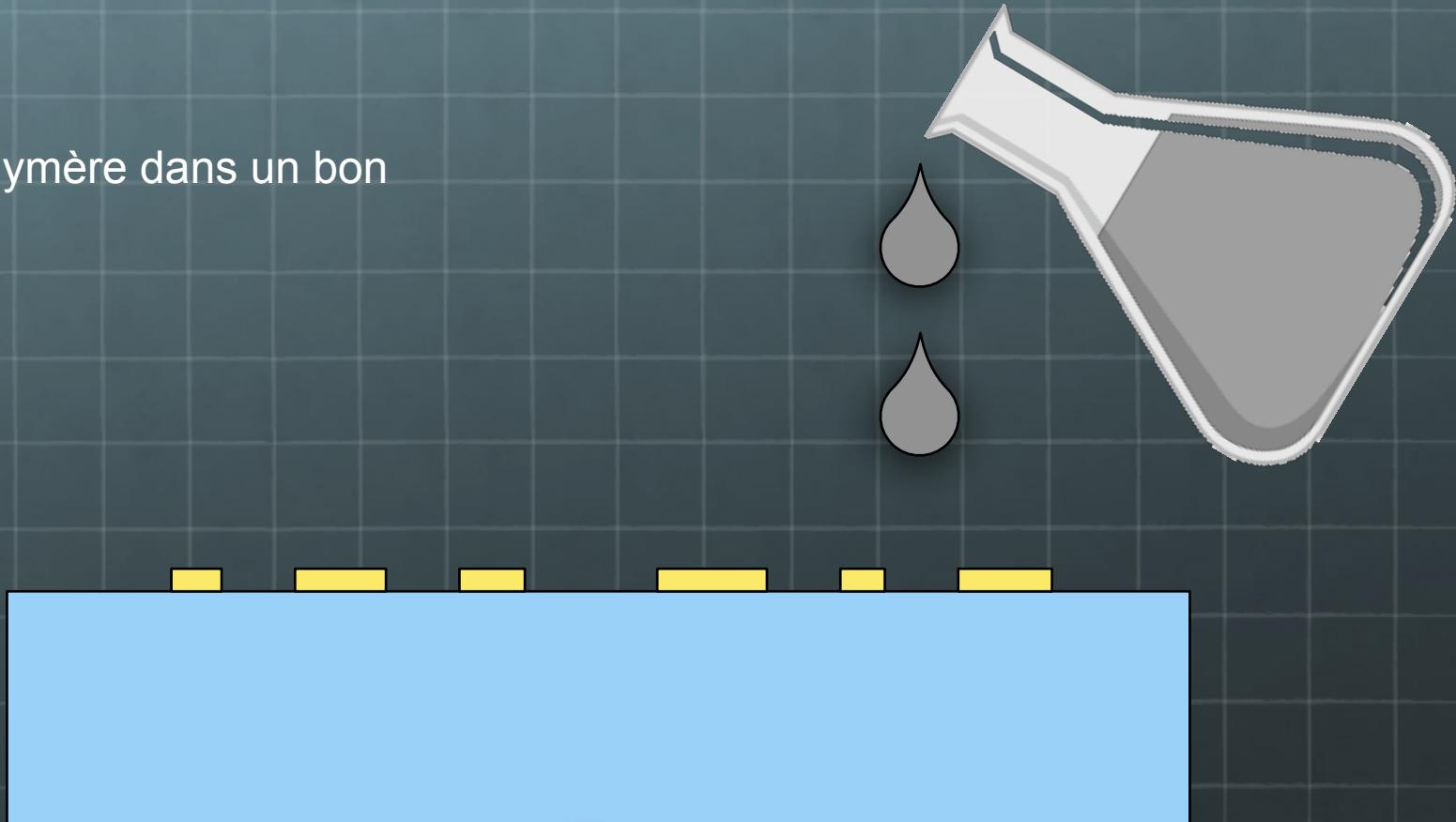
Lithographie optique



Deux types de lithographie :

Positive : dégradation du polymère

Retrait du polymère dans un bon solvant
Lift-off



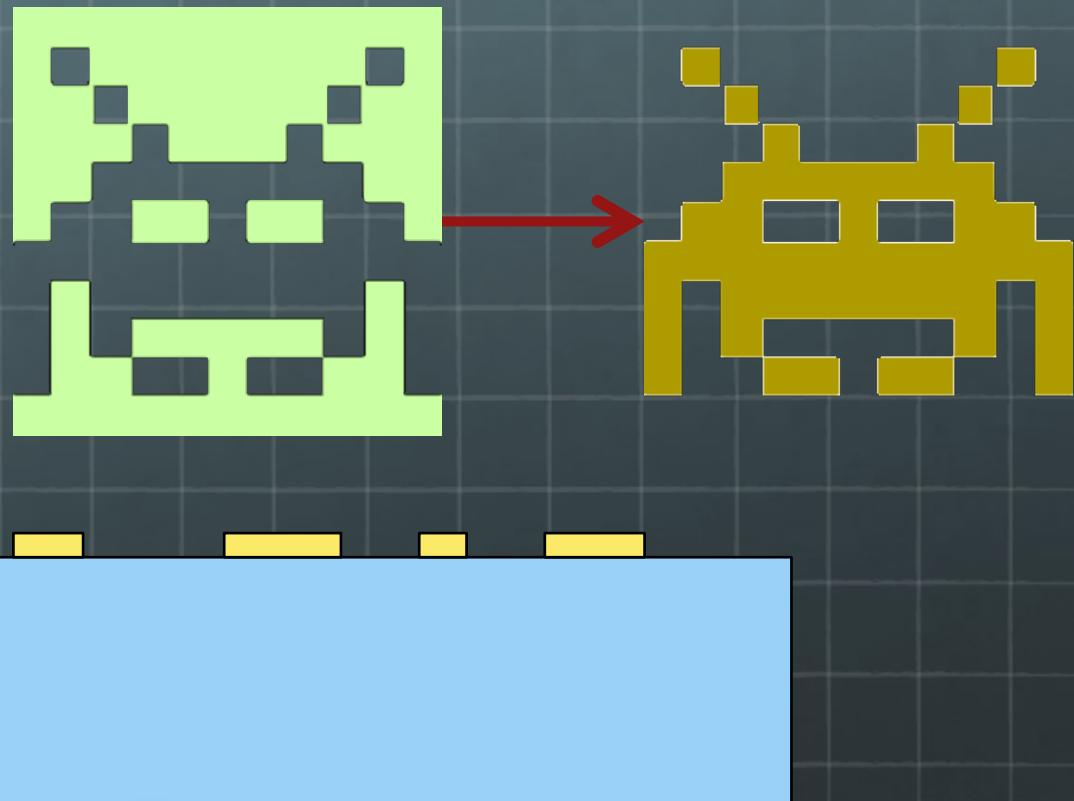
Lithographie optique



Deux types de lithographie :

Positive : dégradation du polymère

On obtient le même dessin que la partie exposée : résine positive



Lithographie optique



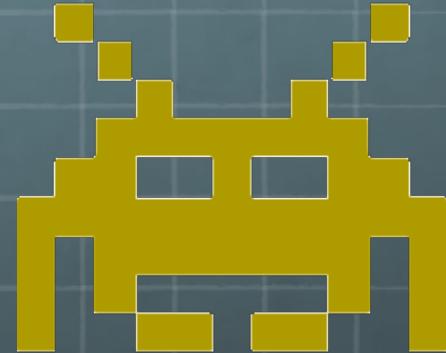
Deux types de lithographie :



Positive : dégradation du polymère



Négative : photopolymérisation



On souhaite ce
motif en or



Lithographie optique



Deux types de lithographie :



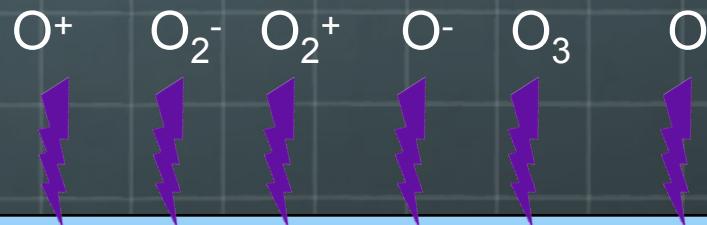
Positive : dégradation du polymère



Négative : photopolymérisation



Nettoyage Plasma O_2 ou
Piranha ($HSO_4-H_2O_2$)



SiO_2

Lithographie optique



Deux types de lithographie :

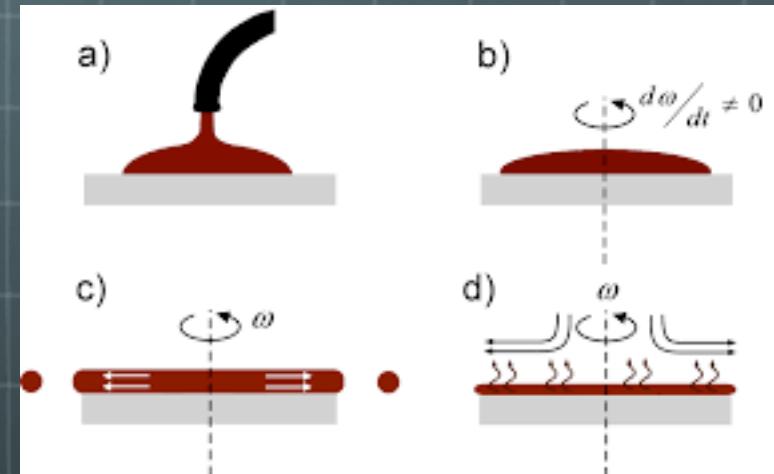


Positive : dégradation du polymère



Négative : photopolymérisation

Spin coating de la résine
(épaisseur Micro/nanométrique)



Résine polymère -

SiO_2

Lithographie optique



Deux types de lithographie :



Positive : dégradation du polymère



Négative : photopolymérisation

Positionnement du masque



Lithographie optique



Deux types de lithographie :

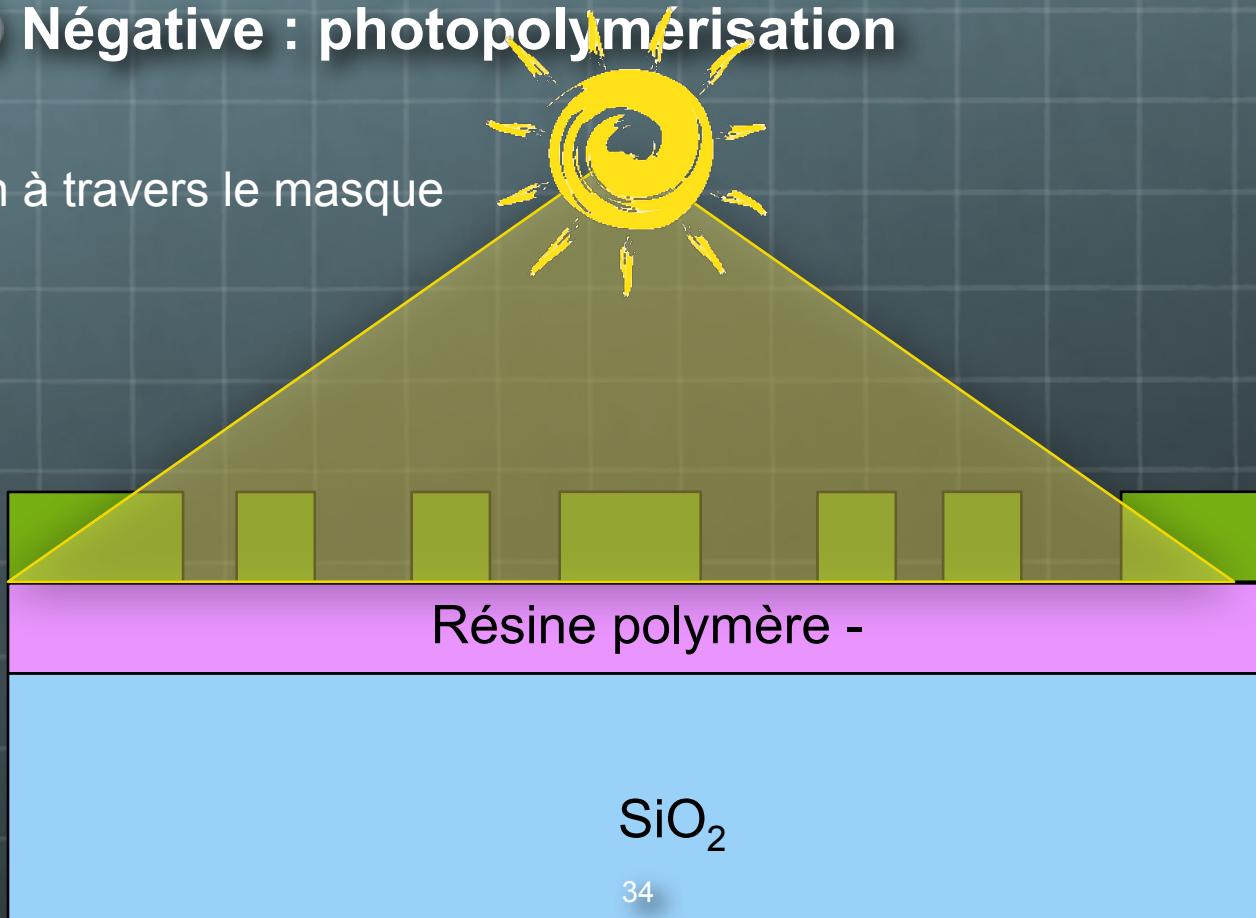


Positive : dégradation du polymère



Négative : photopolymérisation

Insolation à travers le masque



Lithographie optique



Deux types de lithographie :



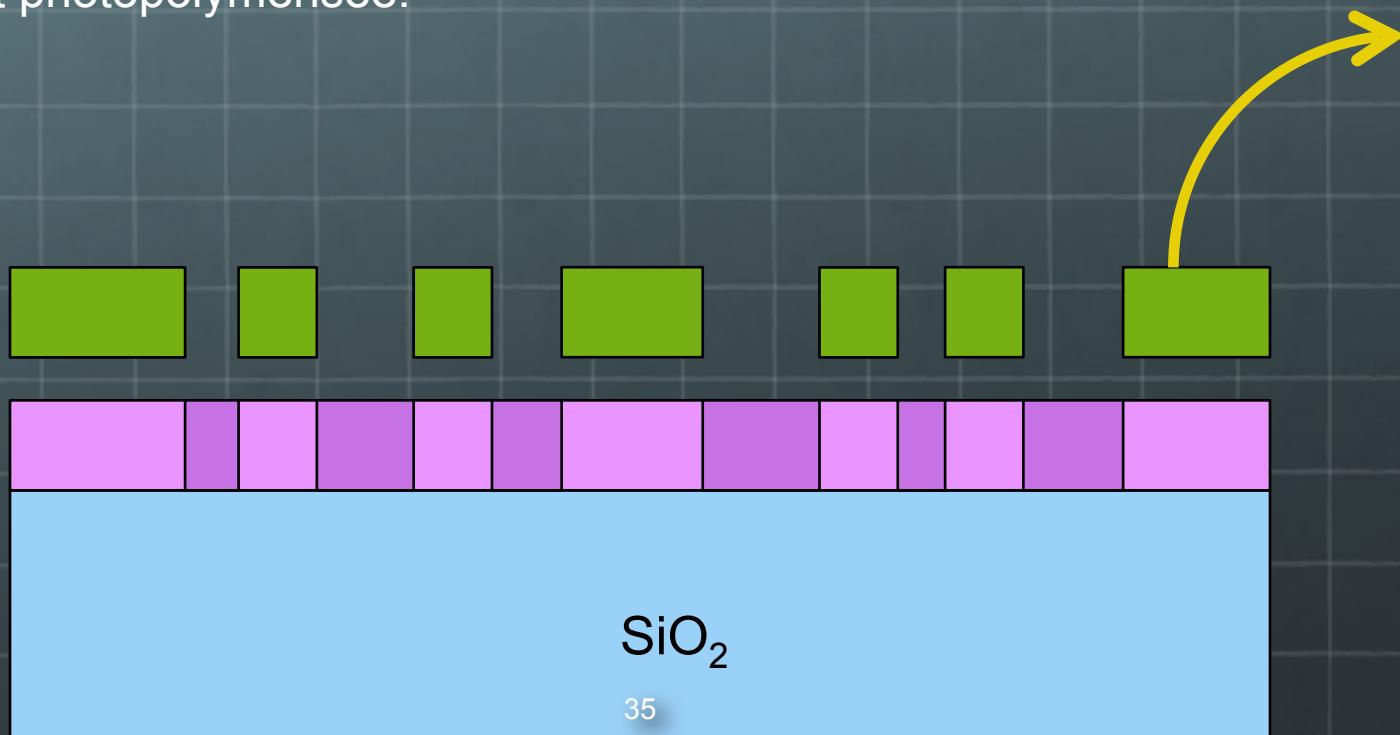
Positive : dégradation du polymère



Négative : photopolymérisation

Retrait du masque.

La résine est photopolymérisée.



Lithographie optique



Deux types de lithographie :



Positive : dégradation du polymère



Négative : photopolymérisation

Dissolution dans un solvant sélectif.

Les parties non-exposées se dissolvent.



SiO_2

Lithographie optique



Deux types de lithographie :



Positive : dégradation du polymère



Négative : photopolymérisation

Dissolution dans un solvant sélectif.

Les parties non-exposées se dissolvent.



SiO_2

Lithographie optique



Deux types de lithographie :

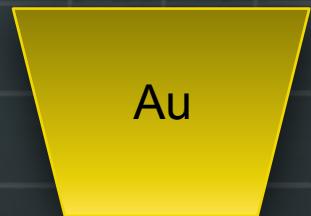
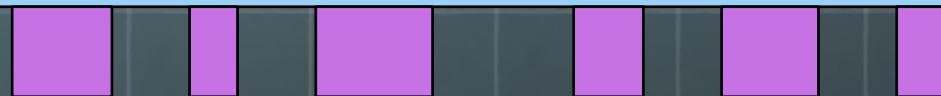


Positive : dégradation du polymère



Négative : photopolymérisation

Evaporation
sous vide d'un
métal : ici de l'or.



Lithographie optique

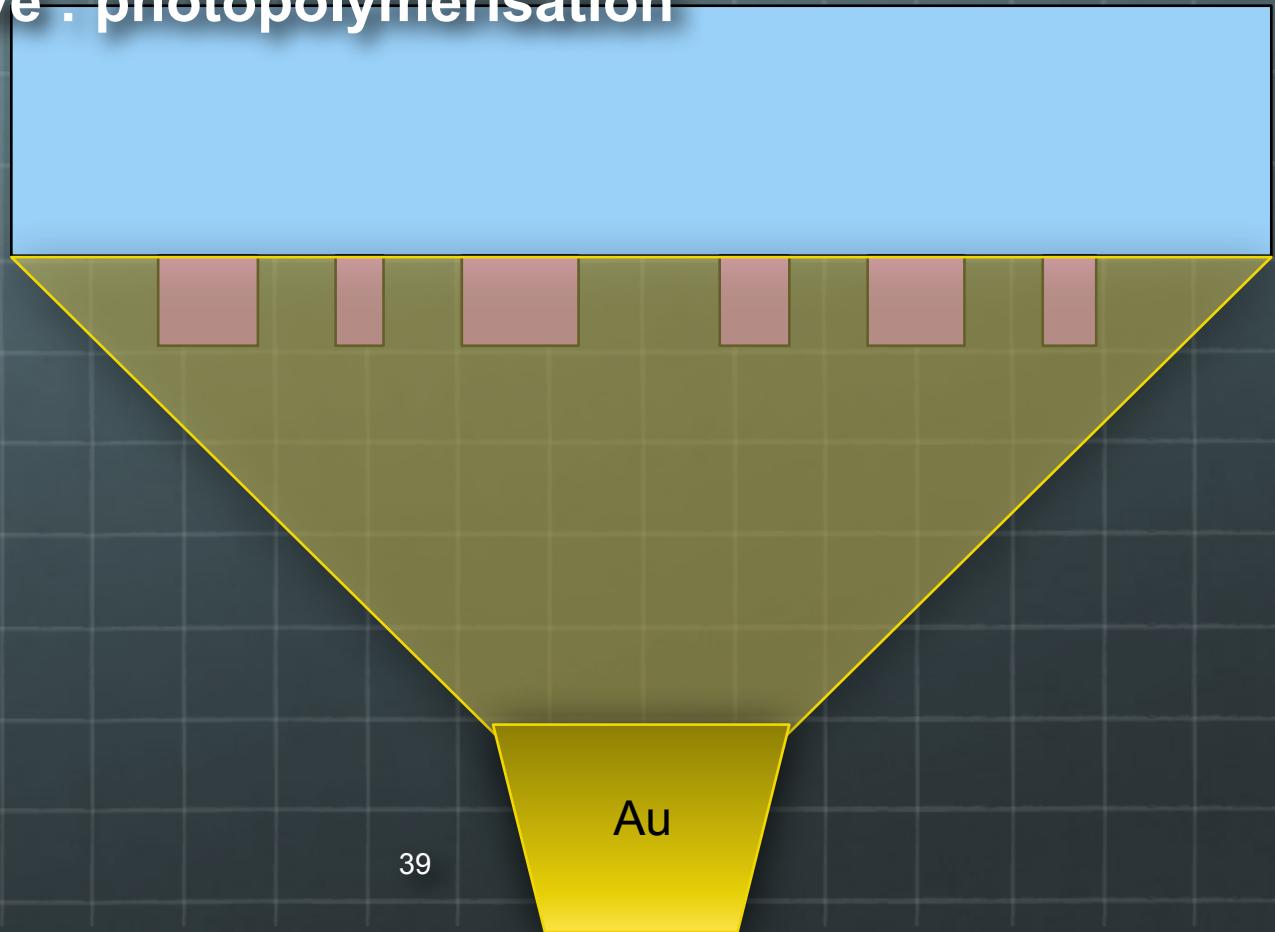


Deux types de lithographie :

Positive : dégradation du polymère

Négative : photopolymérisation

L'épaisseur est nanométrique.



Lithographie optique

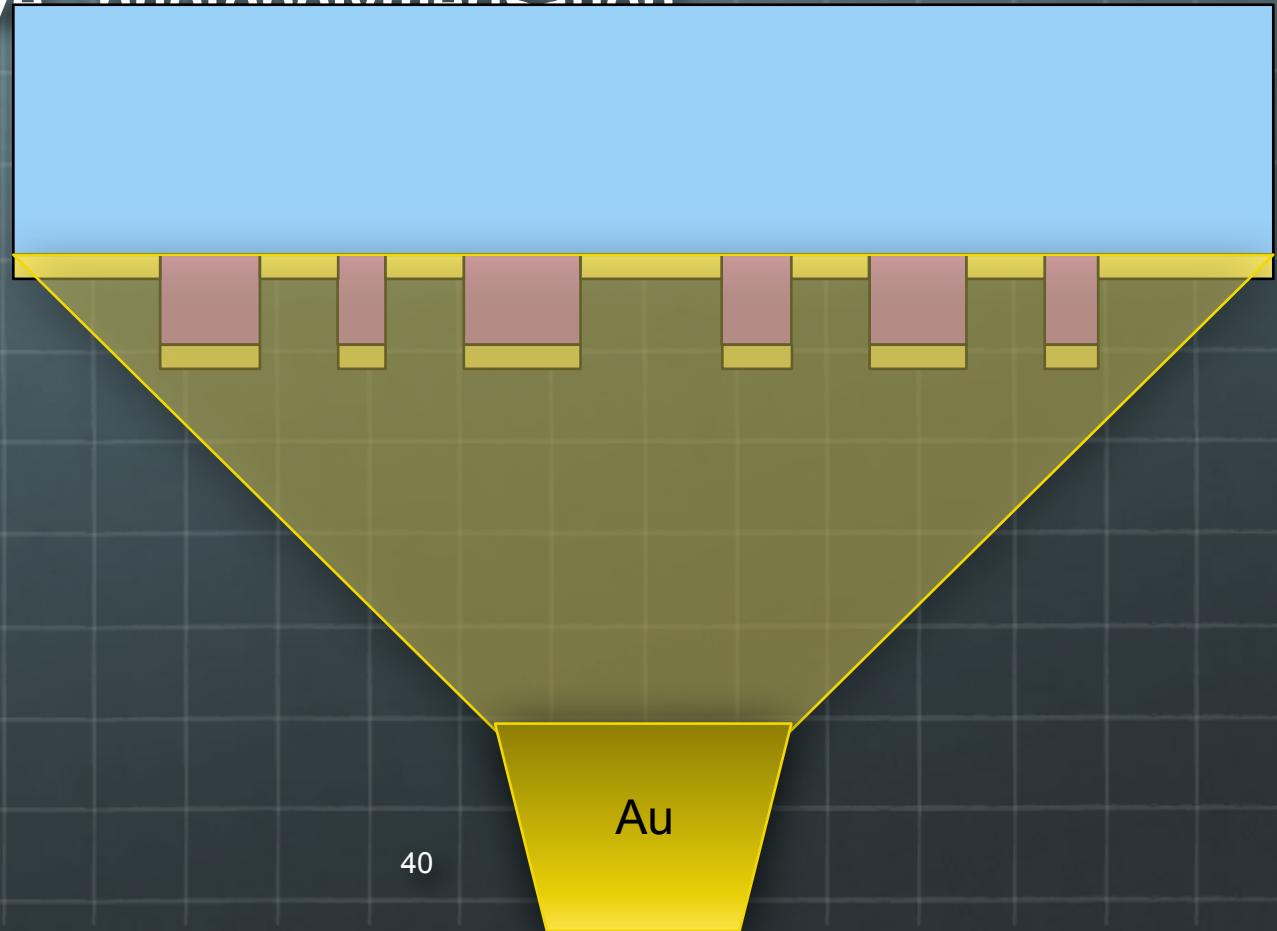


Deux types de lithographie :

Positive : dégradation du polymère

Négative : photopolymérisation

L'épaisseur est nanométrique.



Lithographie optique



Deux types de lithographie :



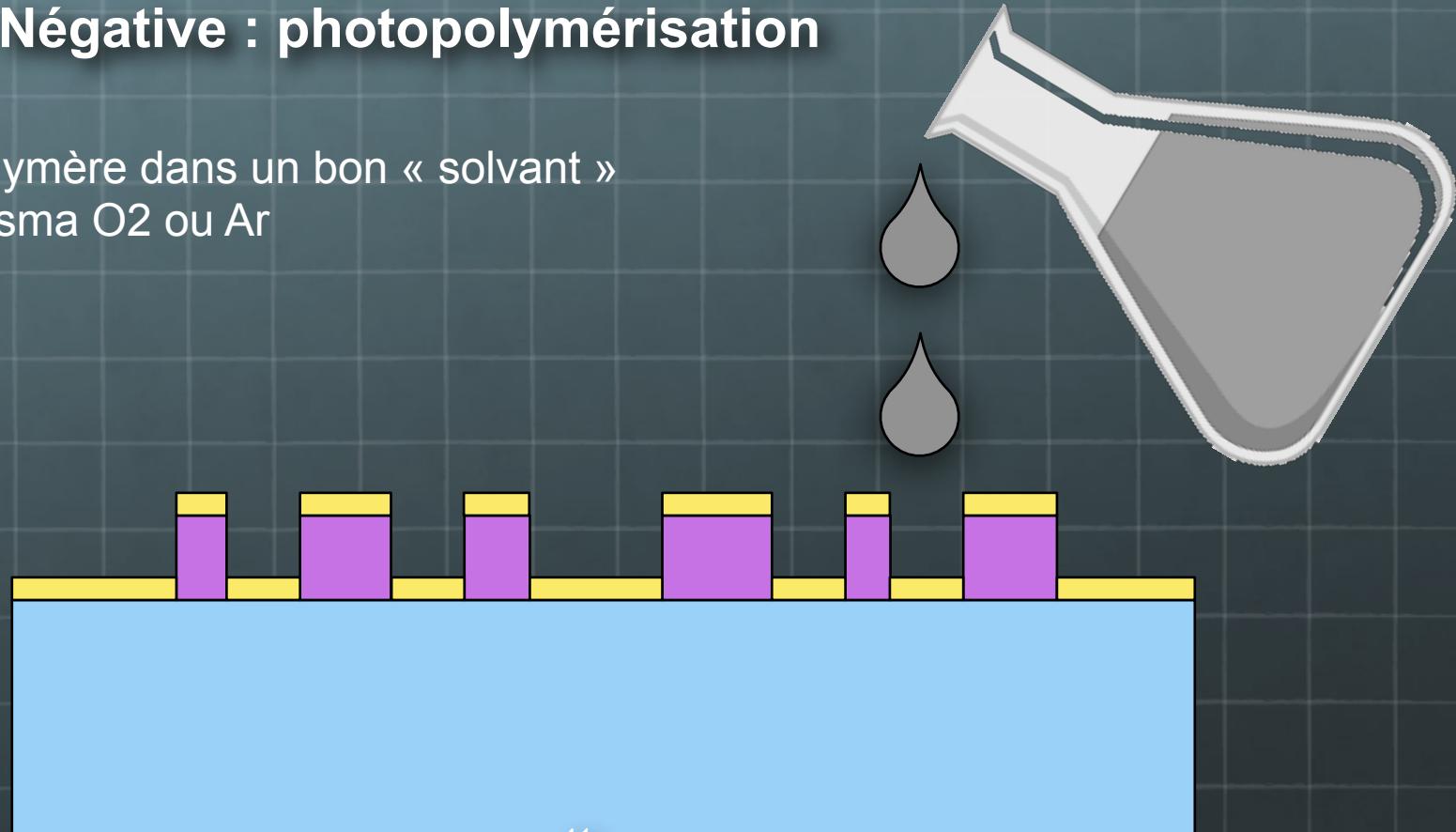
Positive : dégradation du polymère



Négative : photopolymérisation

Retrait du polymère dans un bon « solvant »

Lift-off ou plasma O₂ ou Ar



Lithographie optique



Deux types de lithographie :



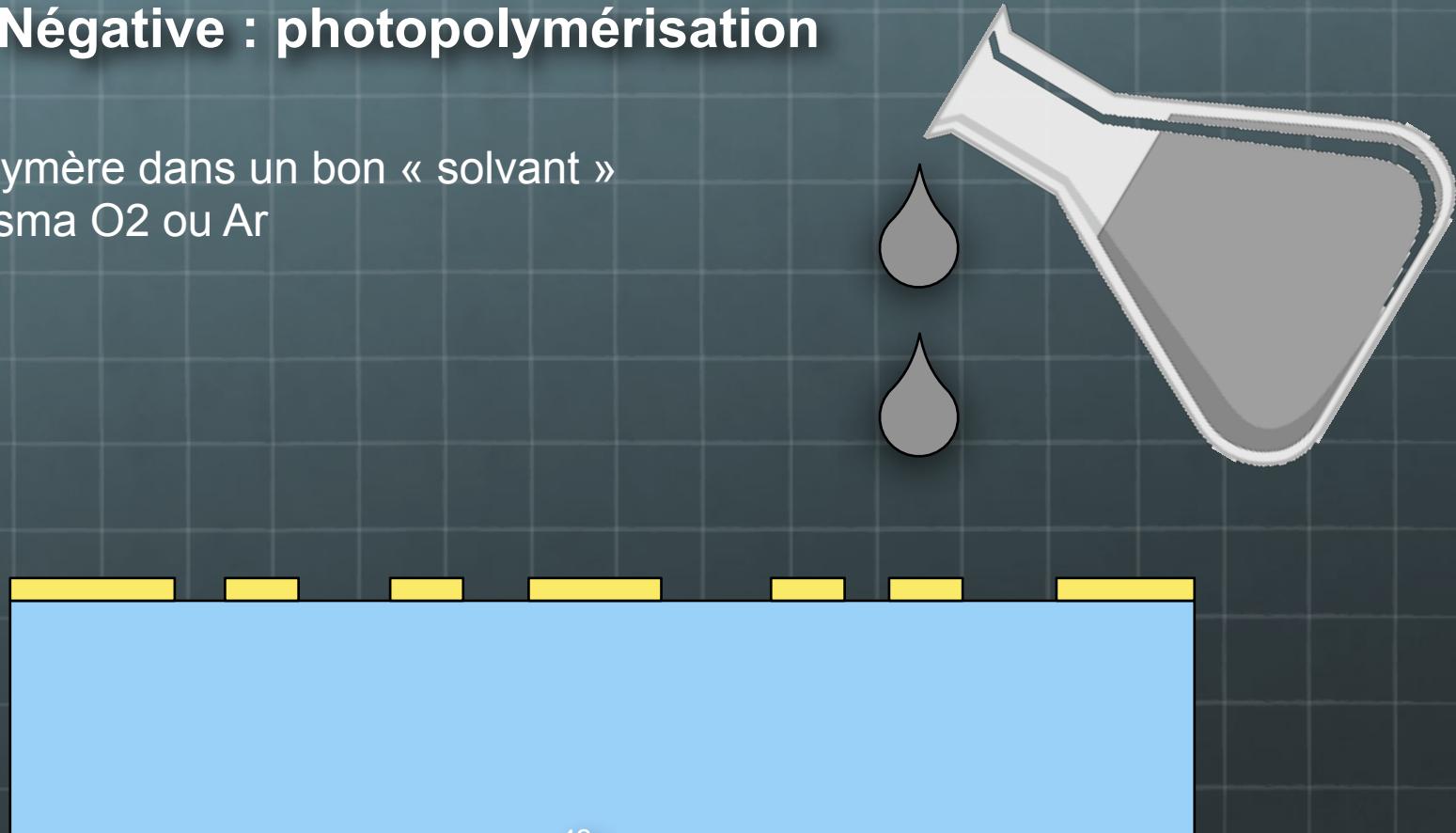
Positive : dégradation du polymère



Négative : photopolymérisation

Retrait du polymère dans un bon « solvant »

Lift-off ou plasma O₂ ou Ar



Lithographie optique



Deux types de lithographie :

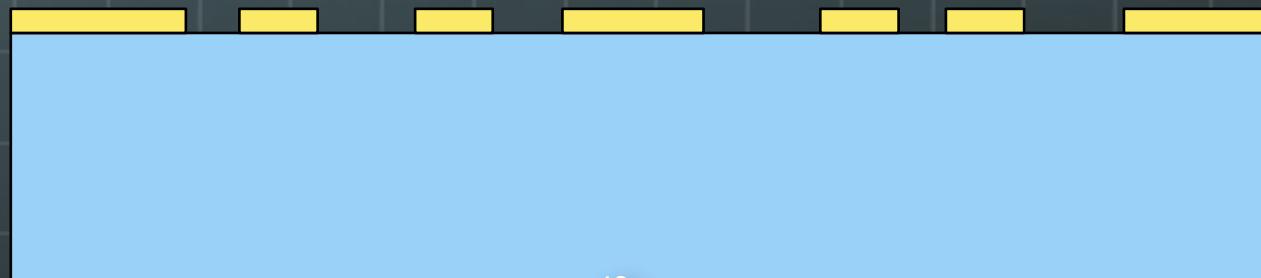


Positive : dégradation du polymère



Négative : photopolymérisation

On obtient le négatif de la partie exposée : résine négative



Lithographie optique



Limite de la lithographie optique :



Pouvoir de résolution de Rayleigh

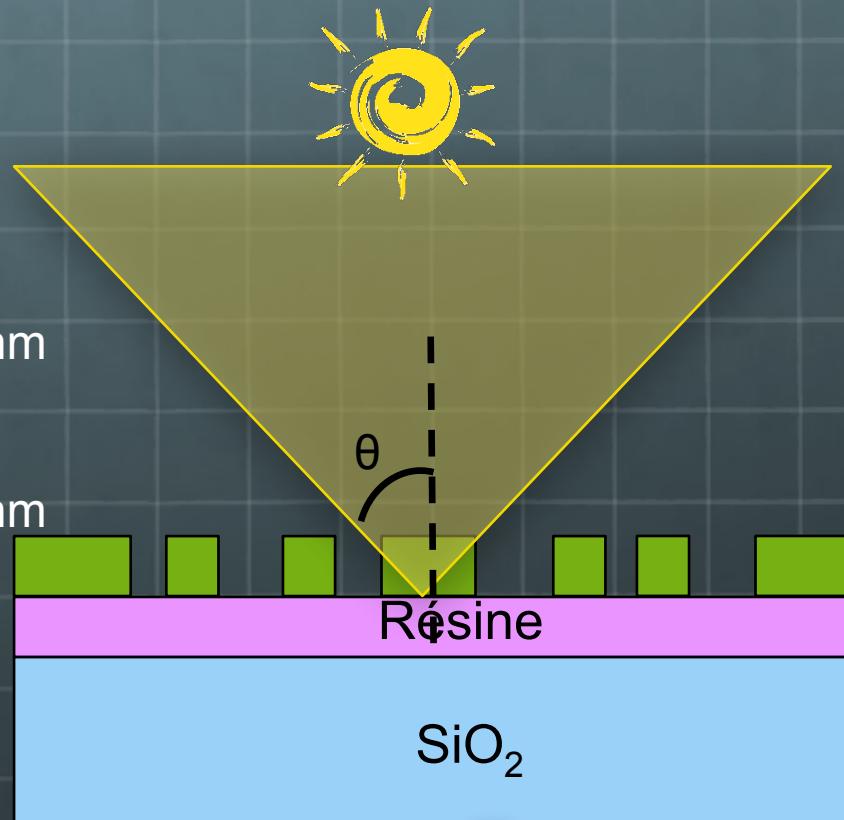
$$R = \frac{1,22\lambda}{2 \cdot \sin \theta}$$

Pour $\theta=45^\circ$ et $\lambda=633\text{nm}$

$R=550\text{nm}$

Pour $\theta=65^\circ$ et $\lambda=248\text{nm}$

$R=168\text{nm}$



Lithographie électronique

Lithographie électronique



La longueur d'onde des électrons est définie par :

$$R = \frac{1,22\lambda}{2 \cdot \sin\theta}$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{eU}{2m_0c^2}}}$$

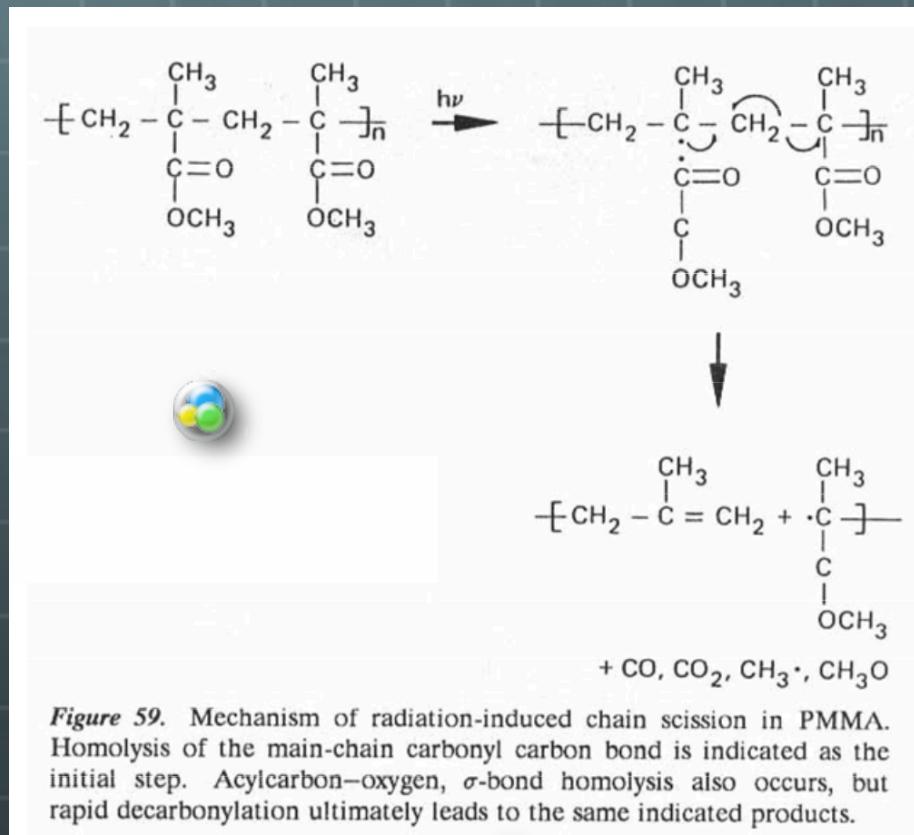
Pour $\theta=20^\circ$ et $\lambda=12pm$

$R=20nm$

- Avec h la constante de Plank
- m_0 la masse de l'électron
- e la charge
- U la tension d'accélération (ici 10kV dans un SEM)
- c la vitesse de la lumière

Lithographie électronique

- La résine utilisée est ici une résine électrosensible
- Il s'agit de résine positive : PMMA (Mn diminue = plus soluble)

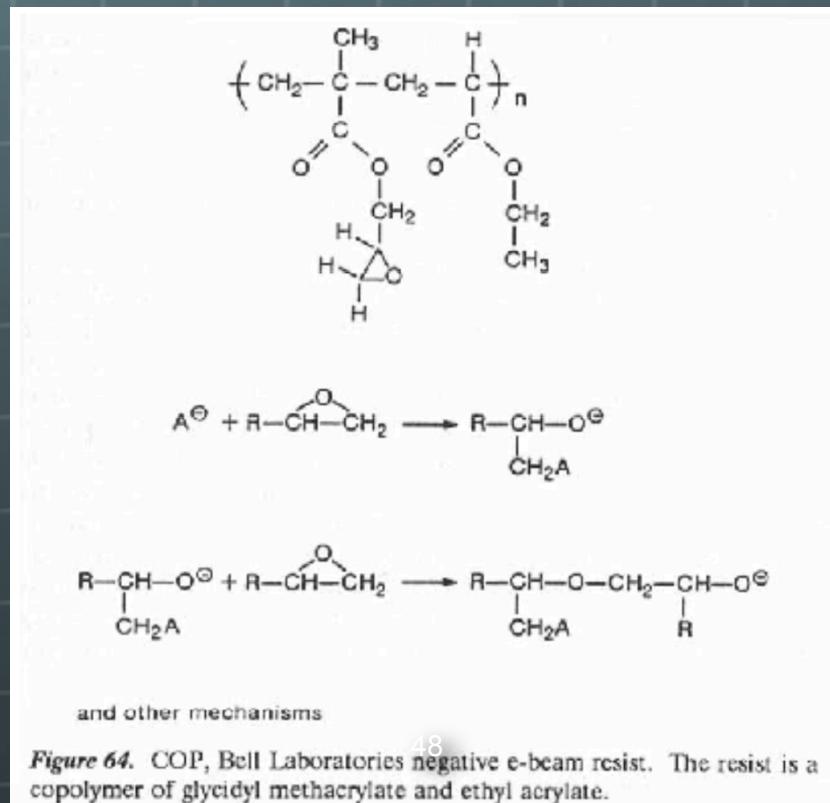


Lithographie électronique

La résine utilisée est ici une résine électrosensible

Il s'agit de résine positive : PMMA (Mw diminue = plus soluble)

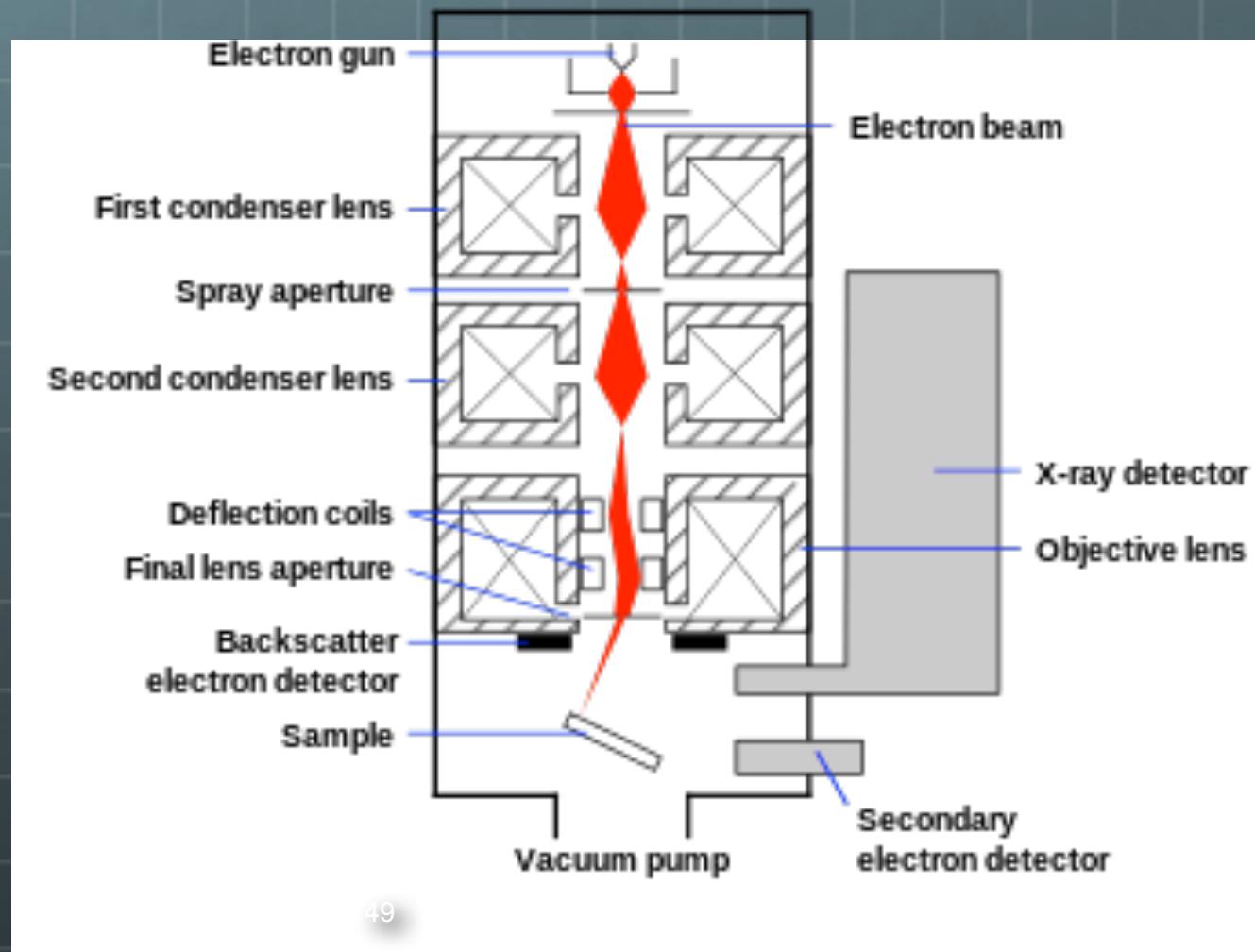
Ou négative : ma-N 2400 (Mn augmente = moins soluble)



Lithographie électronique

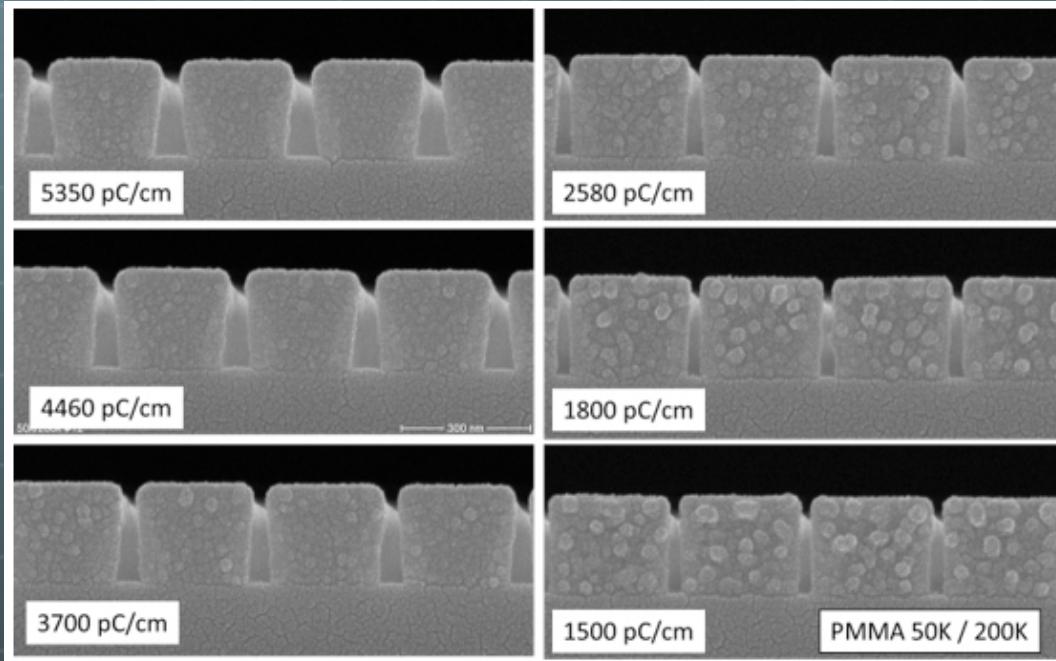


Fonctionnement du SEM

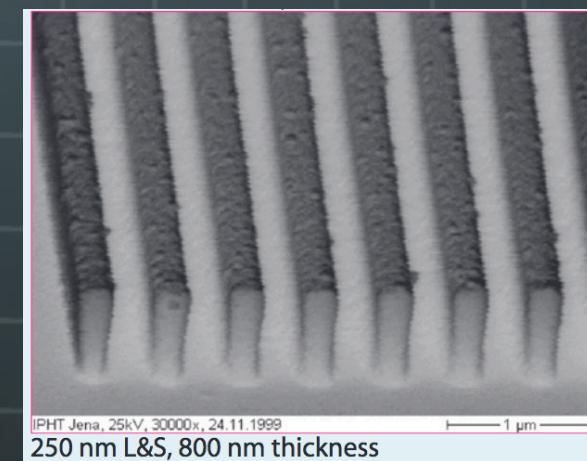
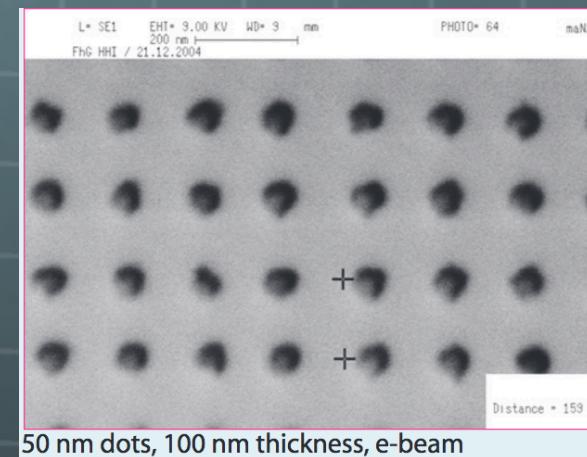


Lithographie électronique

Résine positive



Résine négative



Polystyrène irradié

Lithographie sur PS



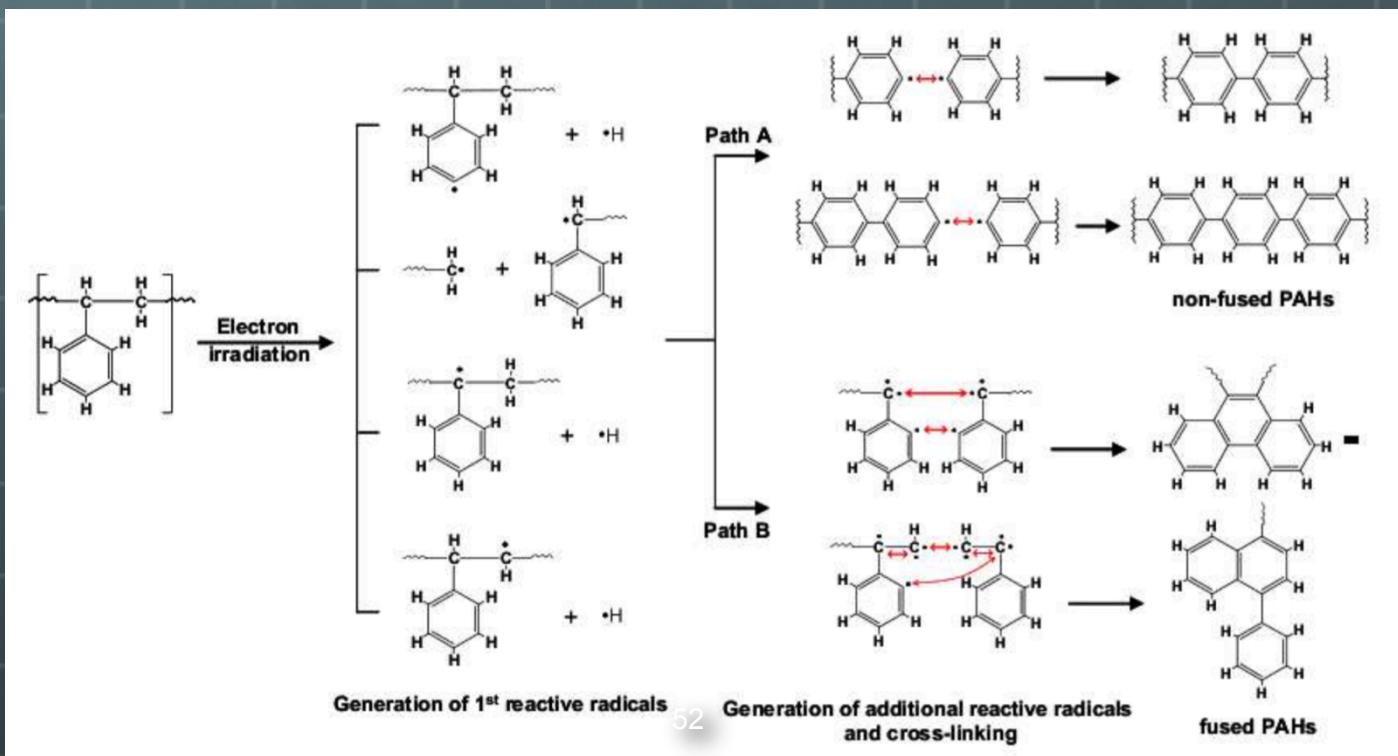
Le PS est une résine négative à haute dose



Développement dans le toluène (retrait du PS)



Reste le PS irradié aux électrons (*polycyclic aromatic hydrocarbon*)



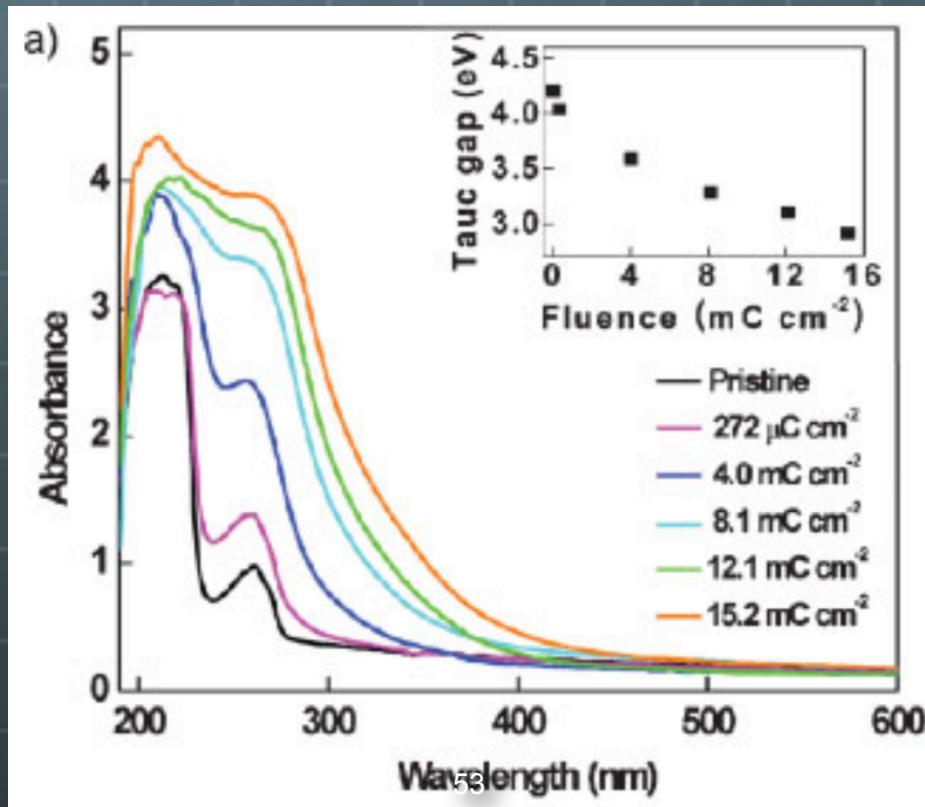
Lithographie sur PS



Modification de l'absorbance UV



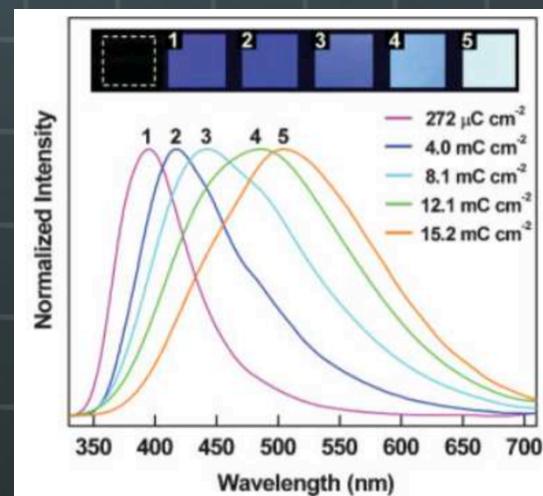
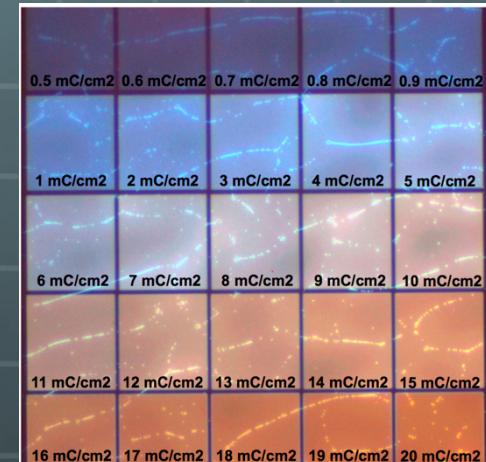
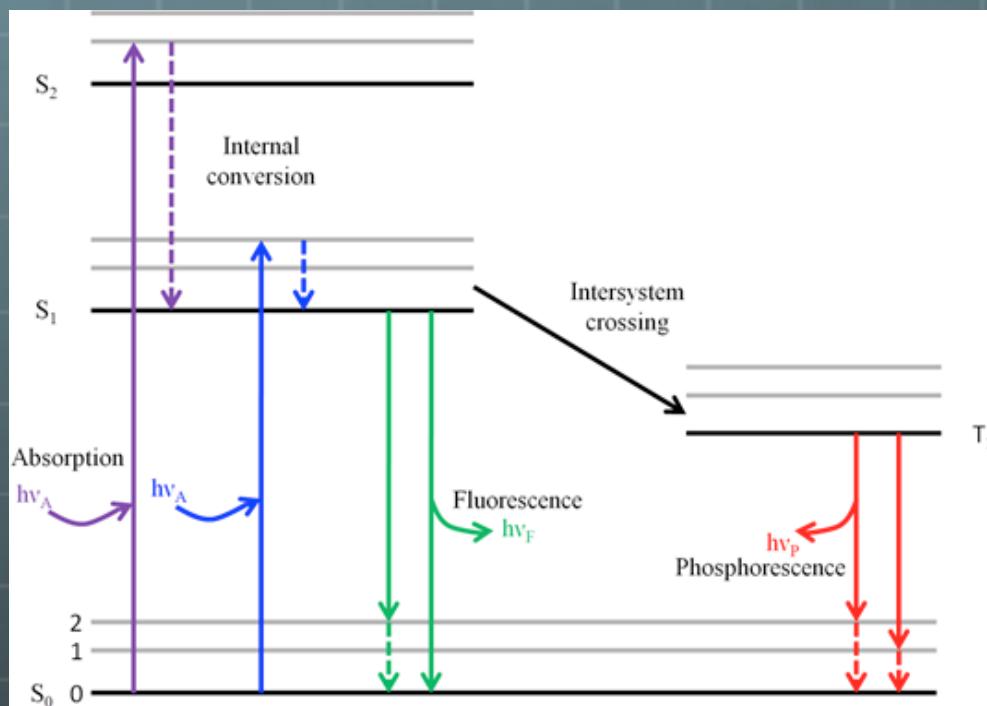
Diminution du Gap avec la dose d'électrons



Lithographie sur PS



Photoluminescence des PAHs



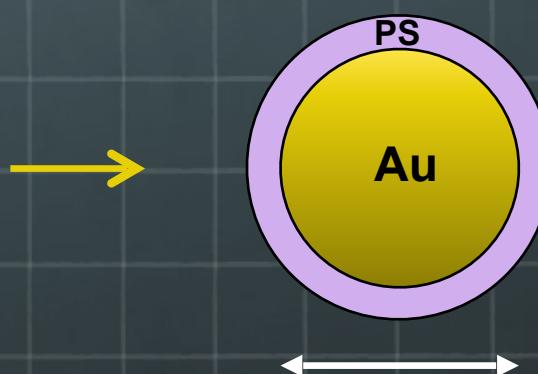
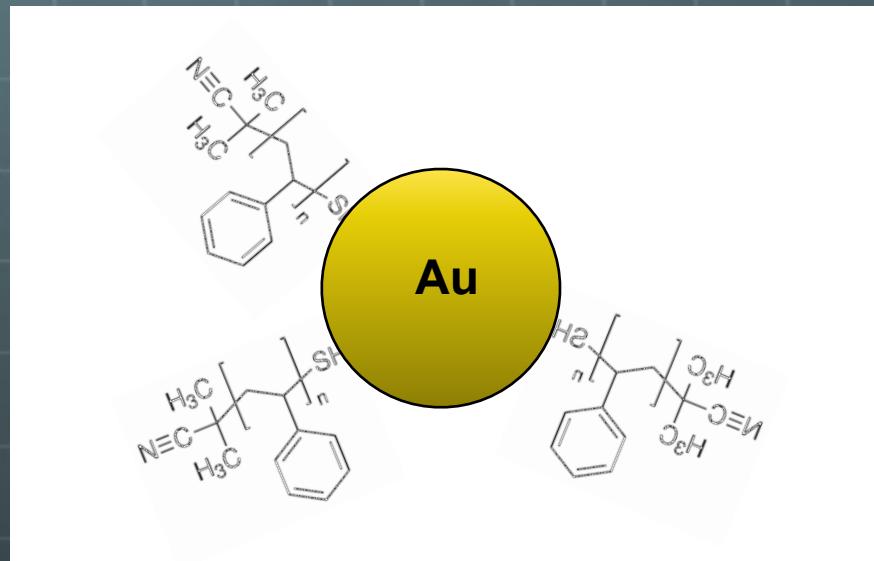
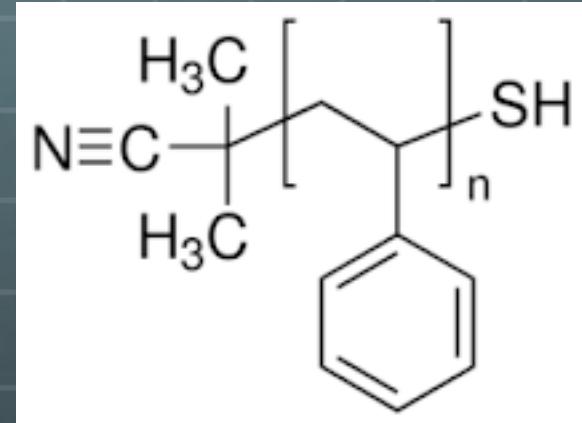
Lithographie sur PS



Greffage PS sur nanoparticules d'or



Polystyrène thiolé



Lithographie sur PS



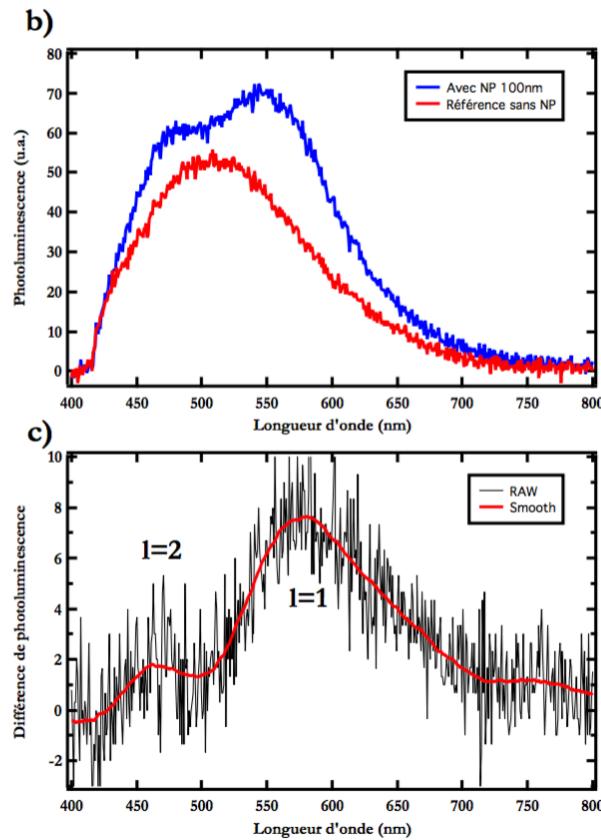
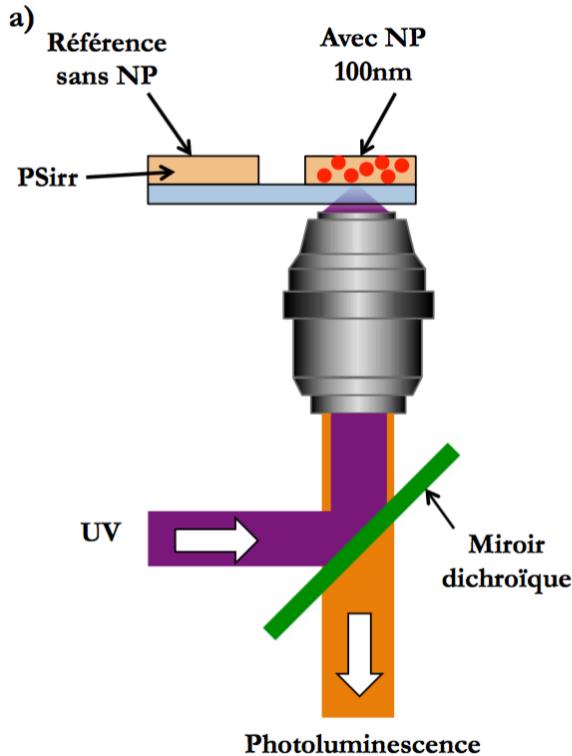
Irradiation des NP-PS déposées sur substrat



Lithographie sur PS



Photoluminescence sous UV



Transfert d'énergie des NP au Psirr = augmentation du rendement quantique au niveau du plasmon (mode quadripolaire ($l=2$) et mode dipolaire ($l=1$))

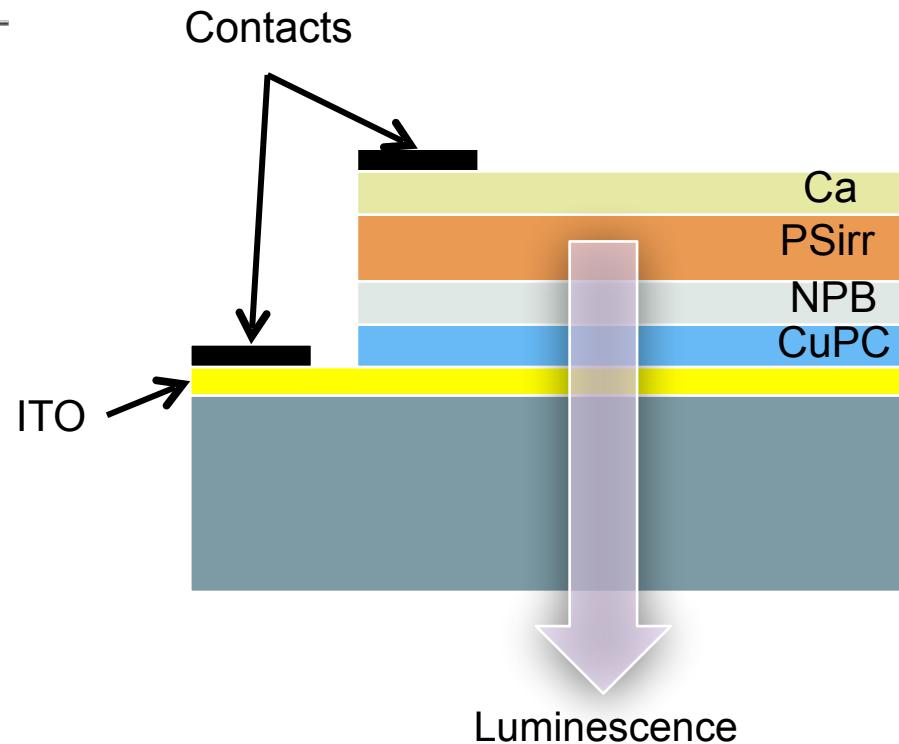
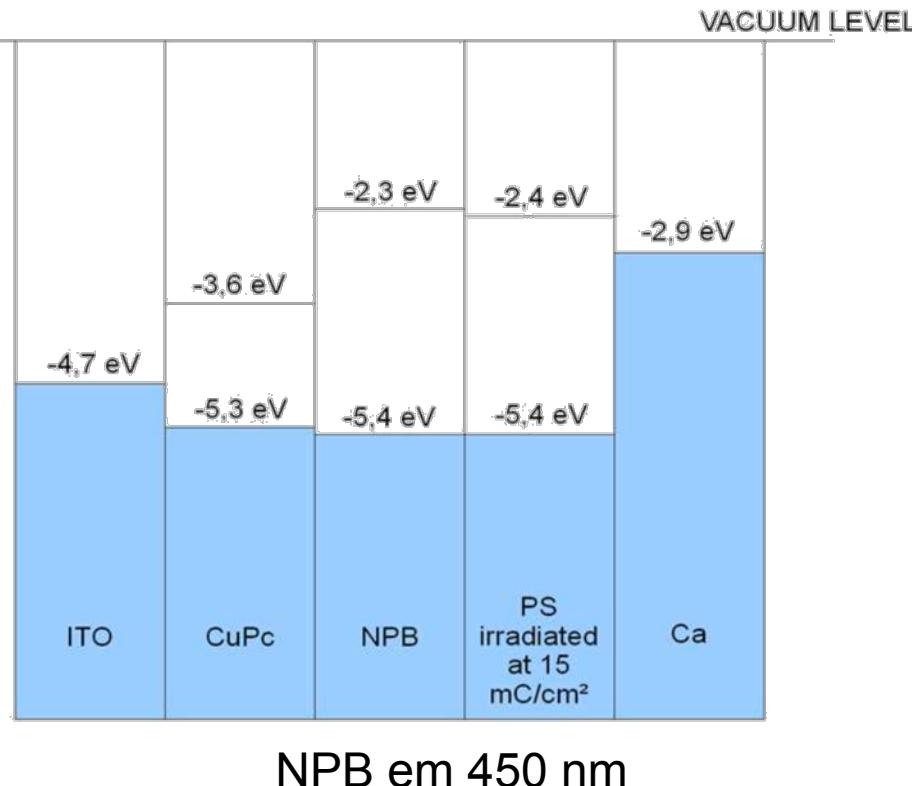
Méthode indirecte pour mesurer les modes sombres comme le mode quadripolaire

Lithographie sur PS



Mesure des niveaux HOMO et LUMO du Psirr

Le niveaux dépendent directement de la dose d'irr : WOLED

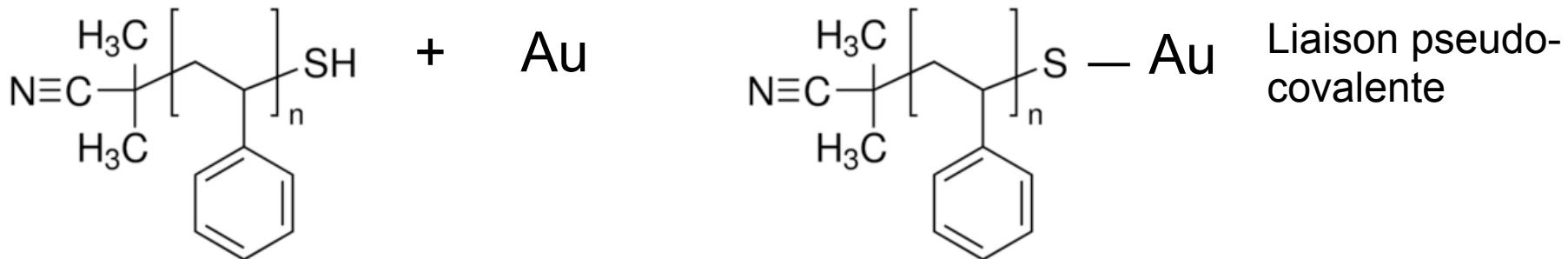


Polymères fonctionnalisés

Polymères fonctionnalisés

- ## Ajoute un fonction à un polymère

Polystyrène thiolé : permet le greffage des macromolécules sur Au/Ag ou Qdots (CdSe/CdS)



Dépôt sélectif de PS sur une NP



Polymères fonctionnalisés



D'autre polymères :



PEG-SH



SH-PEG-COOH



SH-(CH₂)_n



SH-PEG-Biotin ----- Streptavidine



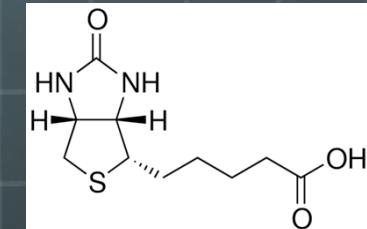
NH₂-PEG-Biotin ----- Streptavidine



NH₂ + H₃O⁺ = NH₃⁺ + H₂O => liaison électrostatique



...



Polymères fonctionnalisés



ADN-SH

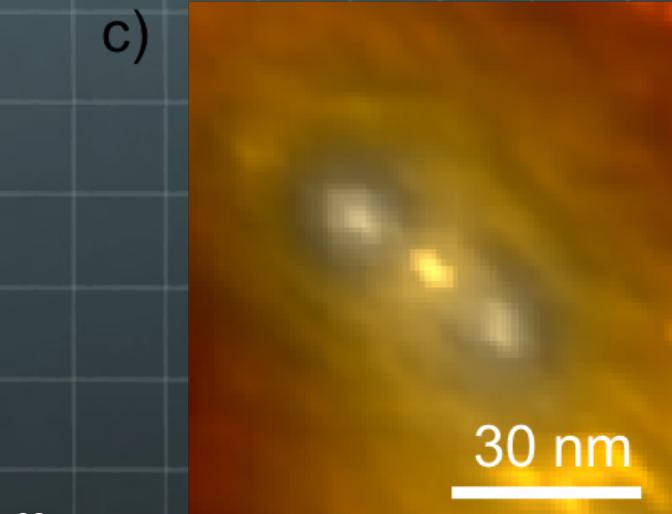
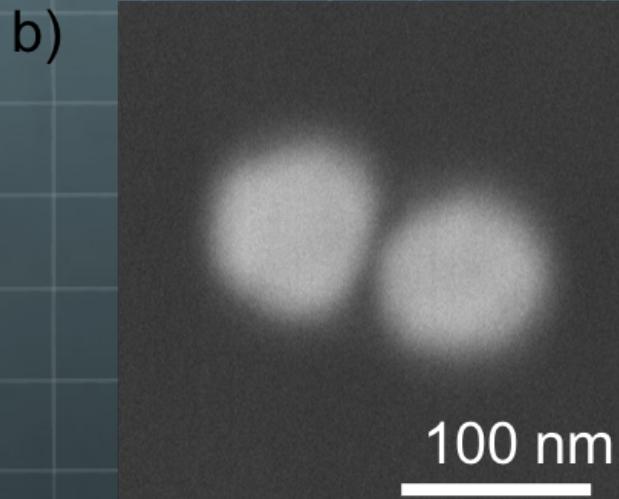
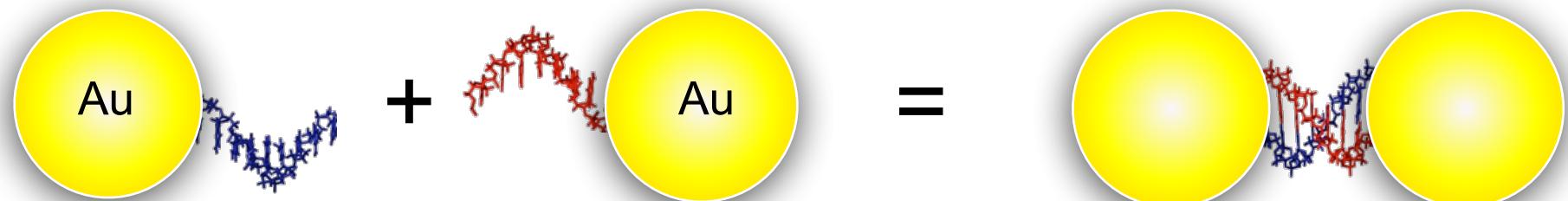


Photo-polymères

Photo-polymères



Polymérisation sous lumière



Nano-moteur moléculaire activé par lumière



Photo-polymérisation 3D



Bitoniaux

Photo-polymérisation

- NP métallique dans solution photo-polymérisable
- Excitation à la longueur d'onde de résonance sous le seuil de polymérisation
- Polymérisation dans le champ proche. Rinçage

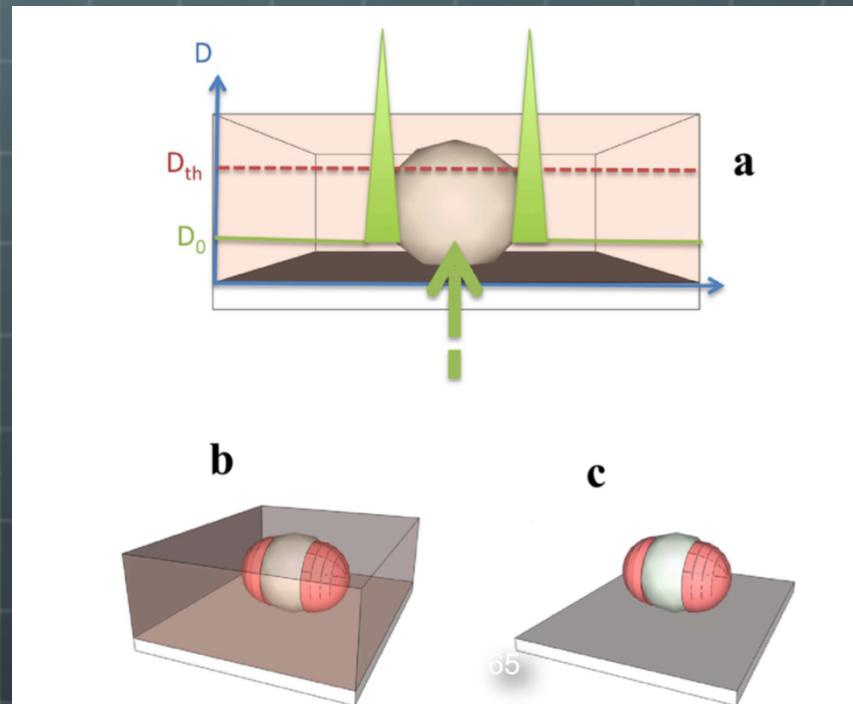


Photo-polymérisation



Solution photopolymérisable

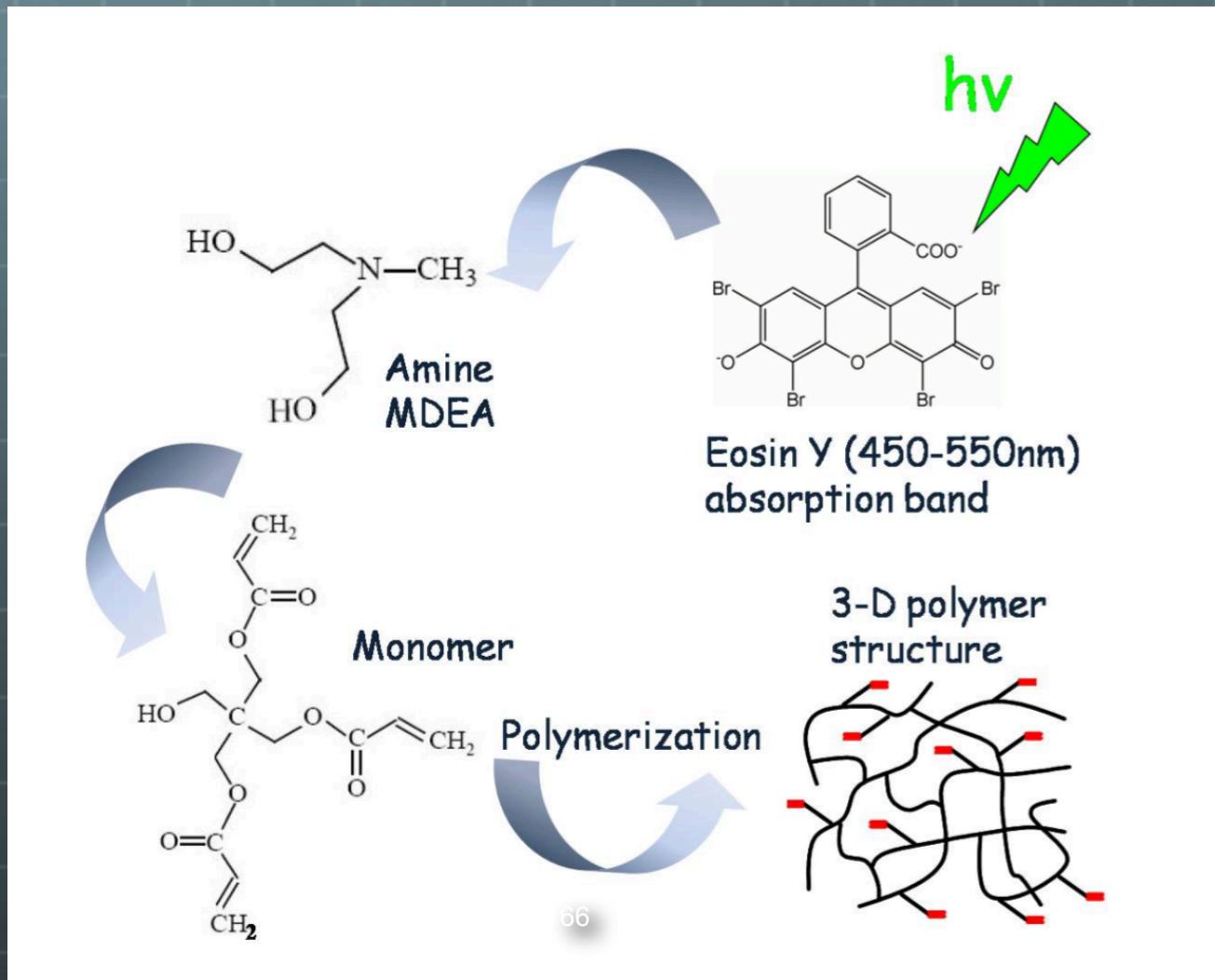


Photo-polymérisation



Imagerie du champ proche. Résolution 2nm

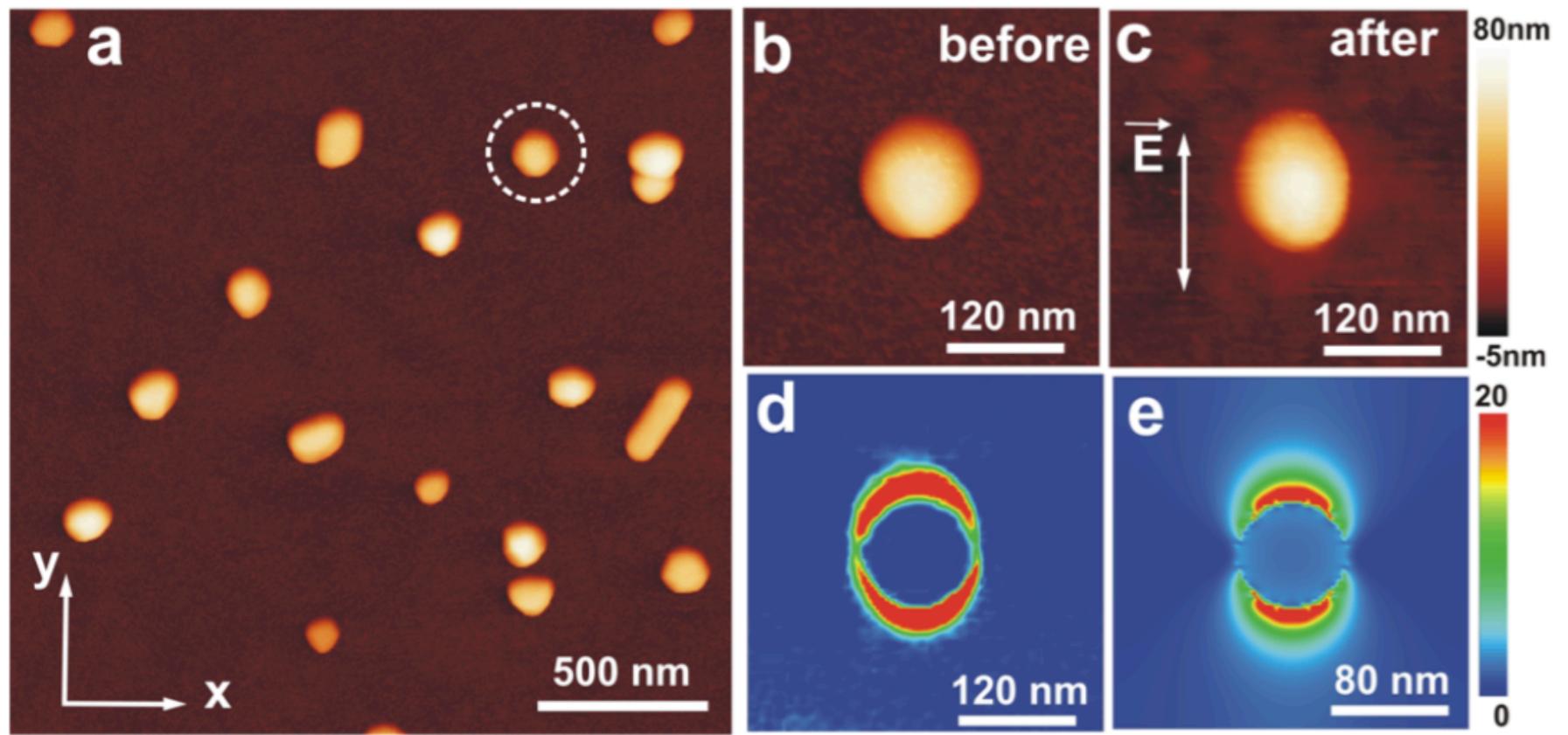


Photo-polymérisation



Dopage du photopolymère avec des QDots

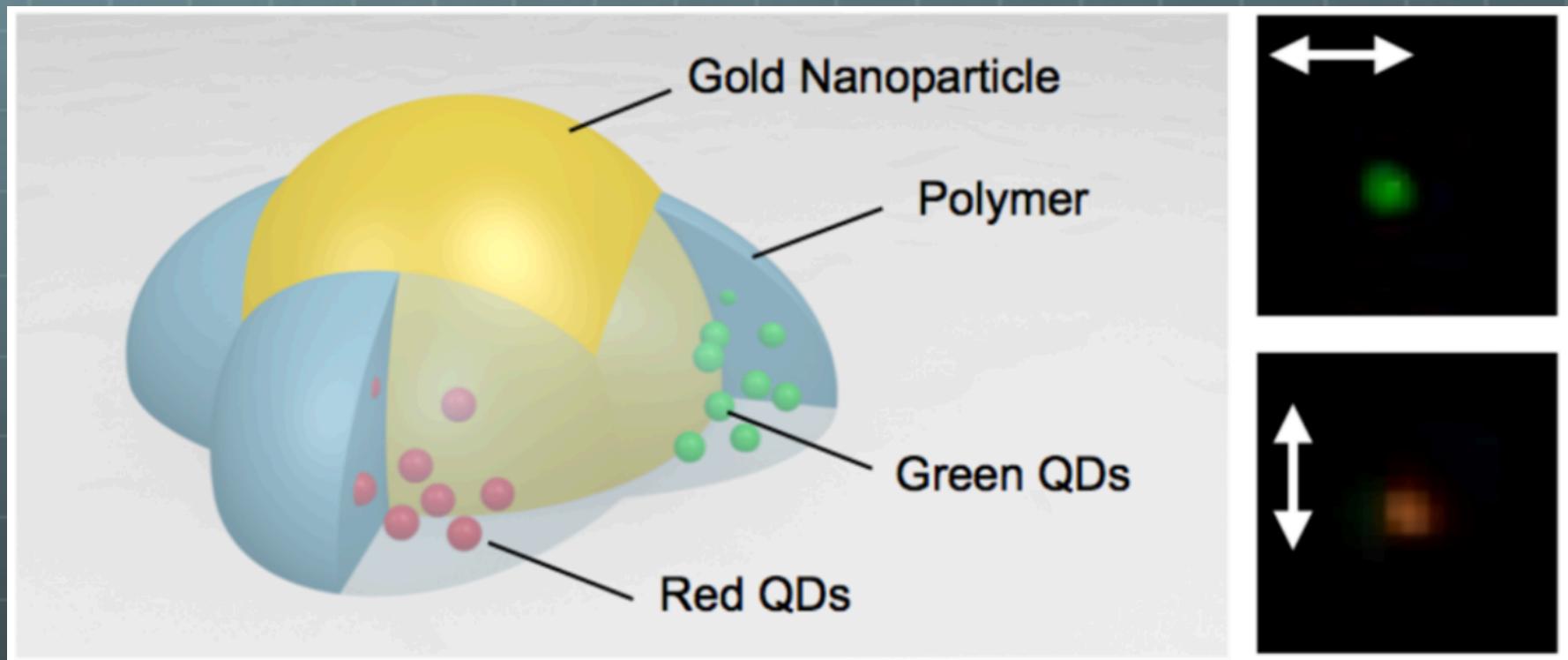


Photo-polymères

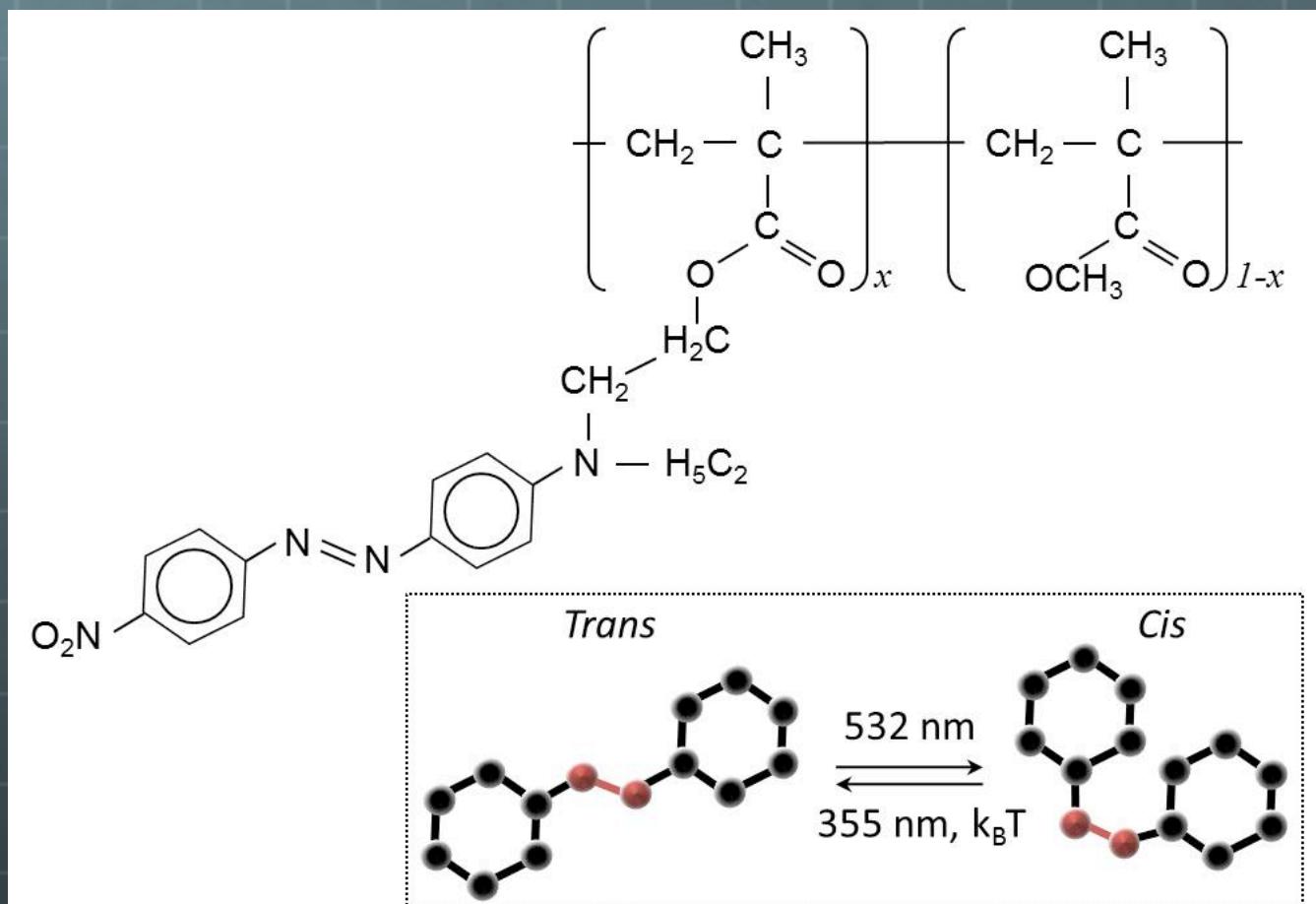


Nano-moteur moléculaire activé par lumière

Nano-moteur moléculaire



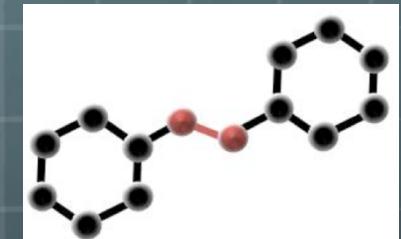
Copolymère PMMA – DR1 (disperse red 1)



Nano-moteur moléculaire



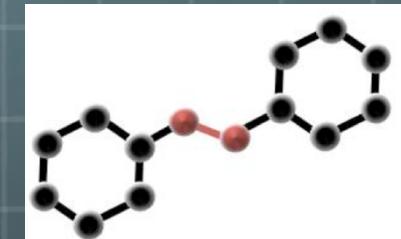
Déplacement sous lumière



Nano-moteur moléculaire



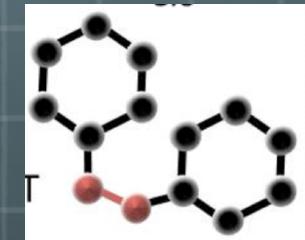
Déplacement sous lumière



Nano-moteur moléculaire



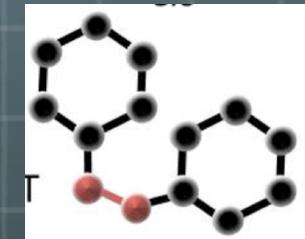
Déplacement sous lumière



Nano-moteur moléculaire



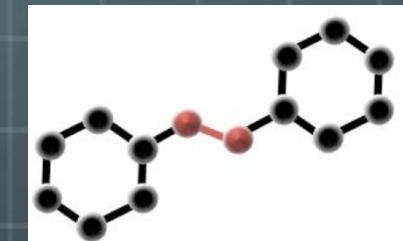
Déplacement sous lumière



Nano-moteur moléculaire



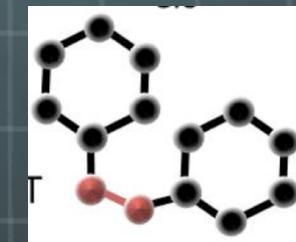
Déplacement sous lumière



Nano-moteur moléculaire



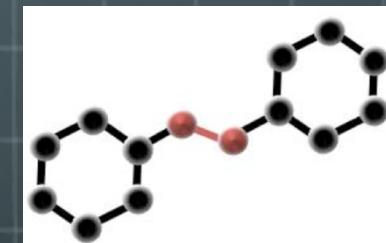
Déplacement sous lumière



Nano-moteur moléculaire



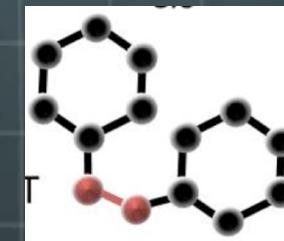
Déplacement sous lumière



Nano-moteur moléculaire



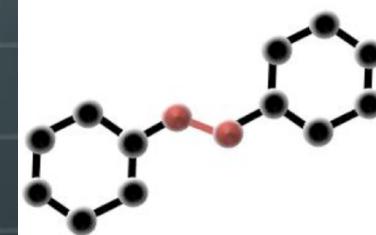
Déplacement sous lumière



Nano-moteur moléculaire



Déplacement sous lumière



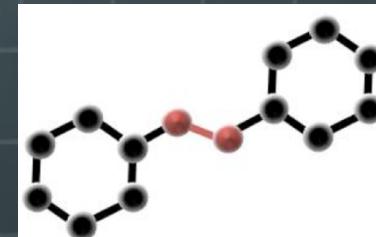
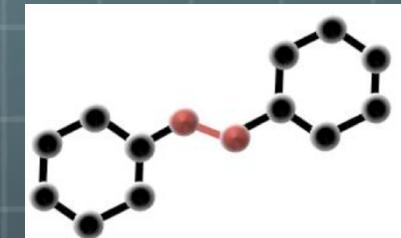
Nano-moteur moléculaire



Déplacement sous lumière



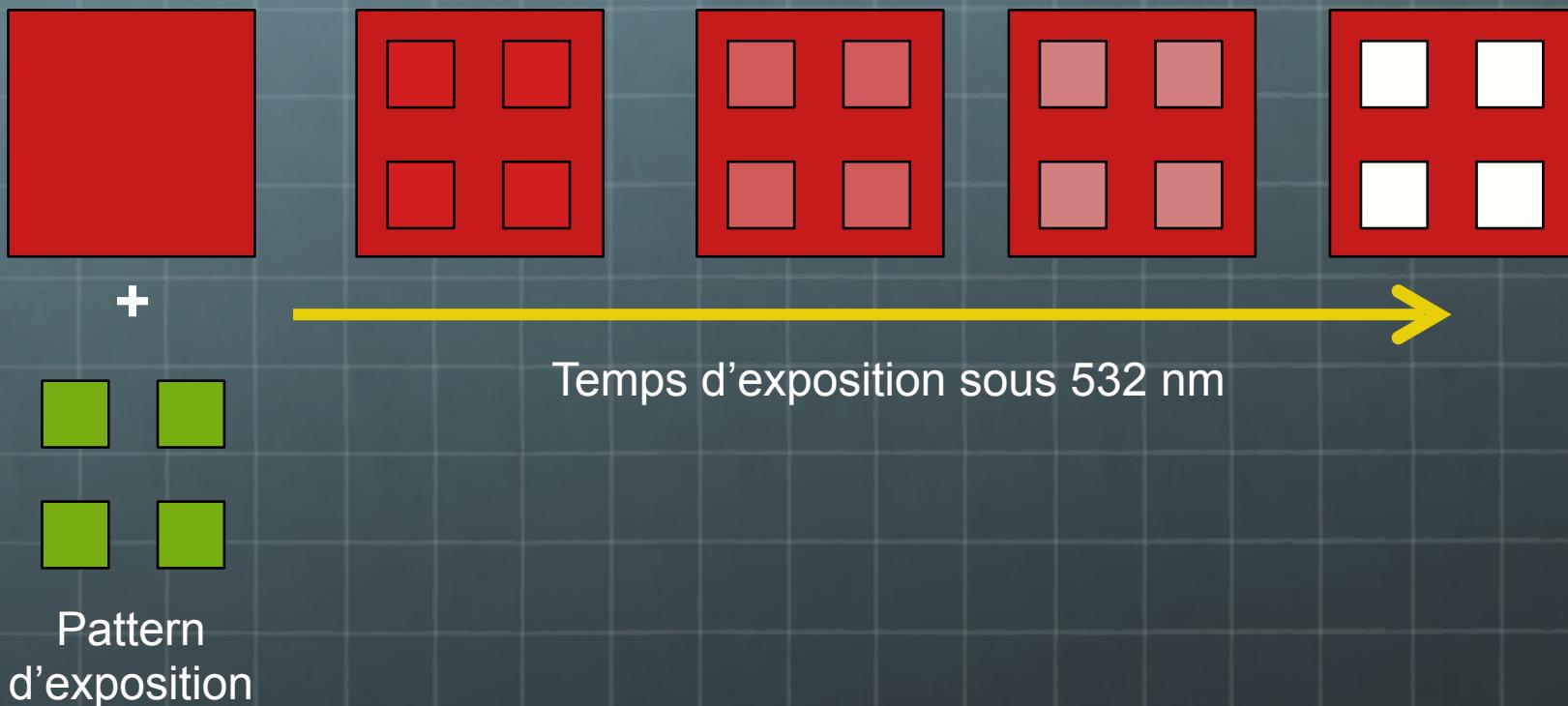
Le DR1 est relié à une macromolécule de PMMA. Le DR1 tracte le PMMA hors de la zone de lumière.



Nano-moteur moléculaire



Statistiquement, le PMMA disparaît des zones éclairées



Nano-moteur moléculaire



Imagerie du champ proche



Le PMMA fuit le champ proche

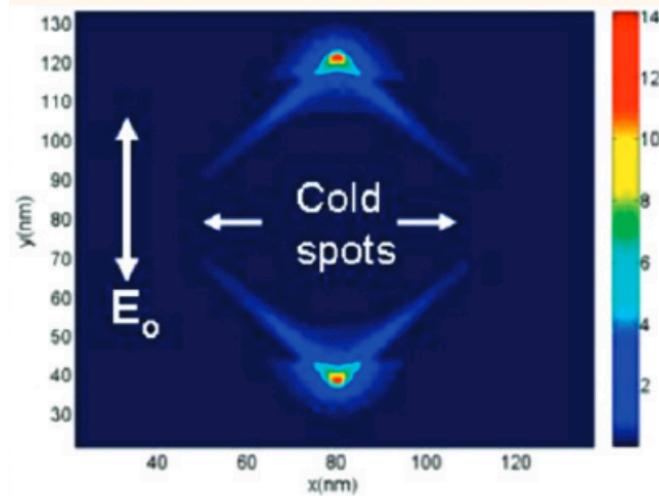
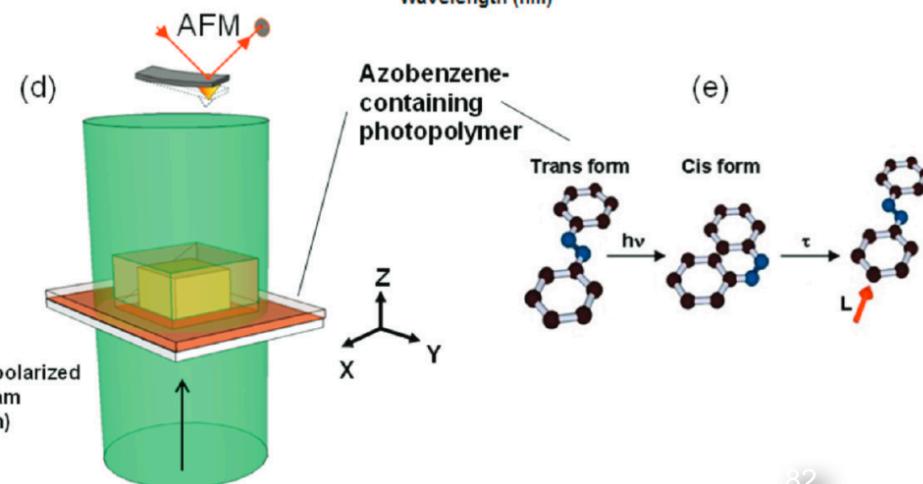
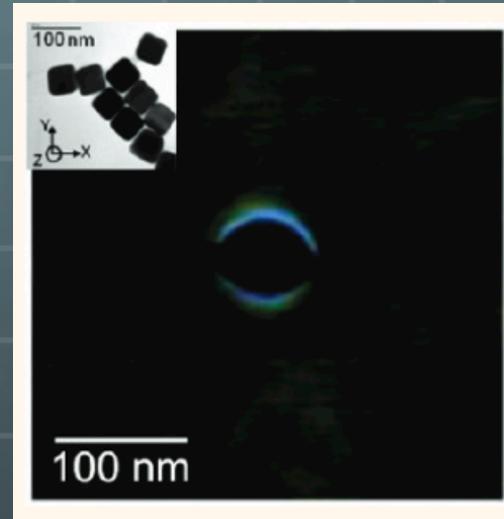
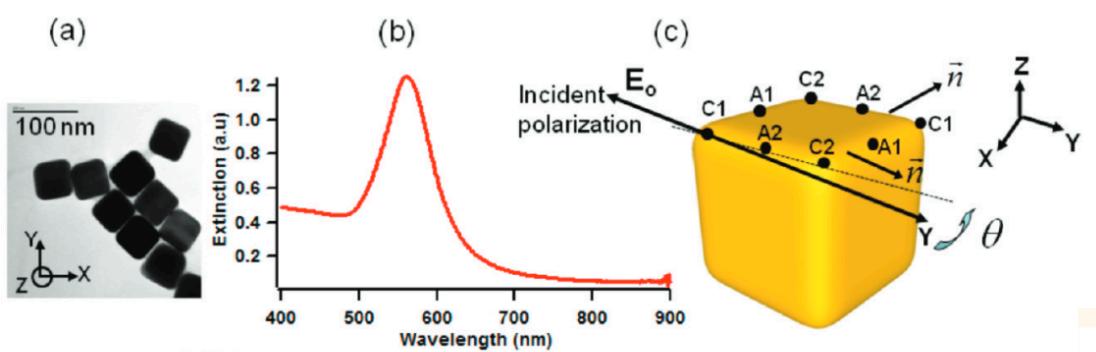


Photo-polymères



Photo-polymérisation 3D

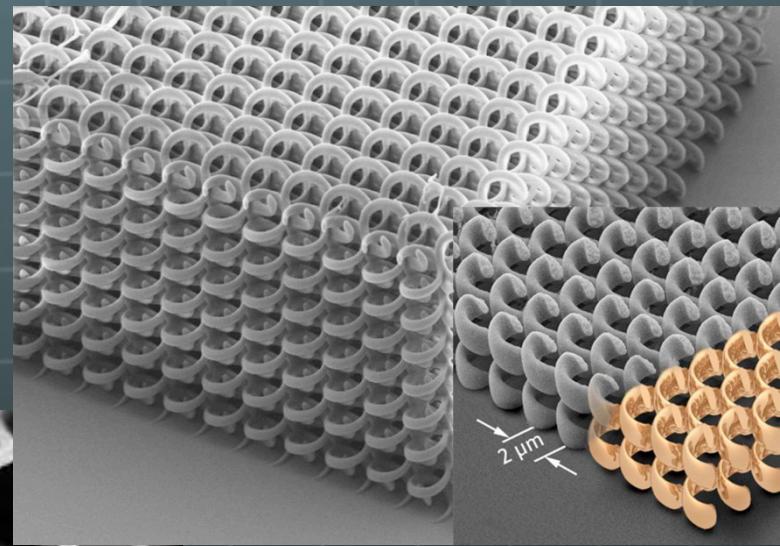
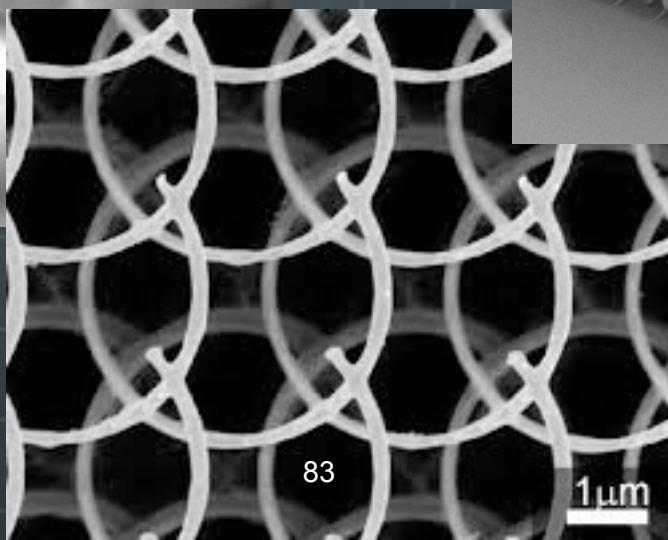


Photo-polymères



Photo-polymérisation 3D



Polymérisation à 1 ou 2 photons



Laser impulsionnel femtoseconde

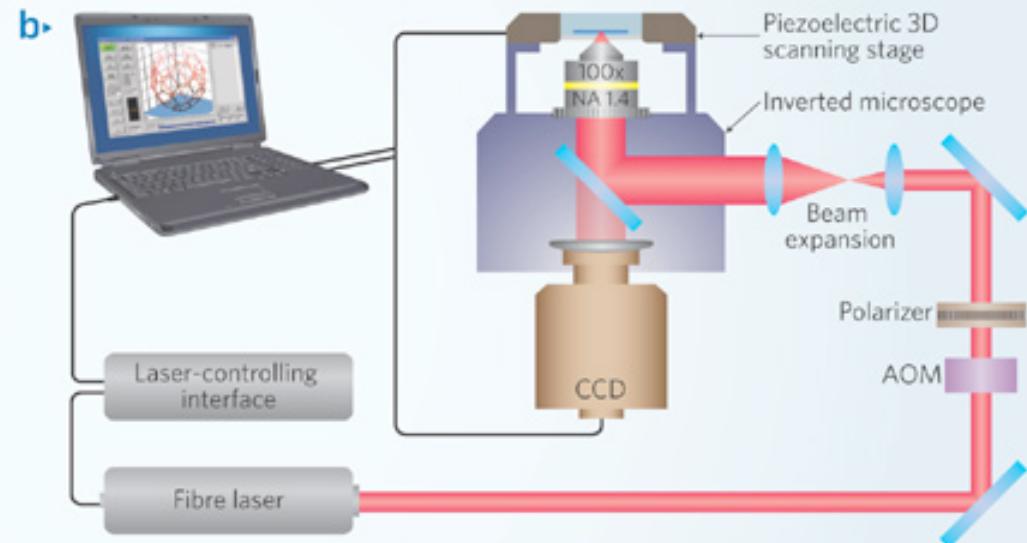
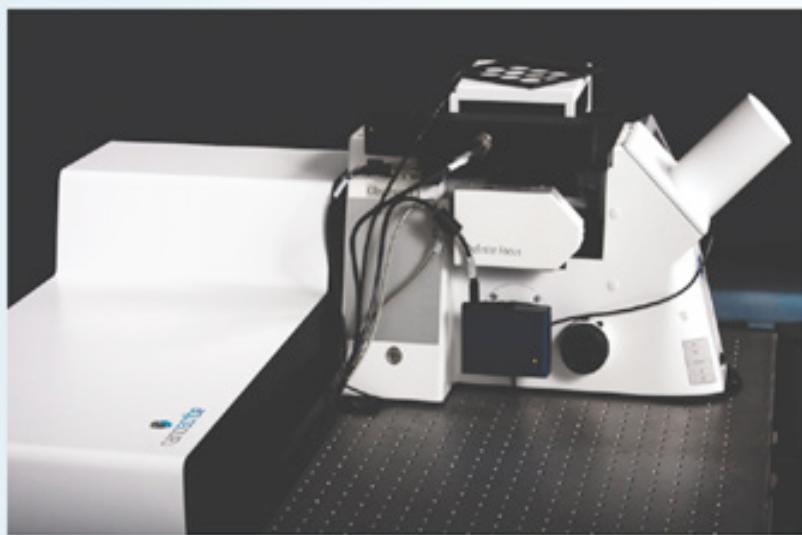


Photo-polymères



Photo-polymérisation 3D



Boites quantique (Qdots) intégrés dans le polymère

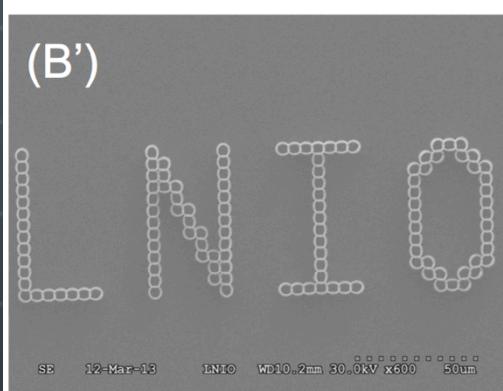
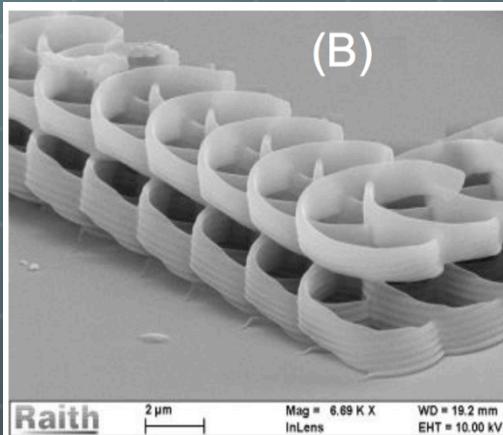


Photo-polymères



Bitoniaux en extrémité de fibre optique

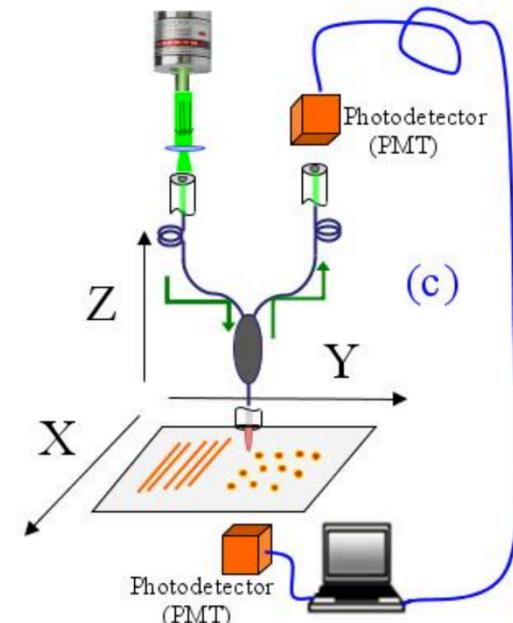
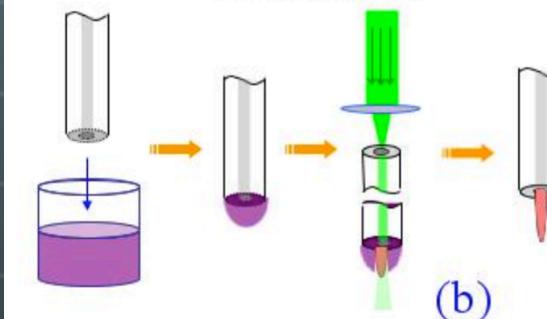
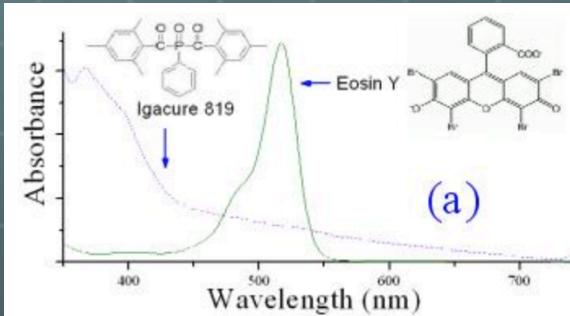
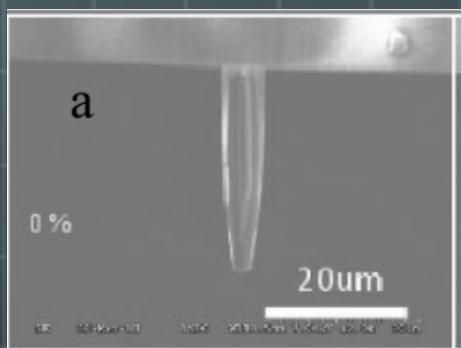
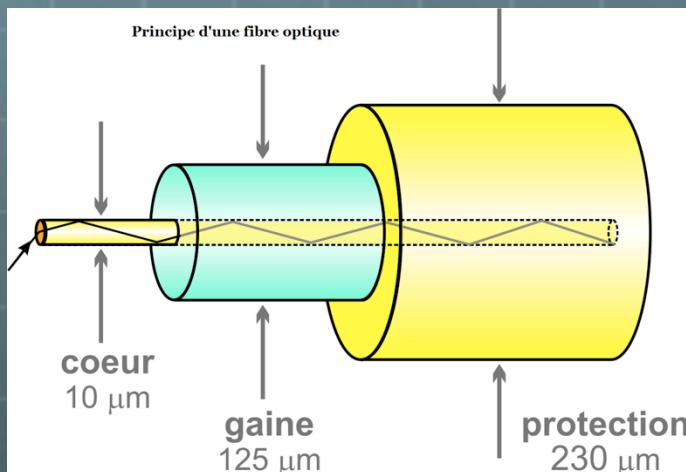


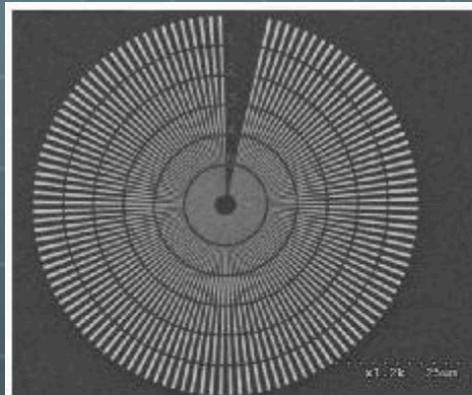
Photo-polymères



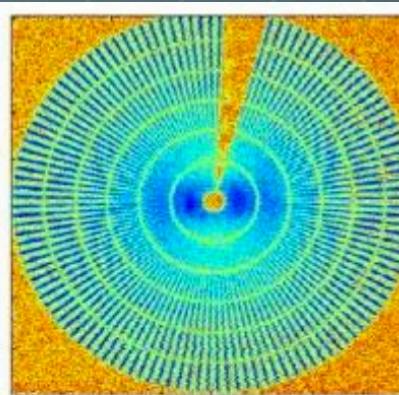
Bitoniaux en extrémité de fibre optique

Imagerie optique haute résolution (100nm)

SEM

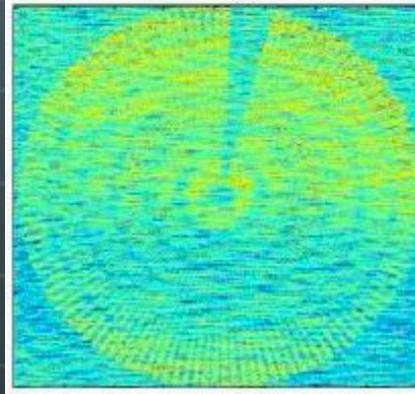


(a)

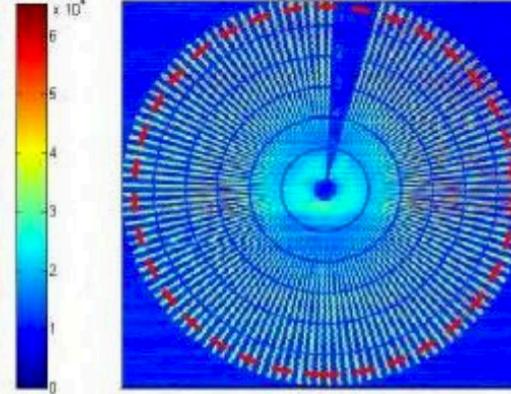


(b)

Réflexion à
300nm



(c)



(d)

87

Transmission à
 $2\mu m$

Réflexion à
 $2\mu m$

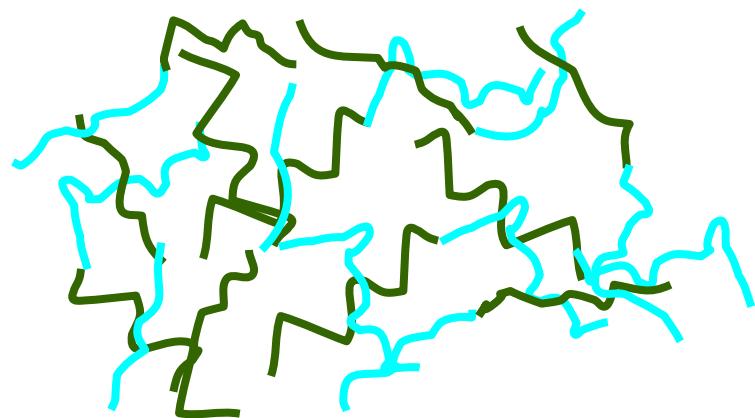
Copolymères blocs

Copolymères blocs

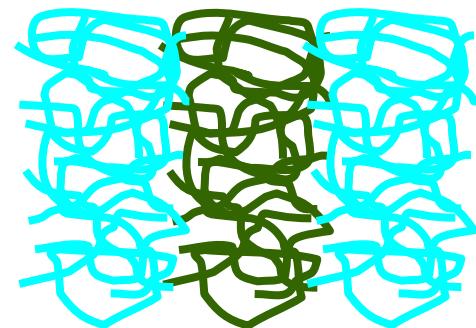


PS-PMMA

Si l'on considère un ensemble de chaînes:



*Domaines de taille
nanométrique*



→ *Nanomatériaux*

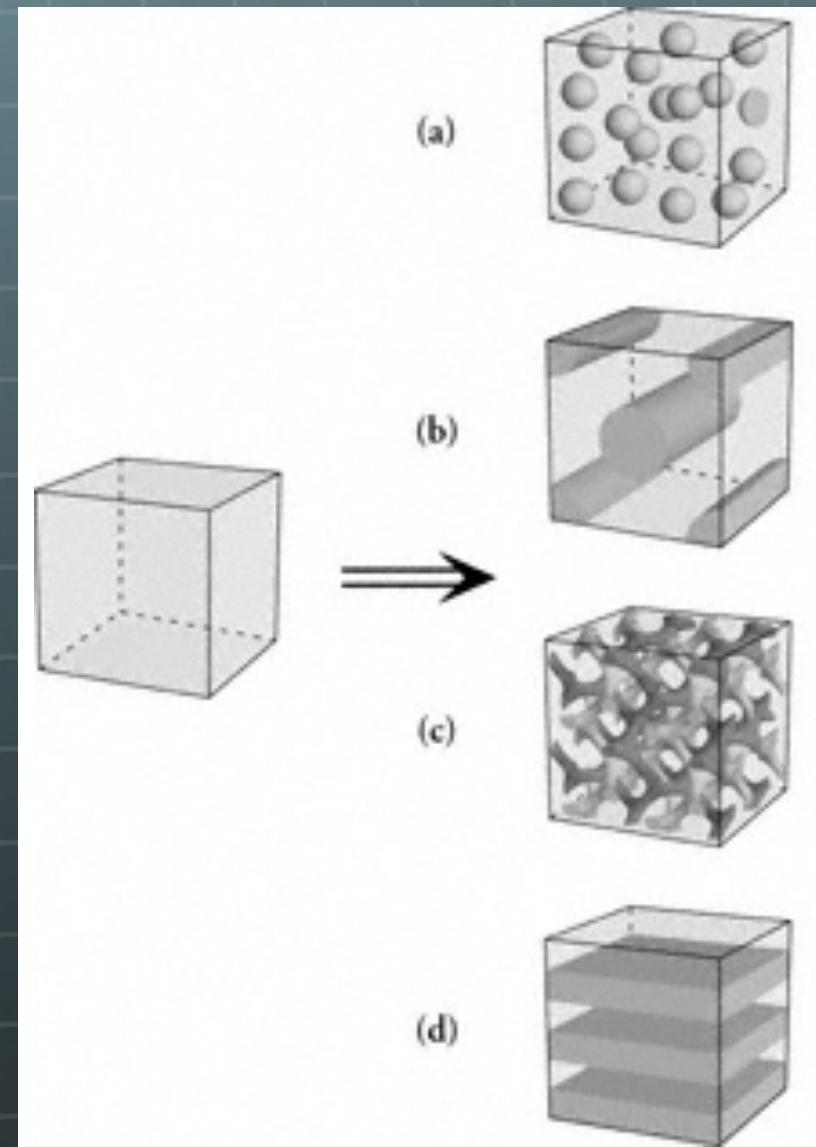
Copolymères blocs



PS-PMMA



Les deux blocs sont non miscibles.



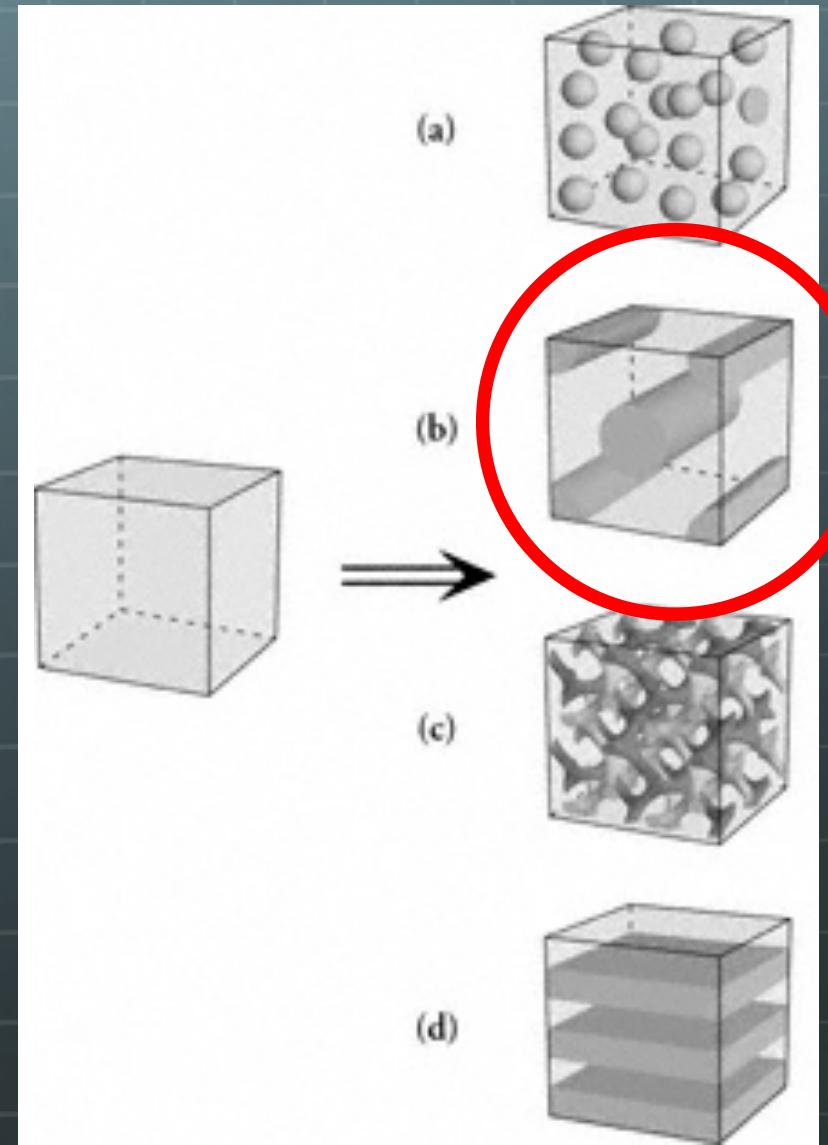
Copolymères blocs



PS-PMMA



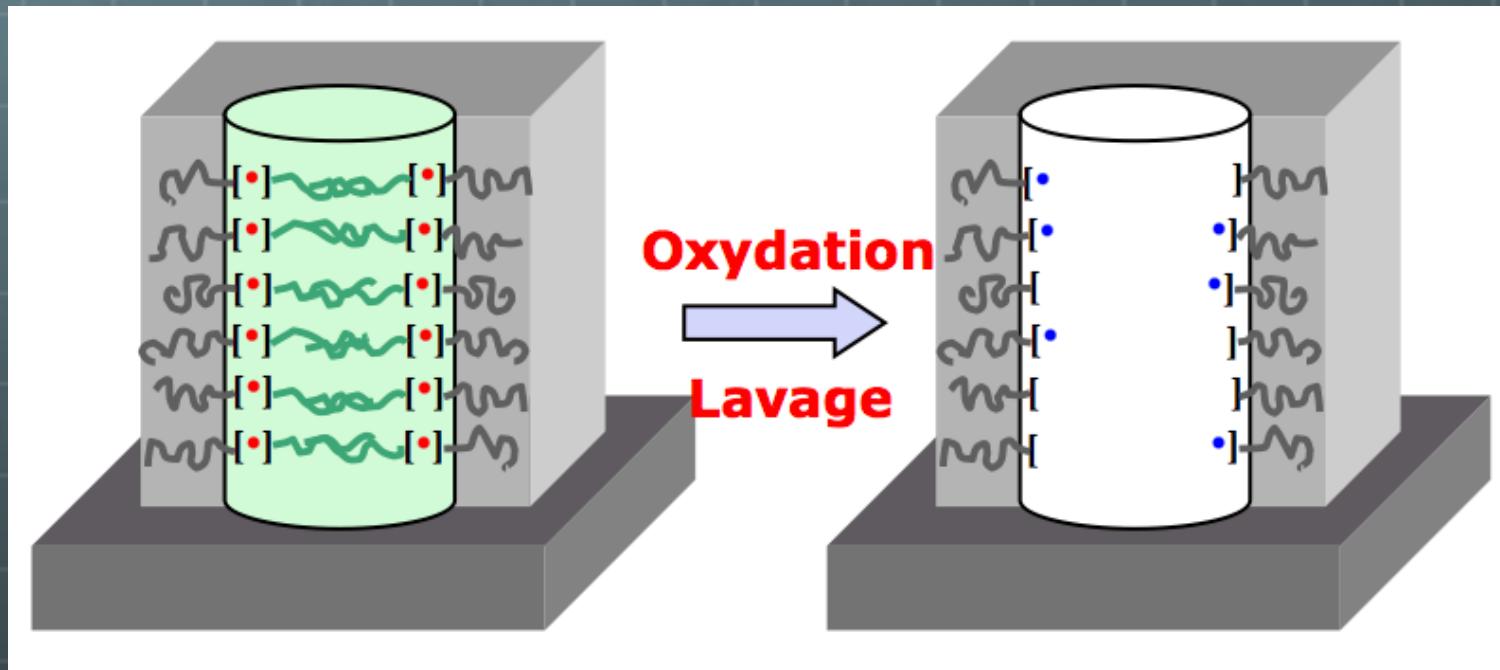
Les deux blocs sont non miscibles.



Copolymères blocs



Création de domaines : création de trous

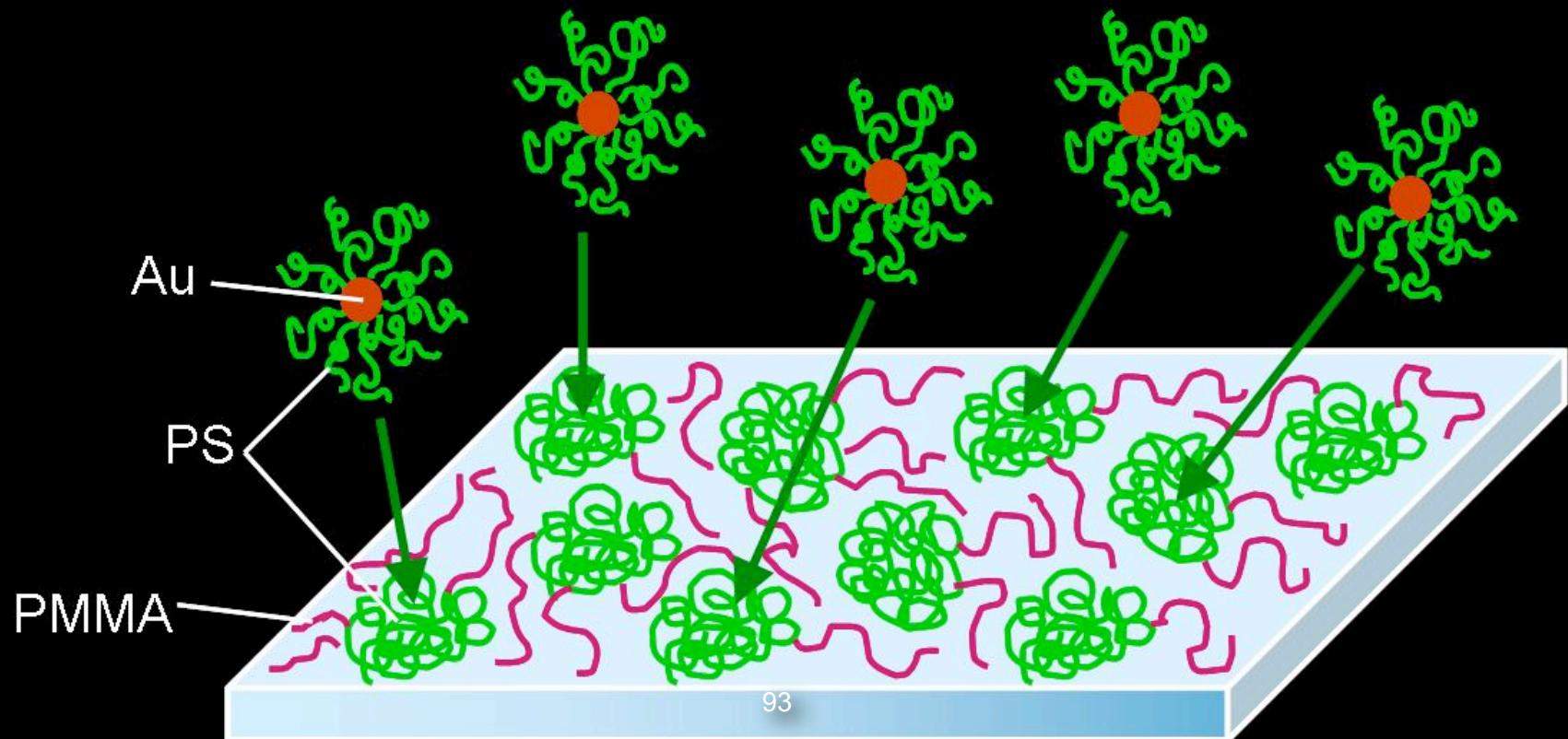


Copolymères blocs



Création de domaines : assemblage de NP

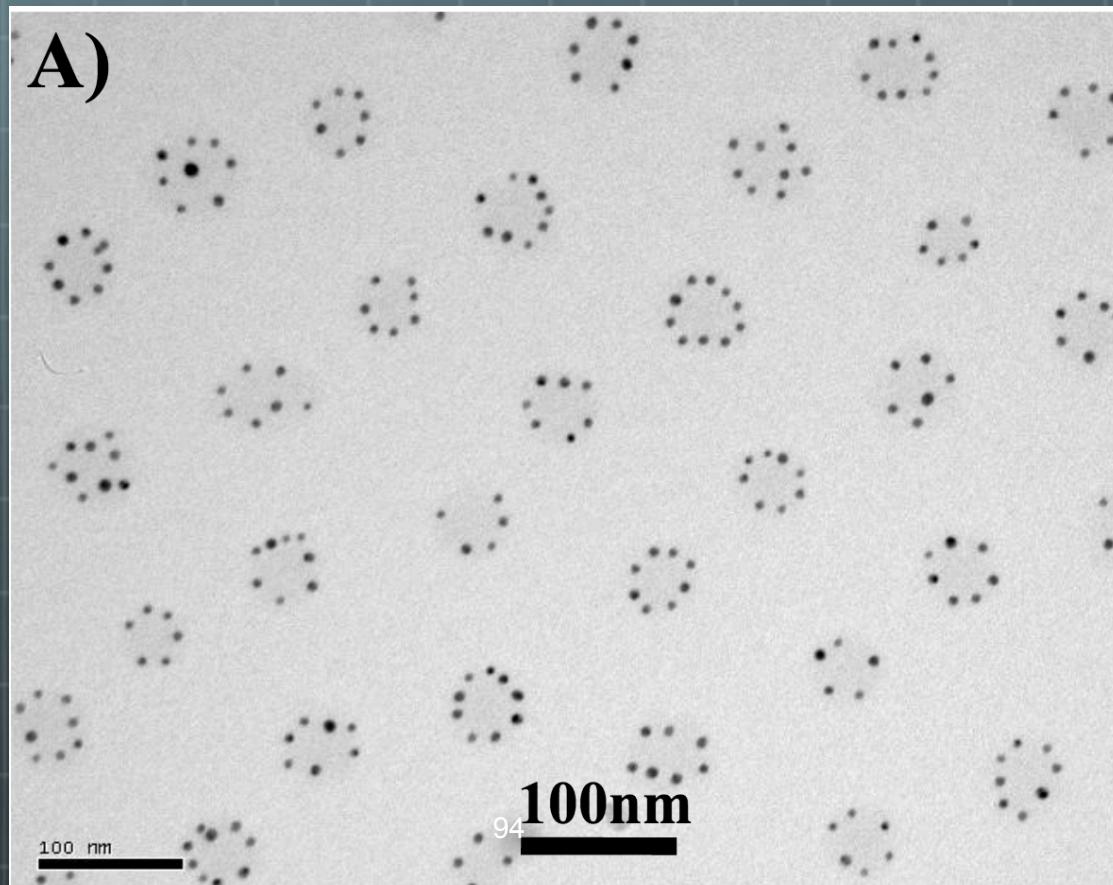
adsorption sélective des nanoparticules d'or enrobées



Copolymères blocs



Création de domaines : assemblage de NP



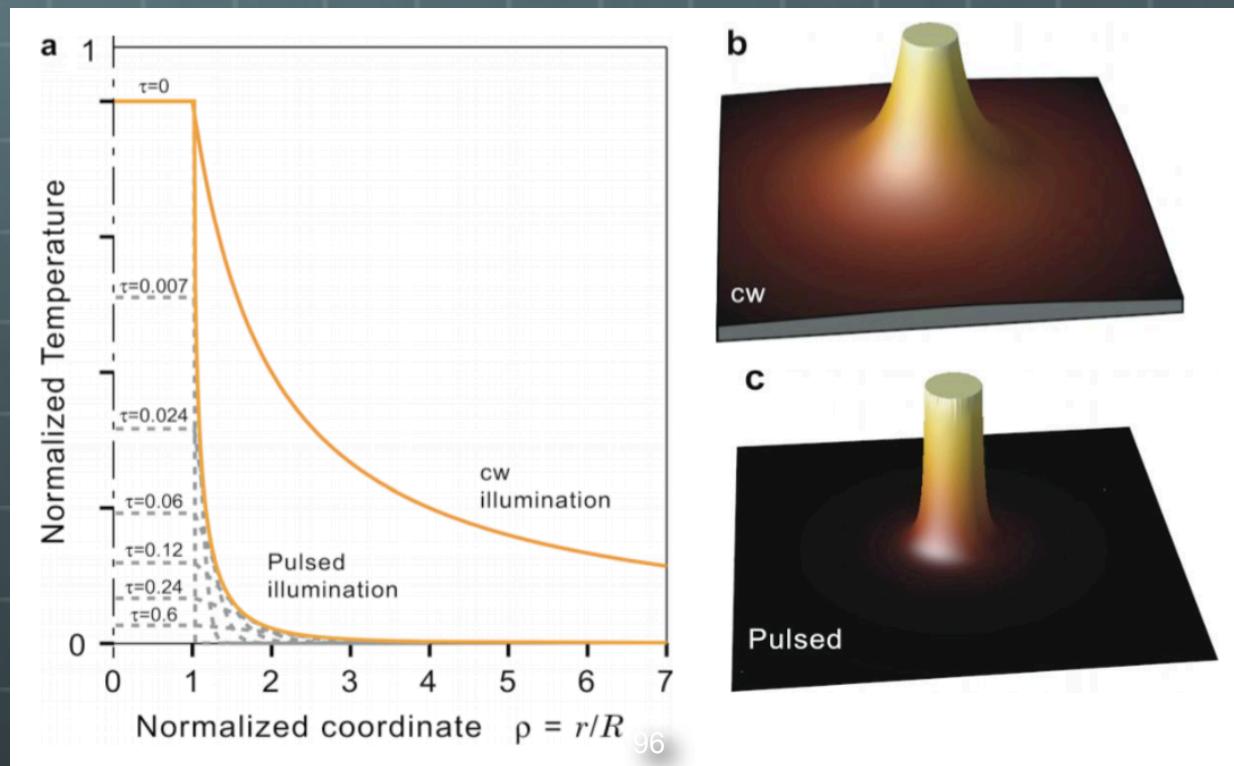
Thermo-polymères

Thermo-polymères



Objectifs :

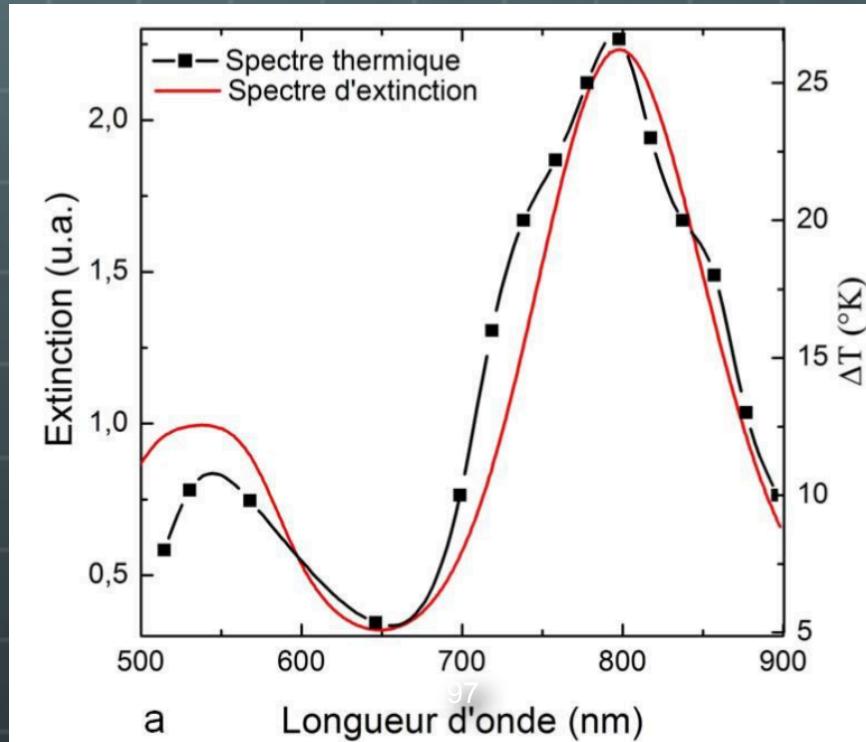
- Sonder la température dans le champ proche des NP
- Cartographier les profils de températures



Thermo-polymères



La température d'une solution de NP d'or dans l'eau sous excitation lumineuse à longueur variable, dépend de l'absorbance/diffusion des NP.



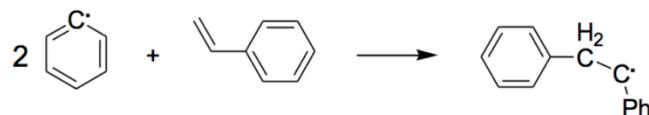
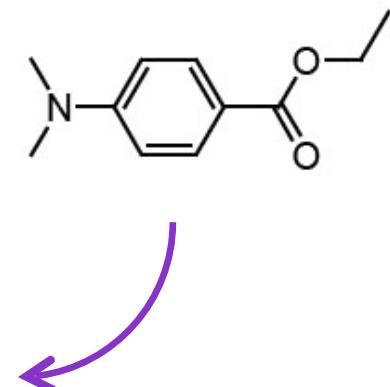
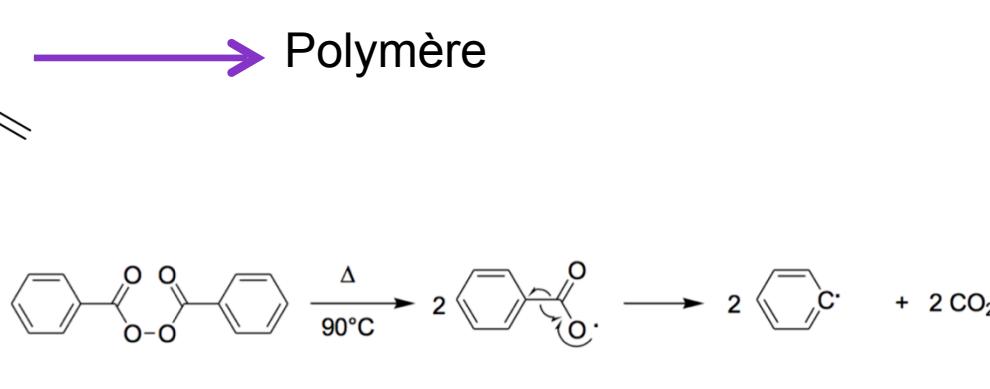
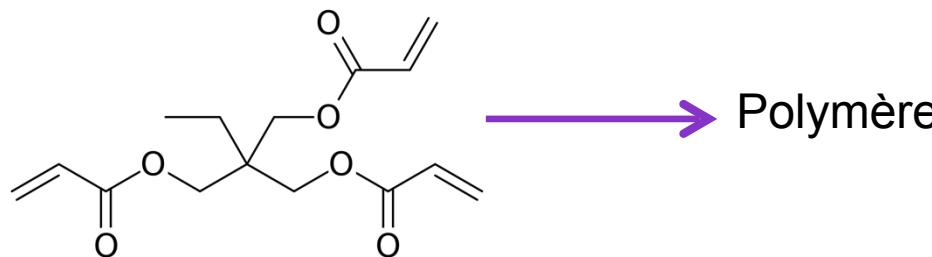
Thermo-polymères



Approche : thermo-polymère à température seuil (T_s) ajustable.



Mélange monomère (TMPTA) + amorceur (peroxyde de benzoyle ($T_s=90^\circ\text{C}$) + amine EDB (diminué T_s).

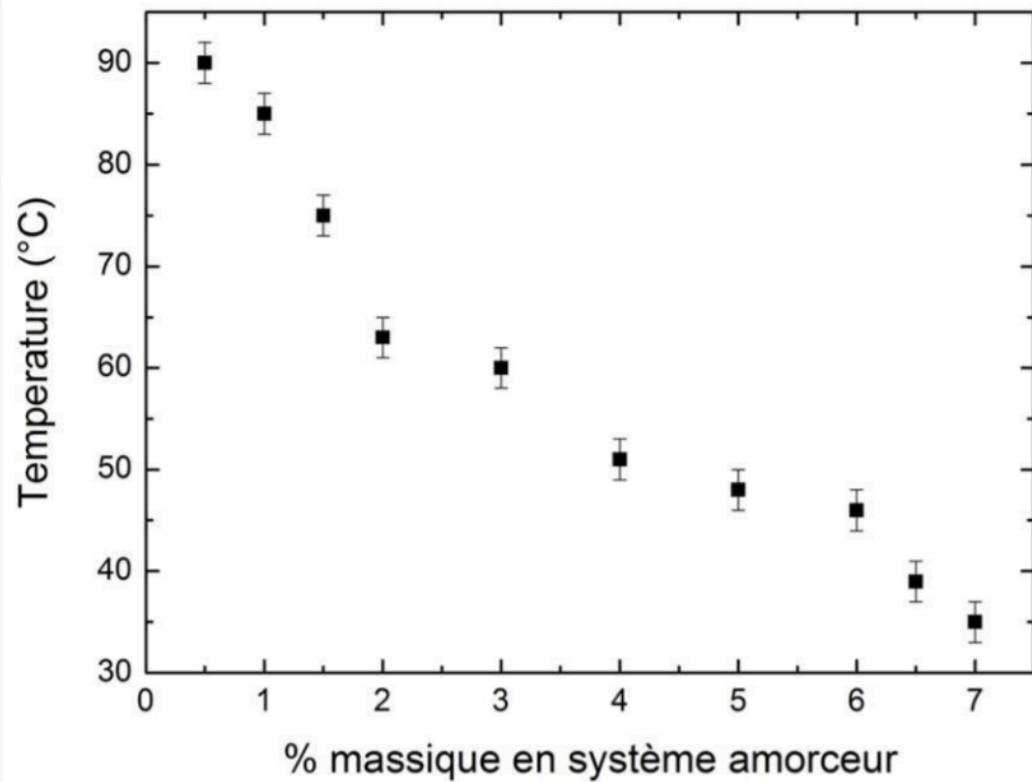


Thermo-polymères



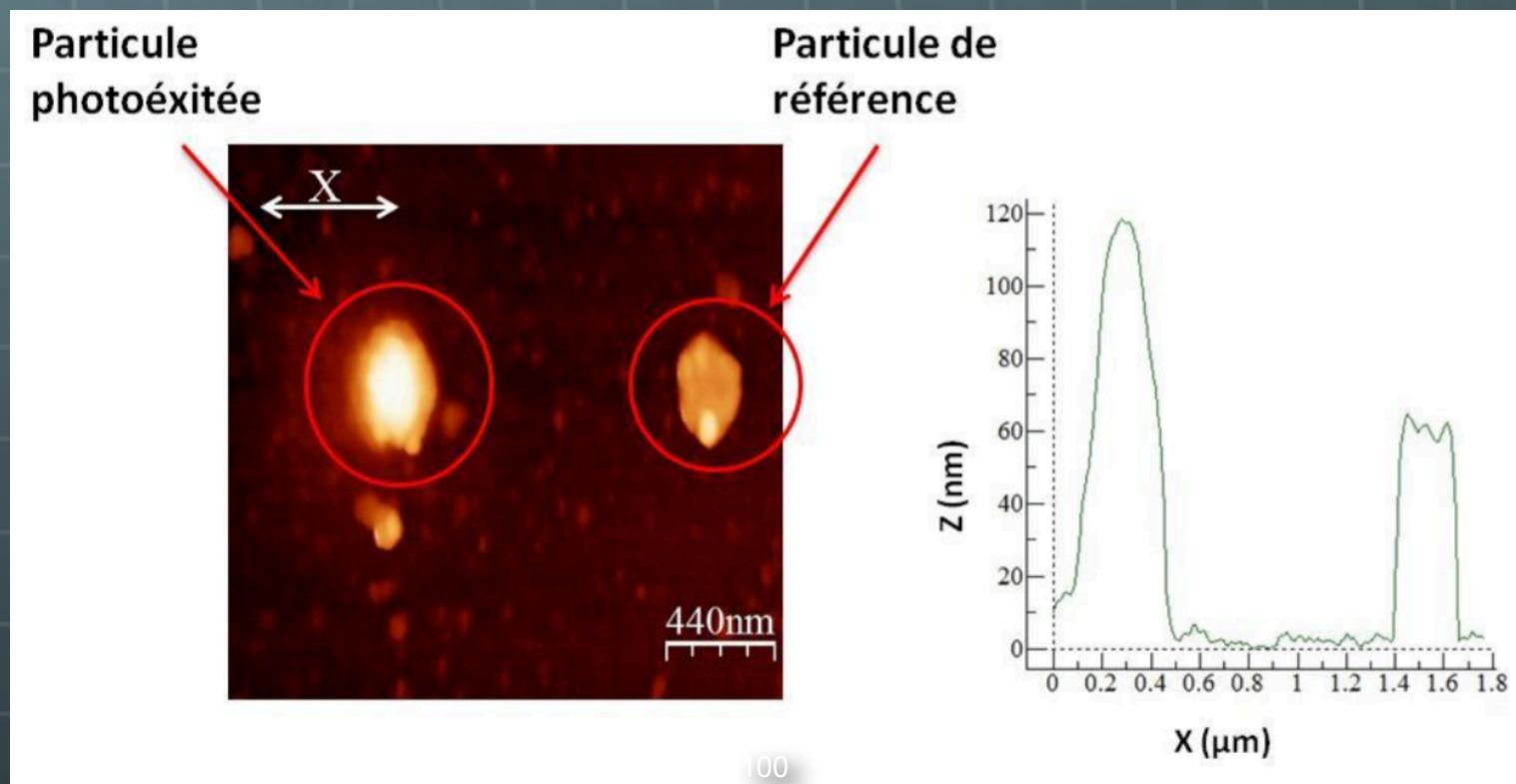
T_s est ajustable en fonction de la quantité d'amine (inférieur 5%) et peroxyde (supérieur 5% amine)

% massique du PB et EDB (système amorceur)	Température ($\pm 2^{\circ}\text{C}$)
2% PB + 5% EDB	35
1.5% PB + 5% EDB	39
1% PB + 5% EDB	46
1% PB + 4% EDB	48
1% PB + 3% EDB	51
1% PB + 2% EDB	60
1% PB + 1% EDB	63
1% PB + 0.5% EDB	75
1% PB	85
0.5% PB	90



Thermo-polymères

- Polymérisation sur et autour des NP. Cartographie de la température. Augmentation T° au dessus des NP.
- Résolution 0.1K



Polymère en tant que matrice

Polymères matrice



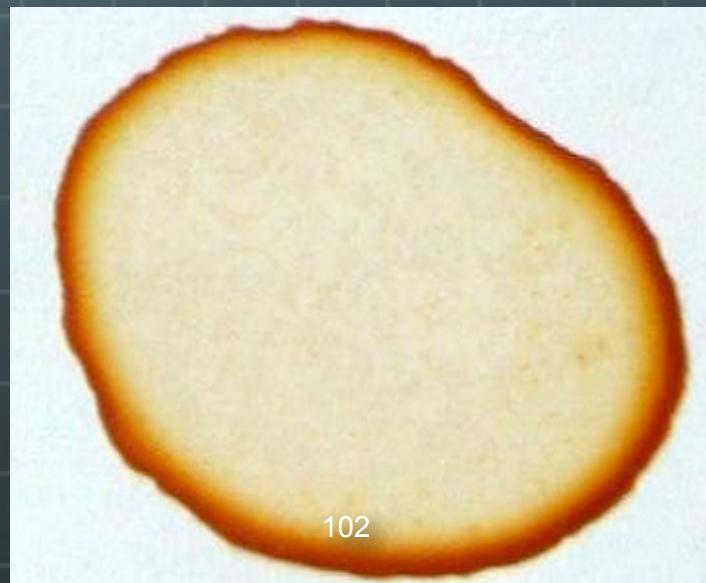
Les polymères peuvent aussi servir uniquement de matrice inerte : PMMA



Objectif : déposer uniformément des objets sur une surface.



En dépôt direct : tache de café

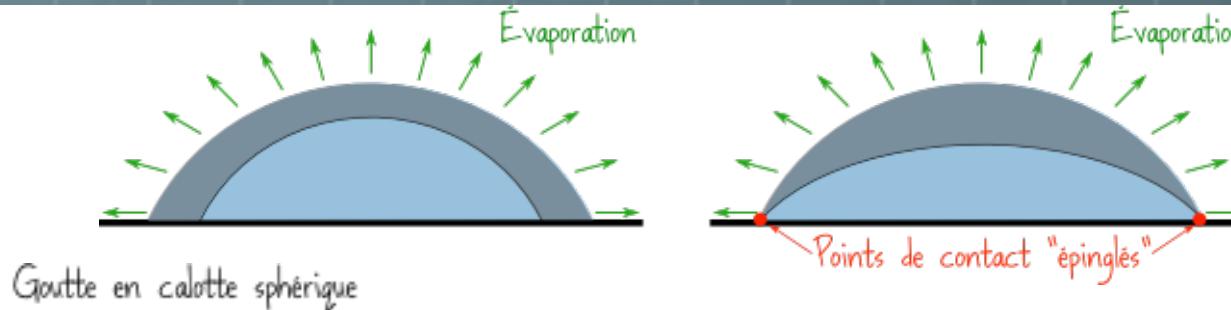


Polymères matrice

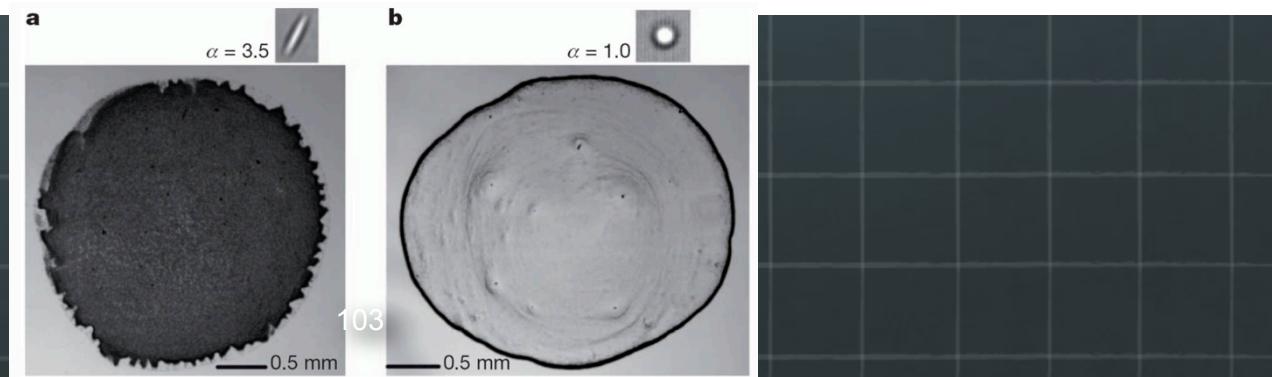
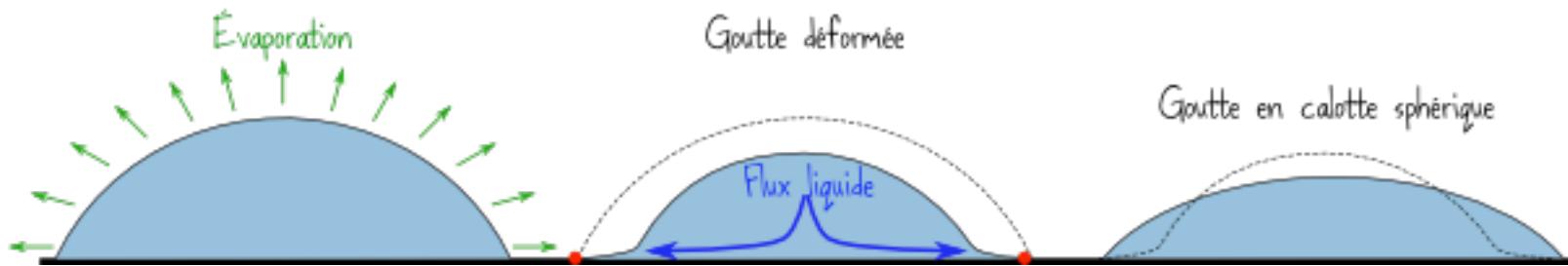


En dépôt direct : tache de café

Idéal



Réel

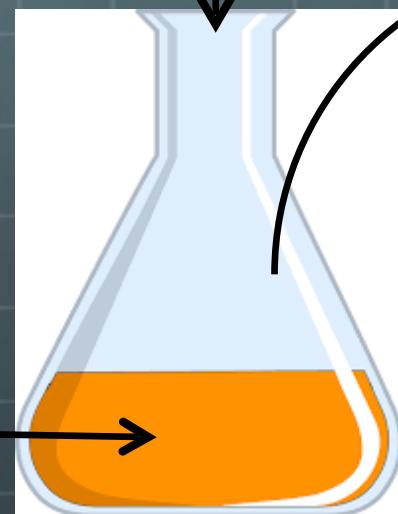


Polymères matrice



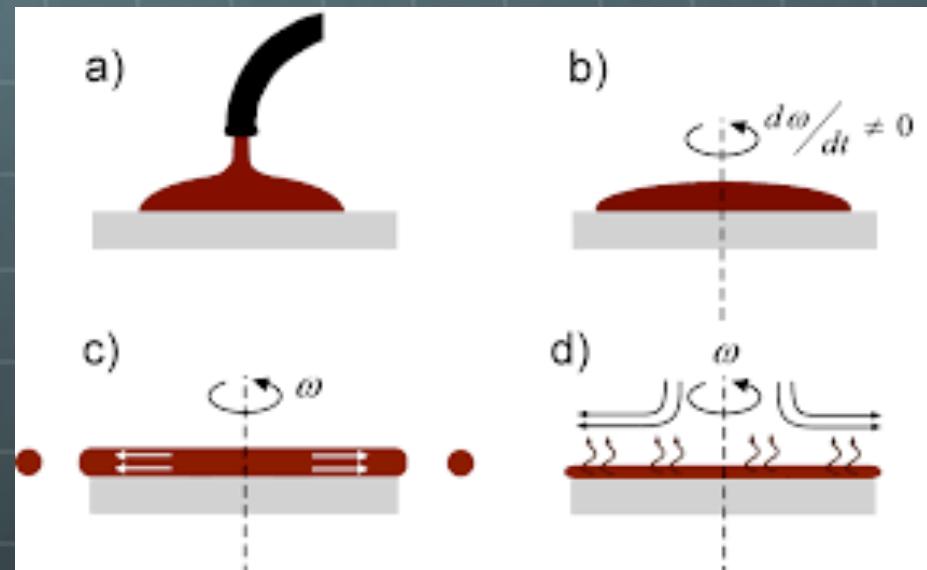
Impossible en dépôt direct. Utilisation d'une matrice

Objets à disperser



PMMA +
Toluène

Spin coating : dépôt à la tournette

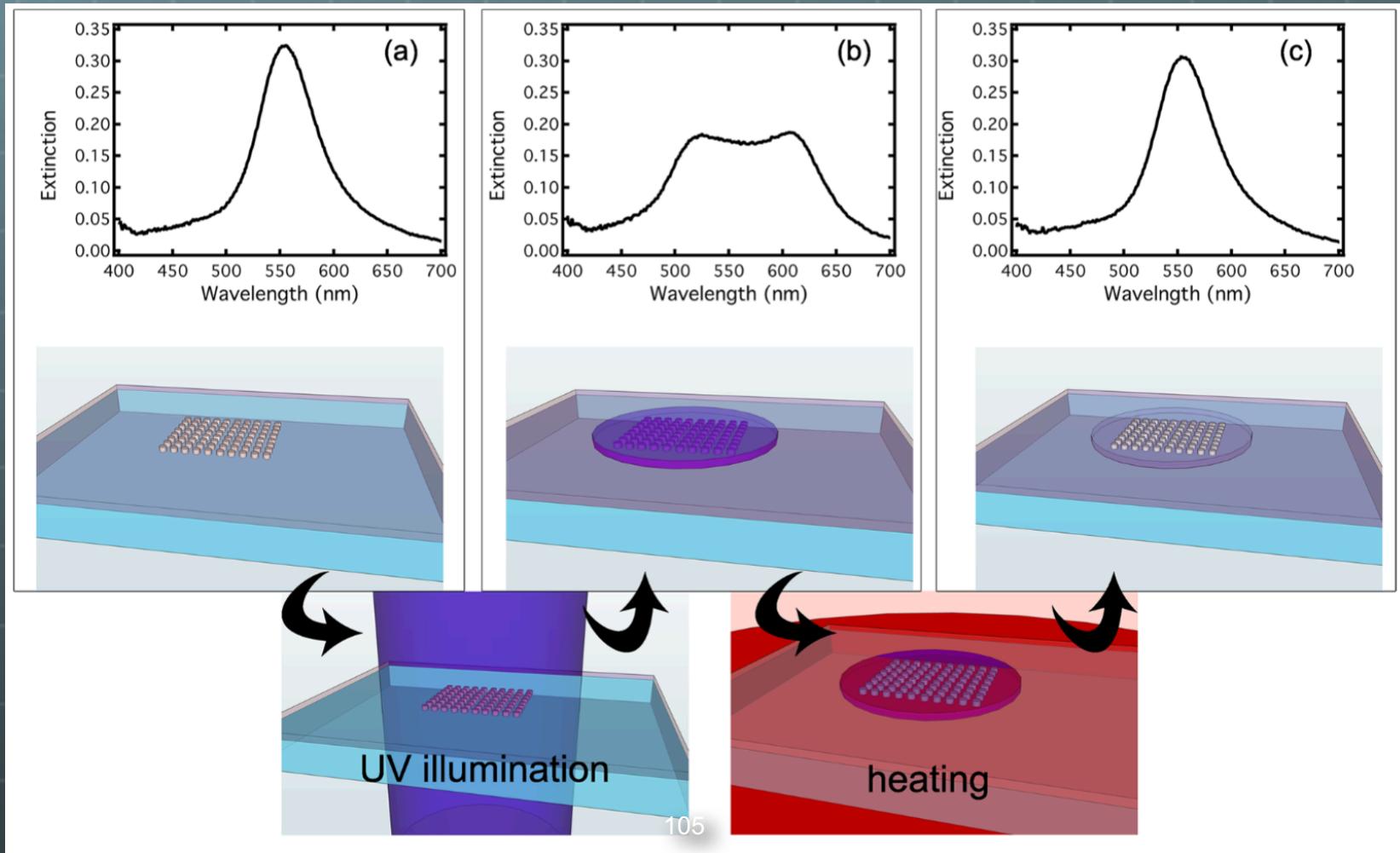


→ Dépôt homogène

Polymères matrice



Dépôt photochromes sur une surface de NP



Polymères matrice



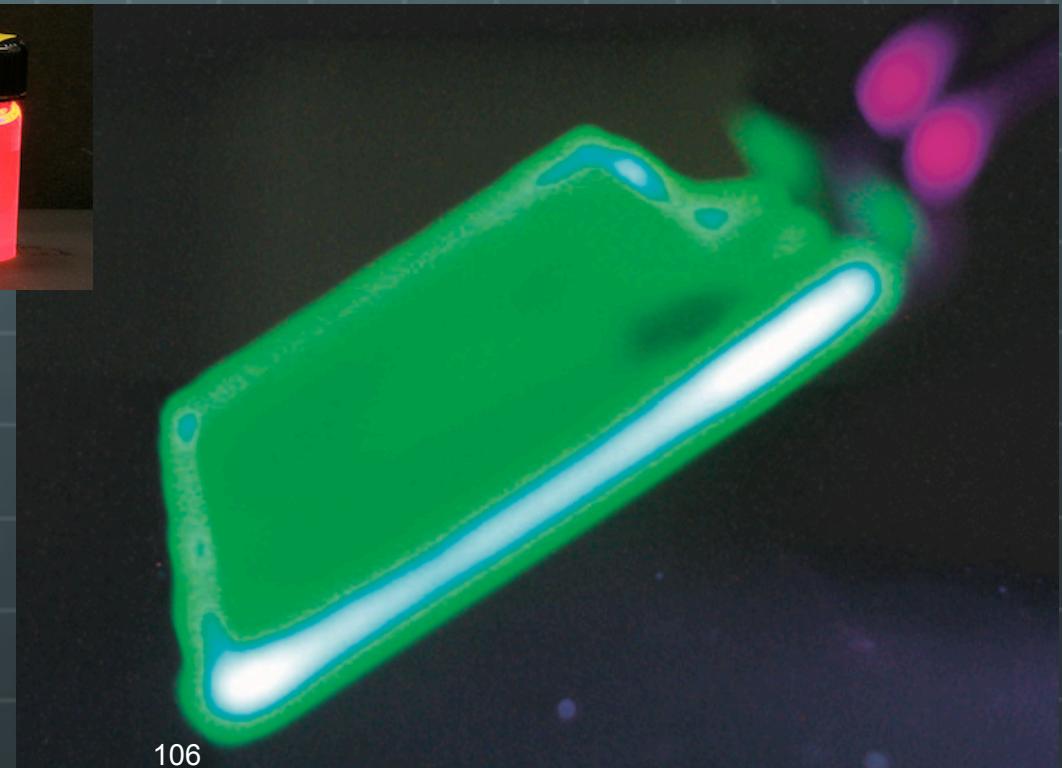
Dépôt Qdots dans PMMA



Luminescence homogène



Evite l'agrégation de Qdots

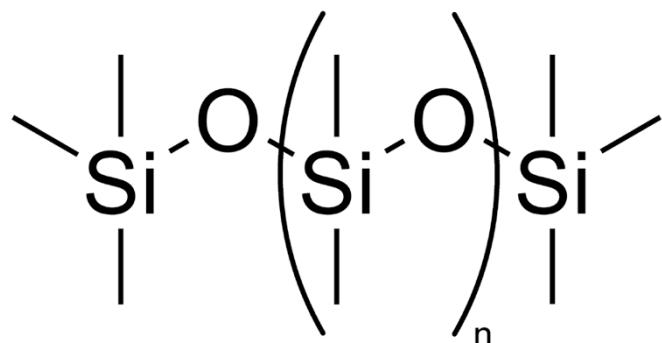
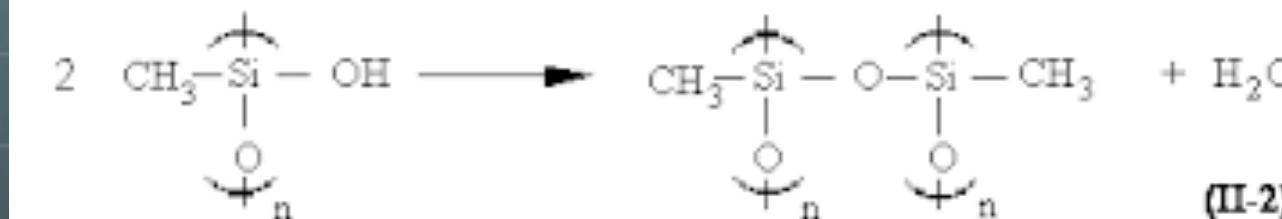
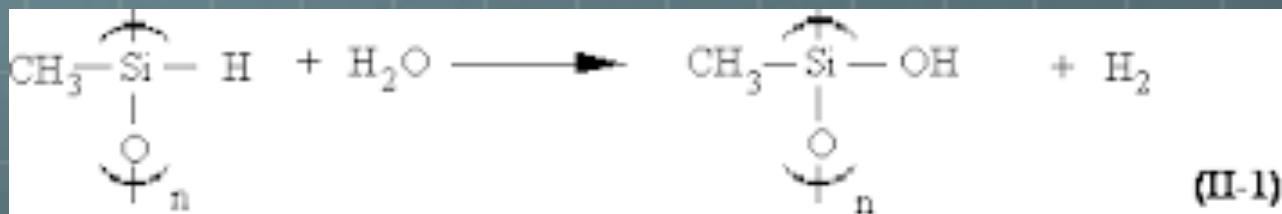


Polydimethylsiloxane

Polydimethylsiloxane



Aussi appelé PDMS, il s'agit d'un élastomère silicone

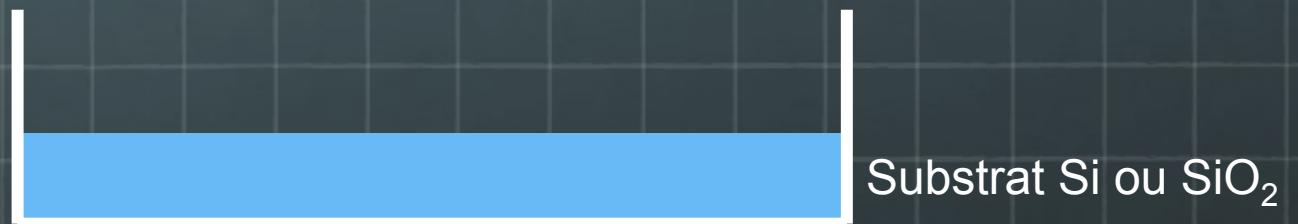


Liquide puis se solidifie après ajout du réticulant

Polydimethylsiloxane



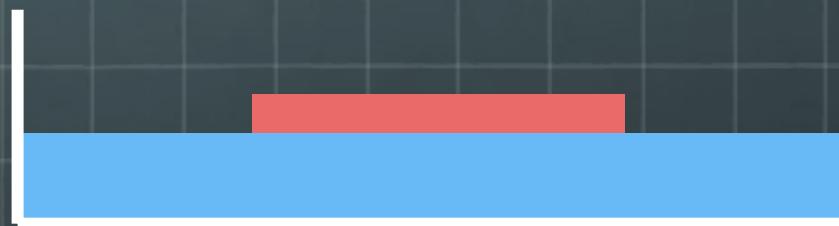
Moulage du PDMS pour cuves microfluidiques



Polydimethylsiloxane



Moulage du PDMS pour cuves microfluidiques



Photopolymérisation
d'une résine négative
Epaisseur 10 à
100µm

Polydimethylsiloxane



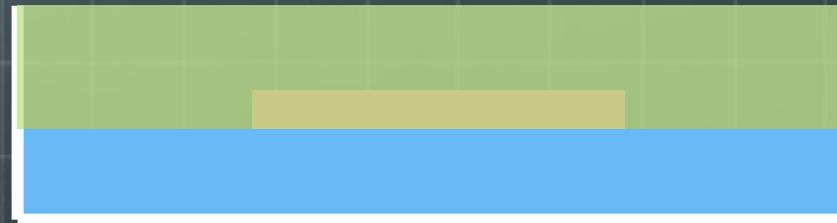
Moulage du PDMS pour cuves microfluidiques



Polydimethylsiloxane



Moulage du PDMS pour cuves microfluidiques



Polymérisation



Polydimethylsiloxane



Moulage du PDMS pour cuves microfluidiques



Démoulage du PDMS

Polydimethylsiloxane



Moulage du PDMS pour cuves microfluidiques

Activation plasma O₂



Polydimethylsiloxane



Moulage du PDMS pour cuves microfluidiques

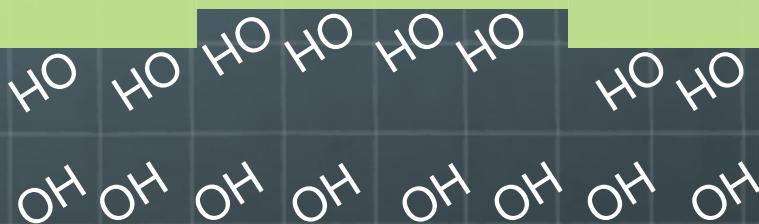
Activation plasma O_2



Polydimethylsiloxane



Moulage du PDMS pour cuves microfluidiques

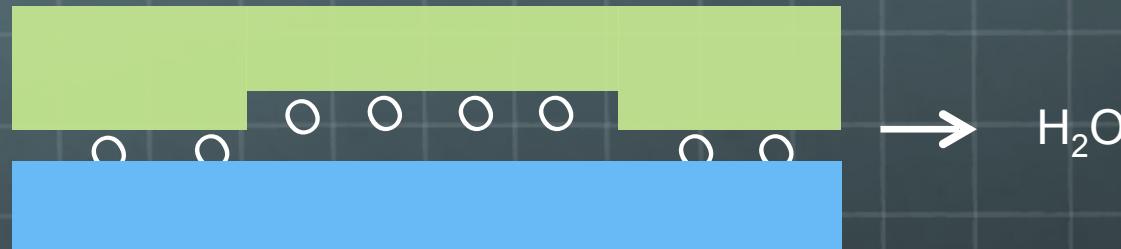


Assemblage et
condensation

Polydimethylsiloxane



Moulage du PDMS pour cuves microfluidiques

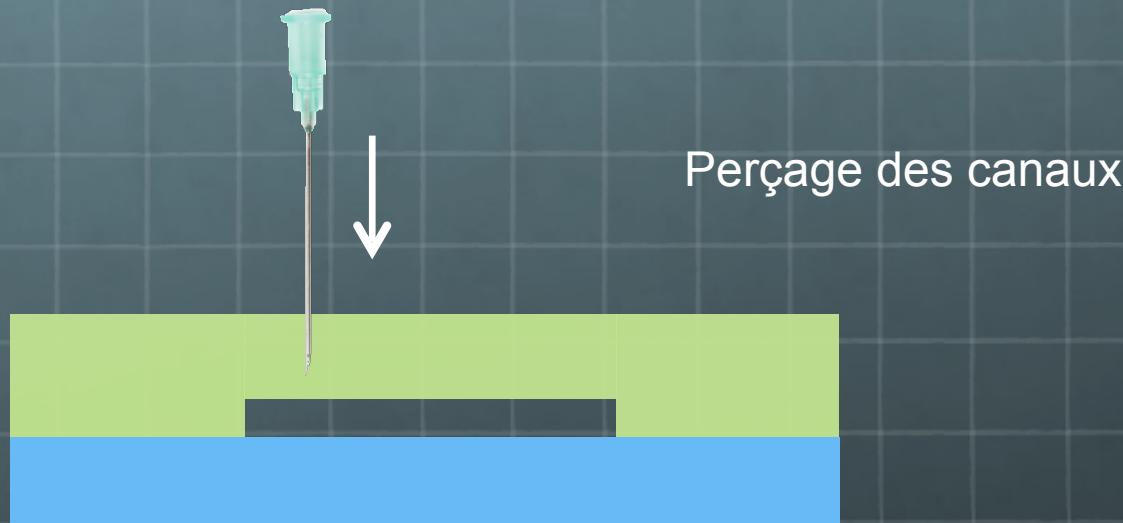


Création de liaisons covalentes suite à la condensation

Polydimethylsiloxane



Moulage du PDMS pour cuves microfluidiques

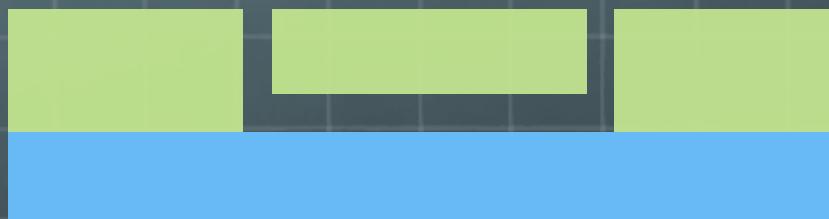


Polydimethylsiloxane



Moulage du PDMS pour cuves microfluidiques

Perçage des canaux



Polydimethylsiloxane



Moulage du PDMS pour cuves microfluidiques

Mise en place des canaux



Polydimethylsiloxane



Moulage du PDMS pour cuves microfluidiques

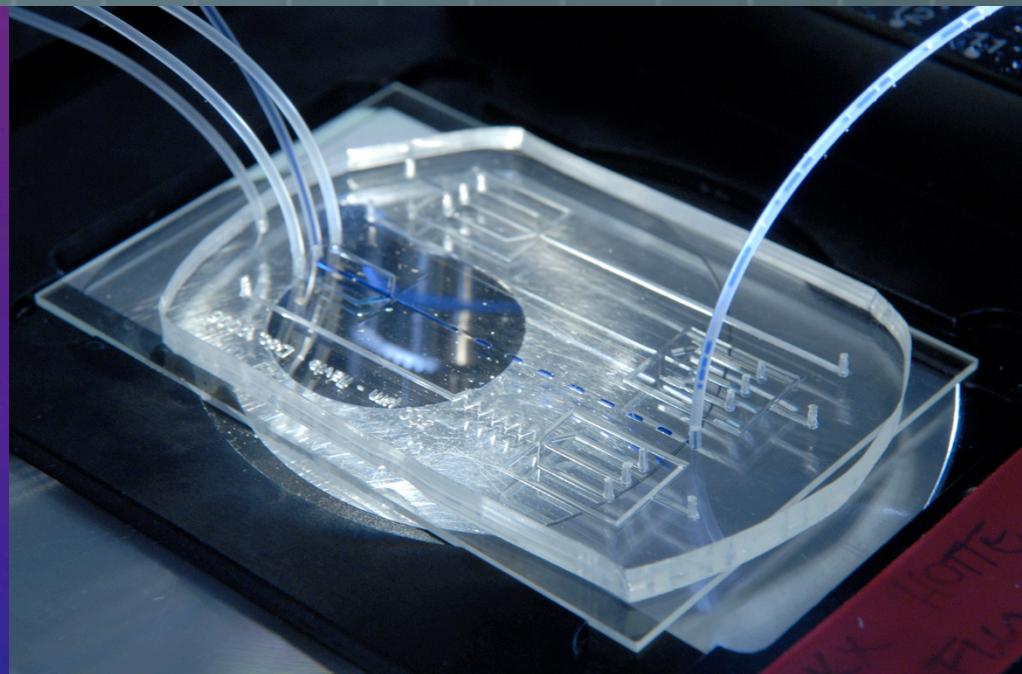
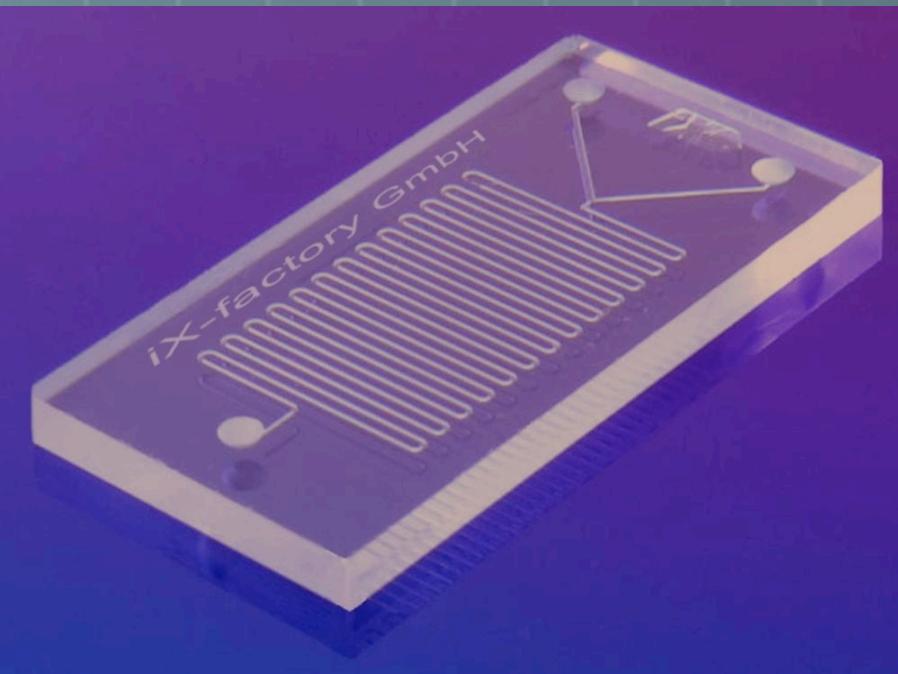
Passage du liquide dans le
canal



Polydimethylsiloxane



Exemples de cuves microfluidiques



Polydimethylsiloxane



Applications :



Flux lamellaires



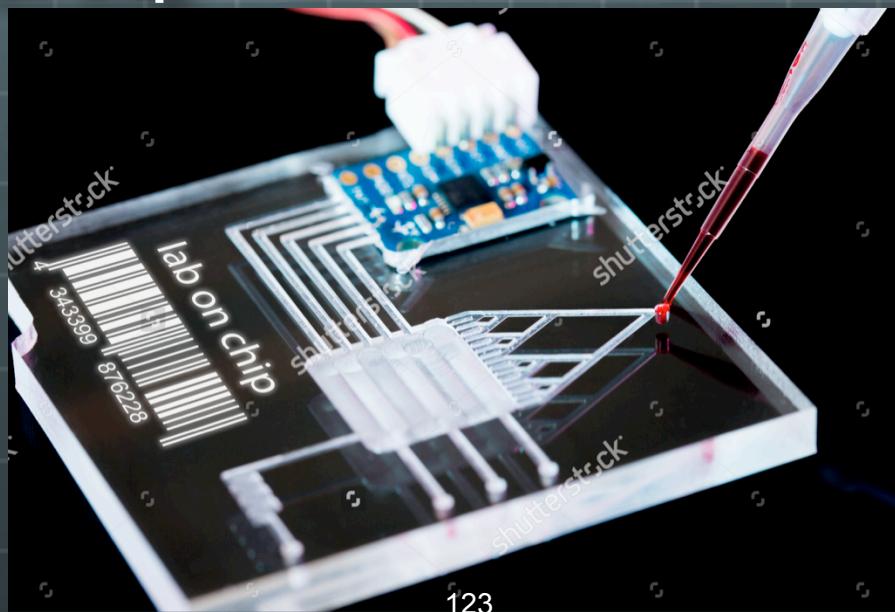
Migration cellulaire



Réactions chimiques contrôlées en micro-volumes



Lab-on-chip



Conclusion

- Liste non exhaustive, un petit échantillon de ce qui se fait à l'UTT (L2n).
- Enormément d'autres applications dans les autres laboratoires.
- On pourrait encore parler
 - des polyélectrolites,
 - de l'utilisation des polymères en surfactant de synthèse colloïdale
 - des polymères comme agent de réduction chimique
 - de la modification des tensions de surface des polymères ou grâce à des polymères
 - ...