



Soutenance de thèse

Procédé d'ancrage induit par des sels de diazonium : mécanisme et application(s)Alice Mesnage
IRAMIS/SPCSI/LCSIle 26 Septembre 2011 à 14h00
Amphi Becquerel, Ecole Polytechnique**Résumé**

Au cours de ce travail, trois procédés de fonctionnalisation de surface à partir de sels de diazonium ont été étudiés, à savoir : un procédé spontané, un procédé activé chimiquement et le procédé appelé *Graftfast*TM (activation chimique en présence de monomères vinyliques). Ces procédés, dits de chimie verte, fonctionnent à température ambiante, pression atmosphérique, en milieu aqueux et sans apport extérieur d'énergie. Ils conduisent à la formation de films organiques (notamment de polymères dans le cas du procédé *Graftfast*TM) stables, greffés de manière covalente et d'épaisseur contrôlée (procédés activés chimiquement). Contrairement aux méthodes d'électrogreffage de sels de diazonium, ces procédés peuvent s'appliquer à tout type de substrats allant des isolants aux conducteurs en passant par les nanomatériaux. Le substrat ainsi modifié peut présenter de nouvelles propriétés (par exemple d'hydrophilie, de protection contre la corrosion, ...) ce qui est d'un intérêt majeur dans certaines problématiques industrielles.

L'objectif majeur de ce travail a été de comprendre les mécanismes réactionnels de ces trois procédés et plus particulièrement du procédé *Graftfast*TM en étudiant la composition chimique des films, leur structure mais aussi la composition des solutions réactionnelles. Comme pour une polymérisation radicalaire en chaîne conventionnelle, le mécanisme réactionnel du procédé *Graftfast*TM (cas le plus complexe) procède en trois étapes : amorçage, propagation, terminaison. La polymérisation est amorcée par les radicaux aryles en solution, issus de la réduction chimique des sels d'aryldiazonium (mécanisme en sphère interne ou en sphère externe selon le réducteur chimique). Parallèlement, les radicaux aryles peuvent se greffer à la surface du substrat et former une sous-couche d'accroche de polyphénylène jouant un rôle essentiel dans la construction des films. La propagation s'achève lorsque les chaînes polymères en croissance réagissent par des réactions de transfert sur les noyaux aromatiques déjà greffés sur le substrat (étape de terminaison). Les films obtenus sont alors de structure mixte : groupements aryles, polymères. Ce procédé a notamment été testé dans le but d'améliorer la dispersion des nano-objets dans l'eau, dans le cadre d'une étude préliminaire sur les crèmes solaires à base de nanoparticules de dioxyde de titane.

Mots-clés : Fonctionnalisation de surface, polymérisation radicalaire, sel de diazonium aromatique, activation redox, films polymères, nanoparticules de dioxyde de titane.

