

Fibres organiques covalentes de longueur micrométrique par polymérisation radicalaire UV-induite sur une surface d'halogénure alcalin

Franck PARA¹, Franck BOCQUET¹, Laurent NONY¹ and Christian LOPPACHER¹
Michel FERON² and Frédéric CHERIOUX²
David Z. GAO³, Filippo Federici CANOVA³ and Matthew B. WATKINS⁴.

¹ Aix-Marseille Université, CNRS, IM2NP UMR 7334, 13397 Marseille, France;

² Institut FEMTO-ST, Univ. Bourgogne Franche-Comté, CNRS, 15B avenue des Montboucons, F-25030 Besançon, France

³ Nanolayers Research Computing LTD, 15 Southgrove Road, Sheffield, UK, S10 2NP;

⁴ School of Mathematics and Physics, University of Lincoln, UK.

Nous présentons un nouveau mode de fabrication de fibres polymères obtenues par polymérisation radicalaire sur surface à partir de molécules de type dimaleimides (cf. fig.1-a) [1]. Les tectons moléculaires sont évaporés sous ultravide sur des mono-cristaux d'halogénures alcalins tels que KCl (001), NaCl (001) et KBr (001). Nous discutons des résultats de la surface ayant conduit aux meilleurs résultats soit KCl (001). Les dépôts ont été imagés par microscopie à force atomique en mode non-contact à température ambiante, ainsi que les opérations de manipulations des nano-objets par la pointe. Les résultats montrent que le dépôt des molécules conduit à la formation de fibres dont la longueur peut atteindre plus de 1 μ m de long (cf.fig.1-b). Le nombre de fibres augmente lorsque l'échantillon est éclairé par une LED UV - excitation à 266nm (cf.fig.1-d).

L'approche est novatrice à trois titres : d'abord la croissance se fait par polymérisation radicalaire en chaîne et non pas par étapes. Ensuite, la polymérisation est initiée à partir d'une phase moléculaire gazeuse bidimensionnelle et non pas déjà auto-assemblée. Enfin les cations du substrat favorisent l'adsorption des molécules en configuration optimale pour faciliter la polymérisation radicalaire et voir ainsi la propagation de la fibre polymérique sans défaut le long des directions $\langle 110 \rangle$ du substrat (cf.fig.1-c).

Nous discutons des différents mécanismes d'initiation de la réaction du polymère, qui peuvent être spontanés en surface (cf. fig. 1-b) ou catalysés par illumination UV (cf. fig.1-d), à température ambiante. Ceux-ci sont très probablement assistés par l'interaction électrostatique molécule-substrat ainsi que par la conformation d'adsorption de la molécule sur le substrat lui-même. Une fois initiée, la polymérisation se développe facilement sous forme de fibres et n'est stoppée que par des défauts sur la surface ou par l'épuisement des molécules précurseurs.

L'interprétation des données expérimentales est complétée par des calculs issus de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) : type de propagation, structure et stabilité des fibres.

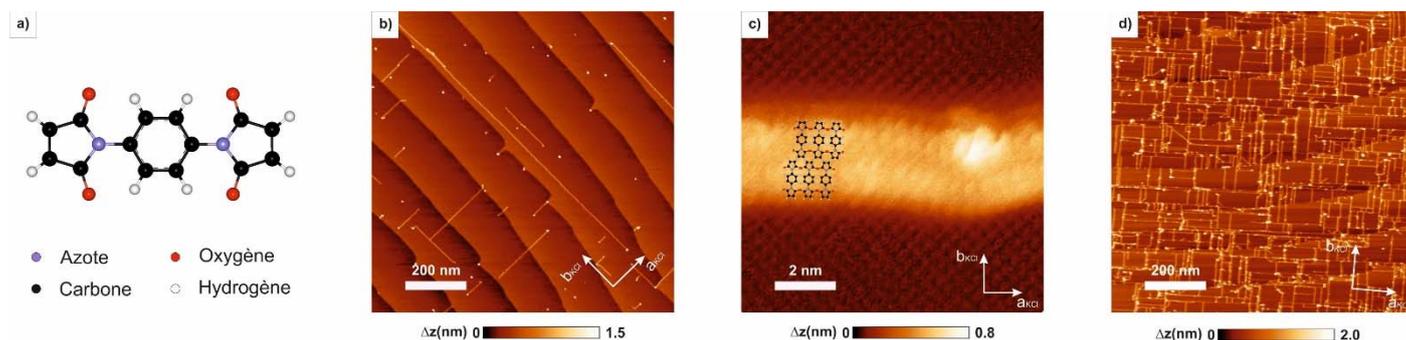


Figure 1 : a) Molécule de dimaleimide ; b) Image nc-AFM avec un fil de dimaleimide de 1 μ m de long obtenu sans UV (l'image est tournée de 45° par rapport aux autres images); c) Image à haute résolution montrant à la fois la constante du réseau du substrat ainsi que l'agencement de la fibre polymère (modèle de six molécules superposées). d) Image nc-AFM avec des fibres polymères de dimaleimides obtenues par polymérisation UV.

Références

- [1] Para, F. ; Bocquet, F. ; Nony, L. ; Loppacher, Ch. ; et al. ; *Nature Chemistry* (manuscrit soumis en 2017).