

Projet + stage M1

Sujet : Greffage covalent de molécules organiques sur les substrats du titane fonctionnalisés par laser nanoseconde

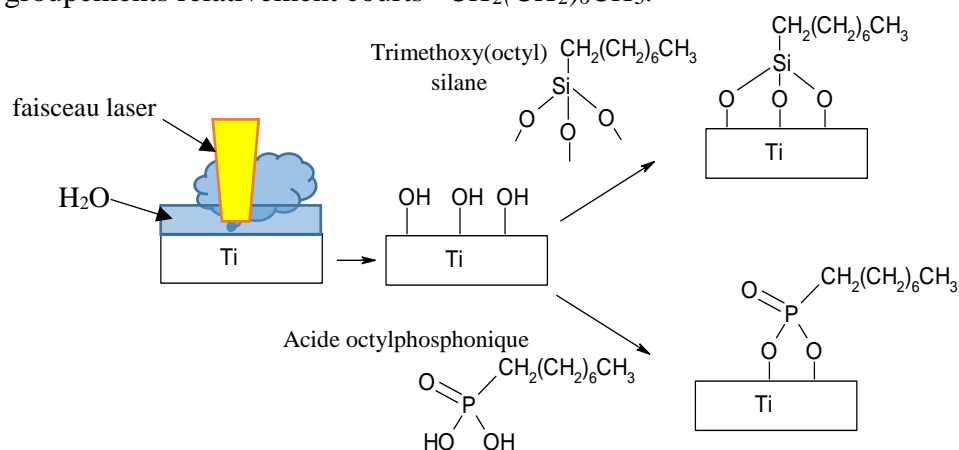
Encadrants : J.M. Jouvard, I. Tomashchuk (LTm), L. Lavis (M4OxE)

Localisation : Chalon sur Saône ou Le Creusot (71)

Contact : iryana.tomashchuk@u-bourgogne.fr

L'étude de l'oxydation de la surface du titane sous action du rayonnement laser dans l'air, sous atmosphère contrôlée et dans l'eau a permis d'atteindre un bon niveau de compréhension du mécanisme de la fonctionnalisation de surface par laser, accompagnée par la création de divers couches réactionnelles de surface [1,2,3,4]. Le traitement de la surface du titane et de ses alliages par laser nanoseconde permet la production de nanoparticules d'oxydure de titane et un meilleur comportement tribologique. Cependant, il est possible d'aller plus loin dans la fonctionnalisation de cette surface oxydée (fonctionnalisation de la surface par traitement laser nanoseconde en milieu réactif), en y associant le greffage covalent de fragments organiques sur les groupements $-OH$ existants, réalisable sur les différents supports minéraux [5,6,7,8].

Dans le cadre de ce projet + stage M1, il s'agit de la création de la surface hydrophobe avec des fragments du type $-CH_2(CH_2)_nCH_3$ dans la perspective à long terme d'améliorer l'adhérence lors de l'assemblage par fusion métal/polymère. Dans ce cas la liaison entre le métal et le polymère hydrophobe comme PE pourra être améliorée par le mécanisme de diffusion de fragments organiques mobiles au sein du polymère, alors qu'actuellement l'adhérence dans ce type d'assemblages est assurée uniquement par la rugosité de la surface métallique. Il s'agit donc de créer et d'étudier une interface réactionnelle hybride organique/métal. Dans le cadre de cette étude préliminaire, il s'agira d'introduire à la surface des groupements relativement courts $-CH_2(CH_2)_6CH_3$.



Deux réactions ont été choisies pour la réalisation de cette greffe :

- la silylation qui résulte de la formation de couches polycondensées par homocondensation dominante (formation des liaisons $-O-Si-O-Si-$ entre les molécules de silane) [5-7] ;
- l'hétérocondensation par des acides phosphoniques qui résulte de la formation de monocouches auto-assemblées en absence d'homocondensation (absence de liaisons $O-P-O-P-$ et formation de liaisons $Ti-O-P$) [8].

Il s'agira de comparer l'efficacité de ces deux approches et de réaliser la caractérisation de couches formées (MEB, FTIR, Raman, calorimétrie différentielle, mesures d'angle de contact etc.).

Le travail de l'étudiant sera réparti en tâches suivantes :

- synthèse bibliographique
- réalisation des couches d'oxydes à la surface du titane par laser (avec Pr. J.-M. Jouvard)
- réalisation de greffes par silylation et phosphorylation (avec Dr. I. Tomashchuk)
- caractérisation des échantillons (avec Dr. L. Lavisse et Dr. I. Tomashchuk)

Dans le cas de succès, cette étude pourra donner lieu à des communications/publications scientifiques dont l'étudiant sera le co-auteur, et pourra être poursuivie en tant que stage M2. Dans le cas du murissement scientifique suffisant du sujet à bout de deux ans, il pourra devenir un sujet de thèse.

Compétences requises : profil chimie et/ou sciences des matériaux. Bon niveau d'anglais sera un atout.

-
- [1] **L. Lavisse, J.M. Jouvard**, J.P. Gallien, P. Berger, D. Grevey, Ph. Naudy, The influence of laser power and repetition rate on oxygen and nitrogen insertion into titanium using pulsed Nd:YAG laser irradiation, *Applied Surface Science*, **2007**, 254, 916-920.
- [2] I. Shupyk, **L. Lavisse, J.-M. Jouvard**, M.C. Marco de Lucas, S. Bourgeois, F. Herbst, J.-Y. Piquemal, F. Bozon-Verduraz, M. Pilloz, Study of surface layers and ejected powder formed by oxidation of titanium substrates with a pulsed Nd:YAG laser beam, *Applied Surface Science*, **2009**, 255, 5574-5578.
- [3] F. Torrent, **L. Lavisse**, P. Berger, **J.-M. Jouvard**, H. Andrzejewski, G. Pillon, S. Bourgeois, M.C. Marco de Lucas, Wavelength influence on nitrogen insertion into titanium by nanosecond pulsed laser irradiation in air, *Applied Surface Science*, **2013**, 278, 245-249.
- [4] F. Torrent, **L. Lavisse**, P. Berger, G. Pillon, C. Lopes, F. Vaz, M.C. Marco de Lucas, Influence of the composition of titanium oxynitride layers on the fretting behavior of functionalized titanium substrates: PVD films versus surface laser treatments, *Surface and Coatings Technology*, **2014**, 255, 146-152.
- [5] Zaitsev, V.N., **Kostenko, L.S., Kobylinskaya, N.G.** Acid-base properties of silica-based ion-exchanger having covalently bonded aminodi(methylphosphonic) acid. *Analytica Chimica Acta*. **2006**, 565(2), pp. 157-162.
- [6] **Kostenko, L.S., Kobylinskaya, N.G.**, Garcia-Mendez J.R., Zaitsev, V.N., Magnetic nanocomposite with grafted aminometylenephosphonic groups as a preconcentration phase of metal ions, V International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017)", 23 - 26 August **2017**, Chernivtsi, Ukraine.
- [7] **Kostenko, L. S., Tomashchuk, I. I.**, T. V. Kovalchuk, O. A. Zaporozhets. Bentonites with grafted aminogroups: Synthesis, protolytic properties and assessing Cu(II), Cd(II) and Pb(II) adsorption capacity, *Applied Clay Science*, **2019**, 172, 49-56.
- [8] Mutin H., Guerrero H., Vioux A. Hybrid materials from organophosphorous coupling molecules. *Journal of Materials Chemistry*, **2005**, 15, 3761-3768.