

Thèse présentée pour obtenir le grade de DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG Discipline : Chimie Physique

CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE FILMS MULTICOUCHES DE POLYMÈRES OBTENUS PAR INTERACTIONS

ÉLECTROSTATIQUES ET PAR LIAISONS COVALENTES

* * * * * * * * * * * * * *

* * * * * * * * * * * * * * *

Soutenue publiquement le 20 octobre 2010 par

Alae Eddine EL HAITAMI

JURY

Rapporteurs Externes	Mme Liliane GUÉRENTE Maître de Conférences, Université Joseph Fourier, Grenoble
	M. Michel NARDIN Directeur de Recherche, LRC 7228 CNRS, Université de Haute-Alsace
Examinateurs	M. Guy SCHLATTER Professeur, Université de Strasbourg
	M. Grégory FRANCIUS Chargé de Recherche, UMR 7564 CNRS, Nancy
	M. David MARTEL Chargé de Recherche, UMR 7177 CNRS, Université de Strasbourg
Membre invitée	Mile Fouzia BOULMEDAIS Chargée de Recherche, UPR 22 CNRS, Strasbourg
Directeur de Thèse	M. Bernard SENGER Directeur de Recherche, INSERM U 977, Université de Strasbourg

À mes parents

Remerciements

Ce travail a été effectué dans l'Unité INSERM 977, "Biomatériaux et Ingénierie Tissulaire", et l'Institut Charles Sadron, UPR 22 CNRS. Je tiens tout particulièrement à remercier les directeurs Jean-Claude Voegel et Jean-François Legrand de m'avoir accueilli dans leurs laboratoires respectifs.

Je tiens à remercier énormément mon directeur de thèse, Bernard Senger, Directeur de Recherche à l'INSERM (Unité 977, Strasbourg), pour m'avoir accueilli et encadré dans d'excellentes conditions tout au long de mon travail. Je le remercie pour la formation scientifique et technique qu'il m'a apportée, pour son soutien, sa disponibilité et ses qualités humaines. Je le remercie également pour m'avoir corrigé ce manuscrit ainsi que pour ses diverses contributions à l'aboutissement des publications. Je suis sincèrement très heureux de l'avoir eu comme directeur de thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Fouzia Boulmedais, Chargée de Recherche au CNRS (UPR 22, Institut Charles Sadron), qui a suivi mes travaux tout le long de ma thèse. Je la remercie pour m'avoir facilité mon installation à Strasbourg, de son soutien, sa disponibilité, de m'avoir formé à la méthode de mesure par spectroscopie infrarouge et par spectroscopie optique par guide d'onde. Je la remercie également pour sa révision de ce manuscrit ainsi que pour ses diverses contributions à l'aboutissement des publications.

Je suis très sensible à l'honneur que me font les membres du jury en acceptant de juger ce travail. Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à Madame Liliane Guérente, Maître de Conférences à l'Université Joseph Fourier (Grenoble 1), Monsieur Michel Nardin, Directeur de Recherche à l'Université de Haute-Alsace et Monsieur Guy Schlatter, Professeur à l'Université de Strasbourg, d'avoir accepté d'intervenir en tant que rapporteurs de la thèse. J'adresse toute ma reconnaissance à David Martel, Chargé de recherche au CNRS (Strasbourg) et à Grégory Francius, Chargé de recherche au CNRS (Nancy) qui se sont joints à ce jury en tant qu'examinateurs. Je remercie également Fouzia Boulmedais d'avoir accepté de rejoindre ce jury en tant qu'invitée.

Je tiens à remercier tout particulièrement Pierre Schaaf, Professeur à l'Université de Strasbourg et Jean-Claude Voegel, Directeur de Recherche à l'INSERM Unité 977 qui ont participé activement à la réalisation de ce travail et à l'aboutissement des publications.

Je remercie également David Martel pour m'avoir accueilli dans son Laboratoire d'électrochimie et de chimie physique du corps solide à l'Université de Strasbourg et pour m'avoir initié à la voltampérométrie cyclique. Je garde un très bon souvenir des expériences en électrochimie que nous avons réalisées ensemble.

Je tiens à remercier vivement Vincent Ball, qui a toujours répondu présent pour intervenir dans mon travail.

Je remercie chaleureusement Phillipe Lavalle et Cédric Vogt pour m'avoir formé à l'imagerie par microscopie à force atomique; je vous suis très reconnaissant d'avoir consacré du temps pour moi.

J'en arrive à mes collègues de travail, à mes compagnons du bureau et à mes amis de l'ICS; je suis très heureux d'avoir passé du temps en leur compagnie ces dernières années et leur adresse de grands remerciements pour avoir partagé avec moi de nombreux moments de travail et de discussion : Hajare, Mathias, Armelle, Géraldine, Damien, Cédric, Falk, Christian, Christophe, Christine, Christiane, Qunwei, Cosette, Yves, Jean-Jacques Fluck, Hervé, Eric Mathieu, Florence, Isabelle, Carlos, Eric Gonthier, Florent, Gaulthier, Leyla, Engin, Marie-Chantal, Nadia Jessel, Nadia Ladahri, Audrey, Delphine, Gwenaëlle, Loïc, Dominique,... Merci à toute l'équipe pour l'ambiance au laboratoire ainsi que pour le bon temps passé en dehors du laboratoire.

Table des matières

Glossaire des abréviations	1
Introduction générale	2

Chapitre 1

Revue bibliographique

1.1. Films multicouches obtenus par interactions électrostatiques	10
1.1.1. Principe de la construction	10
1.1.2. Compensation des charges	12
1.1.3. Polyélectrolytes forts et polyélectrolytes faibles	14
1.1.4. Modes de croissance des films multicouches	14
1.1.4.1. Films à croissance linéaire	15
1.1.4.1. Films à croissance exponentielle	16
1.1.5. Influence de certains paramètres physico-chimiques	17
1.1.5.1. pH des solutions de construction et de contact	17
1.1.5.2. Force ionique des solutions de construction et de contact	18
1.1.5.3. Température de construction	21
1.1.6. Effet de la nature de l'anion du sel sur la construction	22
1.2. Films multicouches obtenus par liaisons covalentes en chimie "click"	27
1.2.1. Chimie de la réaction "click"	27
1.2.2. Principe de la construction des films	29
1.3. Films multicouches obtenus par interactions hydrogène	32
1.4. Investigation électrochimique des films multicouches	33
1.4.1. Films multicouches à propriétés rédox	33
1.4.2. Potentiel de Donnan des films multicouches	35
1.4.3. Perméabilité des films multicouches non rédox	36
1.4.3.1. Perméabilité des multicouches à des ions sondes non électroactifs	36
1432 Perméghilité des multicouches à des jons sondes électroactifs	37

1.4.4. Facteurs influençant la perméabilité des films multicouches	38
1.4.4.1. Films à croissance linéaire	38
1.4.4.2. Films à croissance exponentielle	39
1.5. Applications des films multicouches	42
1.6. Références bibliographiques	

Chapitre 2

Matériels et méthodes de caractérisation

2.1. Solutions de polymères	56
2.1.1. Films obtenus par interactions électrostatiques	56
2.1.2. Films obtenus par liaisons covalentes	57
2.2. Sondes électrochimiques	58
2.3. Microbalance à cristal de quartz	59
Déroulement d'une expérience en QCM-D	61
2.4. Microscopie à force atomique en mode image	62
Imagerie par AFM	63
2.5. Voltampérométrie cyclique	64
2.5.1. Cellule électrochimique	65
2.5.2. Principe de la mesure par VC	66
2.5.3. Montage électrochimique utilisé	70
Potentiostat	70
Electrode de travail	71
Electrode de référence	71
Contre-électrode	71
2.5.4. Déroulement d'une expérience en VC	71
Polissage de la surface de l'électrode de travail	71
Mesures en VC	72
Construction de films multicouches sur la surface d'une électrode	74
2.6. Références bibliographiques	75

Chapitre 3

Caractérisation par voltampérométrie cyclique et par microbalance à cristal de quartz d'un film PSS/PAH construit et placé dans différentes conditions de nature du sel de fond, de force ionique et de pH

3.1. Résumé	78
3.2. Article 1	82
" Effect of the supporting electrolyte anion on the thickness of PSS/PAH multilayer films	
and on their permeability to an electroactive probe ''	
3.3. Supporting information	90

Chapitre 4

Construction de films multicouches composés de poly(acide acrylique) et d'oligomères d'éthylène glycol par chimie "click"

4.1. Résumé	94
4.2. Article 2	97
"Covalent Layer-by-Layer assemblies of polyelectrolytes and homobifunctional spacers"	
4.3. Supporting information	104

Chapitre 5

Perméabilté ionique d'un film multicouche construit en chimie "click" et modifié par le dépôt de polyélectrolytes non fonctionnalisés

5.1. Contexte de l'étude	116
5.2. Préparation du film	117
5.3. Perméabilité du film multicouche (PAA-EG ₁₃ -Alk/Az-EG ₃ -Az) ₅ -PAA-EG ₁₃ -Alk-	
(PAH-PAA) ₂ aux ions Fe(CN) ₆ ⁴ et Ru(NH ₃) ₆ ²⁺	119
5.3.1. Modulation de la perméabilité ionique du film hybride en fonction du pH extérieur	119

5.3.2. Robustesse du film hybride	122
5.4. Perméabilité du film multicouche (PAA-PAH) ₇ -PAA aux ions Fe(CN) ₆ ⁴⁻ et Ru(NH ₃) ₆ ²⁺	124
5.5. Références bibliographiques	127
Conclusions et perspectives	129
Liste des publications	133

Glossaire des abréviations

Polymères :

HA	Acide hyaluronique
EG	Éthylène glycol
PAA	Poly(acide acrylique)
PAA-Alc	Poly(acide acrylique) portant des groupements alcynes
PAA-Az	Poly(acide acrylique) portant des groupements azides
PAH	Poly(hydrochlorure d'allylamine)
PAH-Os	Poly(hydrochlorure d'allylamine) portant des groupements d'osmium
	bipyridine
PBV	Poly(butyl viologène)
PDADMA	Poly(diallyldimethylammonium)
PEI	Poly(éthylène imine)
PGA	Poly(acide glutamique)
PLL	Poly(L-lysine)
PLL ^{FITC}	Poly(L-lysine) greffée à l'isothiocyanate de fluorescéine
PMAA	Poly(acide méthacrylique)
PSS	Poly(sodium 4-styrène sulfonate)
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PVS	Poly(vinyl sulfonate)

Techniques de caractérisation et leurs variables physiques:

AFM	Microscopie à force atomique
F	Force exercée sur la pointe
k_c	Constante de raideur du cantilever
Δd	Déflexion
QCM-D	Microbalance à cristal de quartz avec mesure de la dissipation
С	Constante caractéristique du cristal de quartz
ΔD	Variation de la dissipation
Δf_{ν}	Variation de la fréquence de résonance du cristal à l'harmonique v
$\Delta m_{\rm Sauerbrey}$	Masse déposée par unité d'aire du cristal selon la relation de Sauerbrey

ρ Masse volumique du matériau déposé

VC	Voltampérométrie cyclique
С	Concentration molaire de la sonde
CE	Contre électrode
D	Coefficient de diffusion de la sonde
E_{pa}	Potentiel au pic d'oxydation de la sonde électrochimique
$E_{\rm pc}$	Potentiel au pic de réduction de la sonde électrochimique
E^0	Potentiel rédox apparent d'une électrode nue
$E_{1/2}$	Potentiel rédox apparent dans un film
ENH	Électrode normale à hydrogène
$i_{\rm cap}$	Courant capacitif
$\dot{i}_{ m far}$	Courant faradique
<i>i</i> _{pa}	Courant au pic d'oxydation de la sonde électrochimique
<i>i</i> _{pc}	Courant au pic de réduction de la sonde électrochimique
n	Nombre d'électrons échangés lors de la réaction électrochimique
Ox	Espèce oxydée
RE	Électrode de référence
Red	Espèce réduite
S	Aire de l'électrode
$\Delta E_{ m p}$	Écartement des pics
$\Delta \Phi_{ m D}$	Potentiel de Donnan
RE	Électrode de référence
WE	Électrode de travail
ν	Vitesse de balayage du potentiel

Introduction générale

La surface d'un matériau constitue le lieu de son interaction avec l'environnement extérieur. Une modification de la composition chimique de cette surface peut conférer au matériau des propriétés recherchées telles que l'hydrophobicité, la dureté, la conductivité électrique, la porosité, la luminescence, etc. Cependant, le dépôt surfacique d'une seule couche moléculaire peut ne pas suffire à l'expression de la propriété recherchée et un nombre important de couches moléculaires peut être nécessaire à la fonctionnalisation du matériau. La technique permettant la construction de plusieurs couches moléculaires à la surface d'un matériau est le dépôt couche-par-couche (en anglais, Layer-by-Layer (LbL)). Le présent travail de thèse fait appel à deux types de films multicouches de polymères. Des films multicouches de polyélectrolytes dont la cohésion est assurée par les attractions électrostatiques entre polycations et polyanions, et des films multicouches polymériques obtenus par la formation de liaisons covalentes.

Dans le cas des films multicouches de polyélectrolytes, la technique couche-par-couche consiste à tremper alternativement un substrat chargé dans une solution de polyanion et une solution de polycation. Un rinçage destiné à éliminer les chaînes de polyélectrolyte non adsorbées après chaque adsorption de polyélectrolyte est réalisé en trempant le substrat dans une solution ne contenant pas de polyélectrolytes. Lors de l'adsorption électrostatique d'un polyélectrolyte, une surcompensation de charges à la surface est observée. Cette surcompensation est due aux charges du polyélectrolyte qui ne se sont pas appariées aux charges opposées de la surface du substrat ou du polyélectrolyte précédent. La surcompensation des charges constitue l'élément clé de la construction couche-par-couche des films multicouches de polyélectrolytes. La nature des polyélectrolytes utilisés, le nombre n de paires de couches du film multicouche (polycation/polyanion)_n et les conditions expérimentales de sa construction fixent l'épaisseur et les propriétés du film obtenu.

La cohésion d'un film peut également reposer sur la formation de liaisons covalentes entre un groupement azide et un groupement alcyne. Par exemple, la construction de films peut être réalisée à partir de molécules portant des groupements azides et des groupements alcynes. La réaction entre les groupements alcynes et azides s'inscrit dans le cadre de la chimie covalente appelée "chimie click" et correspond à une cycloaddition catalysée par des ions cuivre monovalents. Cette réaction conduit à la formation d'un groupement triazole qui assure la cohésion covalente entre les couches polymériques.

Dans le présent travail de thèse, la construction des films multicouches a été suivie *in situ* par microbalance à cristal de quartz avec mesure de la dissipation (QCM-D). Cette technique rend compte de l'épaisseur du film à chaque étape de construction et de son caractère viscoélastique. Pour caractériser la topographie de la surface de nos films, nous avons utilisé la microscopie à force atomique en mode image (AFM). Cette technique permet également, grâce à la réalisation d'une marche d'escalier par rayure du film, de mesurer son épaisseur. Nous nous sommes aussi intéressés à la perméabilité des films à des ions électrochimiques que nous avons évaluée par voltampérométrie cyclique (VC). Cette caractérisation est basée sur la détection d'ions électroactifs en contact avec un film multicouche de polymères construit à la surface d'une électrode conductrice. L'intensité des courants d'oxydation et de réduction de la sonde est proportionnelle à la quantité d'ions sondes présents dans le film et capable d'atteindre l'électrode. Plus cette intensité est importante plus le film multicouche est perméable à l'ion sonde.

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres, dont le contenu est résumé ci-dessous.

Le chapitre 1 décrit les connaissances rassemblées au cours des deux dernières décennies dans le domaine des films multicouches construits par la technique couche-parcouche. En ce qui concerne les films multicouches de polyélectrolytes, nous décrirons le principe de leur construction ainsi que l'effet de certains facteurs physico-chimiques tels que le pH, la force ionique, la température et la nature de l'anion du sel des solutions de construction sur leur épaisseur. Quant aux films multicouches construits en chimie "click" (formation d'une liaison covalente), nous rendrons compte du principe de leur construction suivant la technique couche-par-couche. Nous évoquerons également certains films multicouches construits par la même technique mais faisant appel à des liaisons hydrogène pour assurer leur cohésion. La dernière partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude électrochimique des films multicouches de polyélectrolytes.

Dans le chapitre 2, nous présenterons les différents réactifs utilisés pour nos constructions multicouches ainsi que les techniques de caractérisation mises en œuvre au

- 4 -

cours de nos recherches, à savoir la QCM-D, l'AFM et la VC. Nous décrirons le principe de mesure de chaque technique.

Dans le chapitre 3, nous nous intéresserons à l'effet de la nature de l'anion du sel sur l'évolution de l'épaisseur de films multicouches formés de poly(sodium 4-styrène sulfonate) et de poly(hydrochlorure d'allylamine) (PSS/PAH) et sur la perméabilité du même système à des ions sondes électrochimiques. La construction par QCM-D de (PSS/PAH)₅-PSS en présence de différents sel sodique dont l'anion était soit F⁻, soit Cl⁻, soit NO₃⁻, soit ClO₄⁻ a montré que les films étaient environ deux fois plus épais lorsqu'ils étaient construits en présence d'anions NO₃⁻ ou ClO₄⁻ (chaotropes) au lieu d'anions F⁻ ou Cl⁻ (cosmotropes). Ce résultat a été expliqué par un changement conformationel des chaînes du polycation, c'est-àdire le PAH, dont les charges positives sont plus ou moins fortement écrantées en solution par les anions du sel suivant que ceux-ci sont plutôt chaotropes ou cosmotropes. Lors des constructions en présence d'anions NO₃⁻ ou d'anions ClO₄⁻, les chaînes de PAH adoptent une conformation pelote alors qu'elles sont étirées en solution en présence d'anions F⁻ ou Cl⁻. Par conséquent pour un même nombre de paires de couches déposées, le dépôt des chaînes de PAH en conformation pelote conduit à des films plus épais que ceux construits avec des chaînes de PAH en conformation étirée. La perméabilité des films aux ions ferrocyanures $Fe(CN)_6^{4-}$ a été étudiée par VC et corrélée à l'anion présent lors de la construction. Une augmentation des intensités des courants d'oxydation et de réduction de l'ion sonde a été observée dans l'ordre $F^- < Cl^- < NO_3^- < ClO_4^-$ des anions utilisés pour la construction des films. Ce résultat est relié à l'augmentation de la densité des charges positives des chaînes de PAH avec le caractère chaotrope de l'anion du sel de fond. Cette augmentation favorise la diffusion des ions $Fe(CN)_6^{4-}$ à travers le film. D'autre part, le pH et la force ionique des solutions de construction des films ont montré un effet significatif sur la diffusion des ions sondes à travers la multicouche de PSS/PAH.

Le chapitre 4 présente une étude de la construction de films multicouches de polymères formés par liaisons covalentes. Il s'agit de films composés d'un polymère, le poly(acide acrylique) (PAA) et d'un oligomère de l'éthylène glycol (EG_q) où q est le degré d'oligomérisation. La liaison covalente était réalisée en chimie "click" en présence du catalyseur Cu(I) et suivant la réaction de cycloaddition dite de Sharpless entre des

groupements azides (ou alcynes) portés par les chaînes de PAA et des groupements alcynes (ou azides) portés par les oligomères d'EG. La réaction mène à la formation de groupements triazoles assurant la cohésion entre les chaînes de PAA via les oligomères fonctionnalisés. Les chaînes d'EG_q jouent le rôle d'espaceurs entre les différentes couches de PAA. Nous avons montré grâce à des images topographiques d'AFM que les films (PAA/EG_q)_n-PAA couvraient la totalité de la surface du substrat et qu'ils présentaient une rugosité qui croissait avec l'épaisseur. De plus, nous avons montré que la longueur des chaînes EGq et la nature de la fonctionnalisation (azide ou alcyne) des oligomères d'EGq induisaient un effet significatif sur l'épaisseur et la rugosité des films. En ce qui concerne l'effet de la longueur des chaînes EG_q, nous avons observé qu'avec 13 monomères d'EG le film multicouche (PAA/EG₁₃)_n-PAA était significativement plus épais et plus rugueux que celui construit avec 3 monomères d'EG, c'est-à-dire le film (PAA/EG₃)_n-PAA. Par ailleurs, pour une même longueur des chaînes EGq, nous avons trouvé que lorsque leur bifonctionnalisation était réalisée par un groupement alcyne, les films multicouches (PAA/EGq)n-PAA étaient significativement plus épais et plus rugueux que ceux construits avec des chaînes EGq bifonctionnalisées par un groupement azide.

Le chapitre 5 présente une étude électrochimique réalisée sur un film multicouche construit en chimie "click". Il s'agissait d'étudier la perméabilité d'un film (PAA-EG₁₃-Alcyne/Azide-EG₃-Azide)₅-PAA-EG₁₃-Alcyne à des ions électroactifs. À cet effet, deux ions rédox ont été utilisées, les ions hexacyanoferrates(II), $Fe(CN)_{6}^{4-}$, et les ions hexaamine de ruthénium(II), $Ru(NH_3)_{6}^{2+}$. Nous nous sommes intéressés à la variation de la perméabilité en fonction du pH de la solution de mesure électrochimique. Nous avons observé que les mesures électrochimiques réalisées en présence d'ions $Fe(CN)_{6}^{4-}$ ou $Ru(NH_3)_{6}^{2+}$ à différents pH compris entre 3,5 et 10 montraient un effet significatif du pH sur la diffusion de la sonde positive et un faible effet du pH sur la diffusion de la sonde négative. La fonctionnalisation du film covalent par un film multicouche de polyélectrolytes (à cohésion électrostatique) PAH/PAA a permis d'obtenir un interrupteur capable de contrôler la perméabilité de l'architecture par variation du pH extérieur. Nous avons montré qu'il était possible de bloquer la diffusion de l'ion sonde en contact avec le film hybride dans un certain domaine de pH et de favoriser sa diffusion à travers le film dans un autre domaine de pH. Les mesures de

perméabilité du film hybride ainsi constitué montrent une modulation de sa perméabilité aux deux ions sondes étudiés séparément. À pH < 3,5, le film était imperméable aux ions $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ et perméable aux ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ et à pH > 10, le film devenait perméable aux ions $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ et imperméable aux ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Cette modulation de la perméabilité du film aux ions rédox a été expliquée par l'existence d'interactions répulsives et attractives entre les polyélectrolytes faibles PAH et PAA et les ions sondes.

Enfin, dans la conclusion générale de ce manuscrit, nous rappelons les résultats les plus importants obtenus dans ce travail de thèse et nous donnerons des perspectives de poursuite du travail.

Chapitre 1

Revue bibliographique

1.1. Films multicouches obtenus par interactions électrostatiques	10
1.1.1. Principe de la construction	10
1.1.2. Compensation des charges	12
1.1.3. Polyélectrolytes forts et polyélectrolytes faibles	14
1.1.4. Modes de croissance des films multicouches	14
1.1.5. Influence de certains paramètres physico-chimiques	17
1.1.6. Effet de la nature de l'anion du sel sur la construction	22
1.2. Films multicouches obtenus par liaisons covalentes en chimie "click"	27
1.2.1. Chimie de la réaction "click"	27
1.2.2. Principe de construction	29
1.3. Films multicouches obtenus par interactions hydrogène	32
1.3. Films multicouches obtenus par interactions hydrogène 1.4. Investigation électrochimique des films multicouches	32 33
 1.3. Films multicouches obtenus par interactions hydrogène 1.4. Investigation électrochimique des films multicouches 1.4.1. Films multicouches à propriétés rédox 	32 33 34
 1.3. Films multicouches obtenus par interactions hydrogène 1.4. Investigation électrochimique des films multicouches	32 33 34 35
 1.3. Films multicouches obtenus par interactions hydrogène 1.4. Investigation électrochimique des films multicouches	32 33 34 35 36
 1.3. Films multicouches obtenus par interactions hydrogène 1.4. Investigation électrochimique des films multicouches	 32 33 34 35 36 42

1.1. Films multicouches obtenus par interactions électrostatiques

1.1.1. Principe de la construction

Les films multicouches de polyélectrolytes ont été découverts par Iler en 1966 à partir de complexes colloïdaux formés après mélange de deux solutions de polyélectrolytes de charges opposées (Iler 1966). Cependant, ce procédé de fabrication de films n'a connu un véritable essor tant scientifique qu'industriel qu'après que Decher et ses collaborateurs eurent développé le processus de construction couche-par-couche (en anglais Layer-by-Layer, LBL) des films multicouches de polyélectrolytes (Decher and Hong 1991). Depuis cette découverte, plus de 2000 publications sur la thématique des films multicouches de polyélectrolytes ont vu le jour. Par ailleurs, les films multicouches de polyélectrolytes construits couche-par-couche ne sont pas les premiers exemples de films déposés sur une surface. En effet, les bicouches lipidiques formées *via* la technique de Langmuir-Blodgett constituent les premiers assemblages moléculaires sur des surfaces de nature hydrophobe ou hydrophile (Blodgett and Langmuir 1937). Elles sont construites par le dépôt de molécules tensioactives ou amphiphiles à l'interface air/eau puis transférées sur un support solide par trempage de celuici dans le liquide sur lequel est formée une monocouche lipidique (Fig. 1.1). Il a été montré que les molécules pouvaient s'auto-orienter par des interactions hydrophiles/hydrophobes.



Figure 1.1 : Méthode de Langmuir-Blodgett. Adsorption d'une monocouche lipidique sur une surface solide par passage du matériau à travers une monocouche lipidique créée à une interface air-eau (Blodgett and Langmuir 1937).

Cependant, ces assemblages sont connus pour leur faible résistance à des variations physico-chimiques externes comme la température et le type du solvant utilisé pour le dépôt des films. La technique de construction couche-par-couche est à ce jour la plus favorable en termes de coût et de reproductibilité pour l'obtention de films multicouches de polyélectrolytes caractérisés par des épaisseurs allant de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres. La résistance de certains de ces films à de fortes variations des conditions physico-chimiques de construction ou de conservation telles que la force ionique (Sukhorukov *et al.* 1996) ou le pH (Donath *et al.* 1998; Caruso *et al.* 1999) ajoute encore à leur intérêt en tant que mode de revêtement de surface. Les films multicouches peuvent être réalisés sur des substrats extrêmement divers allant de l'or, au quartz, au silicium, au verre, au germanium, au platine et à l'argile (Vuillaume *et al.* 2003).

La construction des multicouches suivant la technique couche-par-couche est très simple et est basée sur l'adsorption alternée de polycations (polymères cationiques) et de polyanions (polymères anioniques) sur un substrat chargé. La cohésion du film est assurée par les interactions électrostatiques des espèces polymériques impliquées. La figure 1.2 montre un cycle de formation d'une paire de couches d'un film multicouche de polyélectrolytes.



Figure 1.2 : Principe de construction de films multicouches de polyélectrolytes (Decher 1997).

Dans un premier temps, le substrat (surface d'une électrode, cristal de quartz, etc.) est plongé dans une solution de polyion chargé soit positivement soit négativement suivant la charge du substrat, suivi d'un rinçage par une solution aqueuse de sel (souvent NaCl) afin d'éliminer l'excédent du polyélectrolyte faiblement ou non adsorbé. Cette première étape permet de couvrir la surface par une monocouche de polyions afin de lui conférer une distribution de charge uniforme. Ce premier dépôt est souvent réalisé avec la poly(éthylène imine) (PEI) qui est un polycation connu par sa capacité à couvrir différents types de surfaces négatives. Après le dépôt de la première monocouche de PEI, la surface du substrat est positive. Le substrat est ensuite mis en contact avec une solution de polyanion (étapes 1 et 2 de la figure 1.2). L'adsorption des chaînes de polyanions sur la monocouche cationique est assurée *via* les interactions électrostatiques attractives entre les deux espèces. Ces interactions se créent entre les groupements chargés négativement portés par les chaînes du polyanion et les groupements chargés positivement portés par les chaînes de PEI adsorbées en surface. Des mesures de potentiel de surface (potentiel Zêta) montrent que la charge à la surface du film est devenue négative. Ainsi, le polyanion conduit à une surcompensation de charges positives de la couche précurseur de PEI (Caruso et al. 1998; Ladam et al. 2000). Cette surcompensation de charges obtenue après chaque dépôt de polyélectrolyte constitue l'élément clé de la construction des films multicouches. Après un autre trempage du substrat dans une solution de polycation et de rincage (étapes 3 et 4 de la figure 1.2), une paire de couches de polyélectrolytes est finalement formée sur la monocouche de PEI. Un film de plusieurs paires de couches est construit répétant la séquence en polycation/rinçage/polyanion/rincage. À titre d'exemple, un film multicouche formé de poly(4-styrène sulfonate) (PSS, polyanion) et de poly(hydrochlorure d'allylamine) (PAH, polycation), adsorbés sur une couche précurseur de PEI, sera désigné par la formule PEI- $(PSS/PAH)_n$, où *n* représente le nombre de paires de couches du film.

1.1.2. Compensation des charges

L'adsorption des polyélectrolytes lors de la construction d'un film multicouche peut se répéter (presque) indéfiniment grâce au mécanisme de surcompensation de charge évoqué cidessus. Cependant, à tout instant le système substrat-film de polyélectrolyte-solution respecte l'électroneutralité. A l'extérieur, l'excès de charge du dernier polyélectrolyte ne peut être compensé que par des contre-ions (Na⁺ ou Cl⁻ par exemple). En revanche, à l'intérieur du film, deux variantes de la compensation sont envisageables. La première voie est exclusivement assurée par les charges intrinsèques, c'est-à-dire les groupements ionisables portés par les chaînes polyélectrolytiques. Ce type de compensation des charges peut être décrit par l'équilibre 1.1 :

$Po\bar{l}Na^{+} + Pol^{+}C\bar{l} \leftrightarrows Po\bar{l}Pol^{+} + Na^{+}C\bar{l}$ (1.1)

où $Pol Na^+$ et Pol^+Cl^- sont des segments de chaînes du polyanion et du polycation, respectivement, accompagné de leur contre-ion.

Le deuxième mécanisme d'adsorption des polyélectrolytes de charges opposées implique les ions provenant de la dissociation ionique du sel en solution (Fig. 1.3) (Dubas and Schlenoff 2001; Farhat and Schlenoff 2001; Decher and Schlenoff 2003). Dans ce cas, le processus de compensation des charges au sein d'une multicouche est décrit par l'équilibre 1.2 :

 $Pol Na^+ + Pol^+Cl^- \leftrightarrows x[Pol Na^+, Pol^+Cl^-] + (1 - x)[Pol Pol^+] + (1 - x) [Na^+Cl^-]$ (1.2) où x est la fraction des sites appariés par voie extrinsèque. Cette fraction augmente avec la concentration de NaCl utilisée lors de la préparation des solutions des polyélectrolytes. Plus la concentration en sel est élevée plus la compensation des charges par voie extrinsèque est favorisée. Cependant, le moteur essentiel favorisant l'interaction entre les polyélectrolytes de charges opposées est le gain d'entropie correspondant à la libération des contre-ions des polyions et des molécules d'eau hydratant les polymères (Schlenoff *et al.* 2008).



Figure 1.3 : Représentation schématique de la formation d'une paire de couches de polyélectrolytes après interaction d'un polycation (rouge) et d'un polyanion (bleu). Les solutions des polyélectrolytes sont préparées en présence de sel. Cas général où la compensation des charges au sein de la multicouche est à la fois intrinsèque et extrinsèque.

Toutefois, il existe une concentration de sel spécifique à chaque film au-dessus de laquelle une décomposition du film multicouche est observée (Dubas and Schlenoff 2001). Ce

-13-

dernier phénomène peut également être observé selon la nature du sel utilisé, le pH des solutions, la température de la construction, voire la valeur du potentiel électrique appliqué à la multicouche lors de certaines mesures physico-chimiques (Boulmedais *et al.* 2006). Par ailleurs, le type de compensation de charge gouvernant la construction de la multicouche influence directement les propriétés structurales du film telles que l'épaisseur, la stabilité et l'interpénétration des chaînes (Schlenoff *et al.* 1998).

1.1.3. Polyélectrolytes forts et polyélectrolytes faibles

Les interactions électrostatiques jouent un rôle primordial dans la construction des films multicouches de polyélectrolytes. Elles sont dues aux groupements ionisables portés par les polyélectrolytes. Le taux d'ionisation d'un polyélectrolyte dissout dans une solution aqueuse dépend de la nature de ses groupements et du pH de la solution. Les polyélectrolytes sont classés en deux variétés, les polyélectrolytes *"forts"* et les polyélectrolytes *"faibles"*. Pour illustrer la différence entre ces deux classes, nous pouvons prendre l'exemple du système PSS/PAH formé d'un polyanion fort, le PSS, et d'un polycation faible, le PAH. Le pK_a du PSS est inférieur à 1. Par conséquent, le PSS est totalement ionisé à tous les pH usuels. En revanche, le degré d'ionisation du PAH, dont le pK_a vaut 8,8, dépend du pH. Ainsi, le taux de groupements amines protonés NH_3^+ , est réglable par l'intermédiaire du pH de la solution, alors que le PSS présente pratiquement tous ses groupements sulfonates sous la forme de SO_3^- et non SO₃Na.

1.1.4. Mode de croissance des films multicouches

Deux régimes de croissance des films multicouches de polyélectrolytes peuvent être distingués. Un régime linéaire où l'épaisseur du film augmente linéairement avec le nombre de dépôts et un régime exponentiel où l'évolution de l'épaisseur en fonction du nombre de couches adsorbées suit une loi exponentielle (Fig. 1.4). Le régime de croissance dépend, d'une part, du type de système polyélectrolytique utilisé et, d'autre part, des conditions physico-chimiques de construction du film.



Figure 1.4: Evolution de l'épaisseur d'un film $PEI-(PSS/PAH)_n$ (**O**) et d'un film $PEI-poly(acide L-glutamique/poly(L-lysine)) (PGA/PLL)_n ($ **D**) en fonction du nombre de paires de couches déposées, n, suivie par spectroscopie optique par guide d'onde (Lavalle et al. 2002).

1.1.4.1. Films à croissance linéaire

Après les premiers dépôts qui peuvent présenter une variation irrégulière de l'épaisseur du film, l'épaisseur d'un film à croissance linéaire présente une augmentation constante après chaque paire de couches de polyélectrolytes déposée. Le système PSS/PAH est l'exemple de référence de ce mode de croissance. Des mesures réalisées par réflectométrie des rayons X et réflectivité des neutrons sur des films construits avec des polyélectrolytes deutérés ont montré que les couches du système PSS/PAH ne pénètrent que les couches sous jacente constituant ainsi une structure pseudo-stratifiée avec un désordre local nommé *"fuzzy layers"* (Decher 1997). Il a été montré pour les films à croissance linéaire, dont PSS/PAH, que l'enthalpie de complexation des deux polyélectrolytes constituant le film était négative (réaction exothermique) (Laugel *et al.* 2006).

Un mécanisme de croissance linéaire a été proposé par Ladam et *al.* (Ladam *et al.* 2000). Leur modèle consiste à subdiviser le film en trois zones distinctes (Fig. 1.5). La zone I, située à l'interface substrat/film, correspond au film précurseur. La zone II constitue le cœur du film, où les chaînes ne subissent pas l'influence du substrat. La croissance linéaire du film lors de l'ajout de dépôts se traduit par une augmentation de l'épaisseur de la zone II uniquement. La zone III est la partie du film se trouvant à l'interface film/solution et est

sensible à l'influence de la solution. Le modèle des trois zones n'est valable qu'à partir d'un nombre suffisant de couches déposées sur le substrat. Le nombre précis de couches composant les zones I et III n'est pas connu, mais il dépend vraisemblablement du substrat, de la structure chimique des polyélectrolytes utilisés, et des conditions physico-chimiques de la construction.



Figure 1.5 : Modèle à trois zones d'un film multicouches de polyélectrolytes à croissance linéaire (Ladam et al. 2000).

1.1.4.2. Films à croissance exponentielle

Les films à croissance exponentielle ont été découverts pour les systèmes à base de polypeptides et de polysaccarides tels que poly(L-lysine)/Alginate (PLL/Alg) (Elbert et al. 1999), poly(L-lysine)/acide hyaluronique (PLL/HA) (Picart *et al.* 2001) et poly(L-acide glutamique)/poly(L-lysine) (PGA/PLL) (Lavalle *et al.* 2002). L'enthalpie de complexation des polyélectrolytes de tels systèmes prend des valeurs positives (Laugel *et al.* 2006). À la différence des films à croissance linéaire, les films à croissance exponentielle possèdent des caractéristiques physico-chimiques proches de celles des hydrogels dues à leur forte teneur en eau (Collin *et al.* 2004). La croissance exponentielle a pu être expliquée par la diffusion d'au moins un des polyélectrolytes au sein de toute la section du film (Picart *et al.* 2002). Un mécanisme détaillé a été décrit par Lavalle *et al.* (Lavalle *et al.* 2004).

Cependant, une transition du régime de croissance exponentielle au régime de croissance linéaire peut être observée. Au début de la construction d'un film multicouche formé de PAH et d'un mélange binaire de PGA et de PSS, l'épaisseur augmente exponentiellement avec le nombre de paires de couches déposées. À une certaine épaisseur critique, les auteurs ont observé cette transition qui pourrait être due aux coefficients de diffusion différents des deux polyanions diffusant dans le film (Hübsch *et al.* 2004). La transition exponentielle/linéaire a été également observée pour des films PLL/HA (Porcel *et al.* 2006).

1.1.5. Influence de certains paramètres physico-chimiques

Dans cette section, nous nous intéresserons à l'étude de certaines modifications structurales des films multicouches, telles que les phénomènes de gonflement et de dégonflement, causées par la variation de facteurs physico-chimiques tels que le pH, la force ionique et la température des solutions de polyélectrolytes.

1.1.5.1. pH des solutions de construction et de contact

L'épaisseur, la morphologie et la perméabilité aux ions des films multicouches de polyélectrolytes peuvent être modifiées indépendamment ou simultanément par le pH des solutions des polyélectrolytes pendant ou après la construction du film. L'effet du pH sur la structure des films est d'autant plus marqué que l'un des deux ou les deux polyélectrolytes sont faibles. La densité de charge des polyélectrolytes faibles est modulable par simple changement du pH de la solution dans laquelle ils sont dissouts. Cependant, la prévision de la densité de charge des polyélectrolytes dans un film est compliquée, voire impossible, en raison de la modification du p K_a des polyélectrolytes lorsqu'ils font partie intégrante du film (Rmaile and Schlenoff 2002).

La construction des films multicouches à différents pH a montré une modification très marquée de la structure des films. Une étude réalisée par Shiratori et Rubner a démontré qu'en contrôlant le pH des solutions de construction du système poly(hydrochlorure d'allylamine)/poly(acide acrylique) (PAH/PAA), il était possible de varier l'épaisseur d'une monocouche de l'un des polyélectrolytes adsorbés de 0,5 nm à 8 nm (Shiratori and Rubner 2000). Une autre étude réalisée sur des films formés de polyélectrolytes forts et de polyélectrolytes faibles a démontré également que l'épaisseur d'une paire de couches du film pouvait significativement varier lorsque le degré d'ionisation du polyélectrolyte faible avant son adsorption était inférieur à 70-90% (Choi and Rubner 2005). Par ailleurs, la variation du pH de la solution en contact avec le film réalisée à la fin de sa construction influe significativement sur les propriétés structurales de la multicouche. Ainsi, un film multicouche de PAH/PAA construit par l'alternance des solutions de PAH à pH 7,5 et de PAA à pH 3,5 puis mis en contact avec une solution tampon de pH 2,4 subit une transformation structurale menant à la formation de micropores irréversibles (Mendelsohn *et al.* 2000).

Le changement du pH de la solution en contact avec la multicouche a par ailleurs des effets de gonflement et de dégonflement. Hiller et Rubner ont montré qu'il était possible de gonfler et dégonfler réversiblement un film multicouche de PSS/PAH en variant le pH de la solution externe. Lorsque le film est construit à partir de solutions de polyélectrolytes à pH 9,5, puis gonflé à pH 3,5, il peut se dégonfler de façon réversible et quantitative sous l'action de l'augmentation progressive du pH de la même solution en contact avec le film (Hiller and Rubner 2003). Un résultat similaire a été observé pour d'autres films multicouches composés de polyélectrolytes forts et de polyélectrolytes faibles (Elzieciak *et al.* 2009).

Par ailleurs la mise en contact d'un film multicouche de polyélectrolytes avec des solutions de pH extrêmes peut conduire à la dissolution de la multicouche. En effet, un film de (PGA/PLL)_n, construit à pH 7,4, est dissout partiellement lorsque le pH de la solution en contact du film est de 1,5 ou de 13,5 (Boulmedais *et al.* 2003). Une autre conséquence du changement de pH de la solution en contact est la variation de la perméabilité des films multicouches aux ions. Une étude réalisée par Harris et Bruening sur le système PSS/PAH a montré que sa perméabilité à des ions multivalents était invariable dans une gamme de pH se situant entre 3,2 et 6,3 mais augmentait significativement à des pH basiques (Harris *et al.* 2000). De plus, Chung et Rubner ont montré que la libération du bleu de méthylène préalablement confiné dans une multicouche de PAH/PAA est contrôlable par simple ajustement du pH de la solution en contact avec le film (Chung and Rubner 2002).

De plus, d'autres films multicouches de polyélectrolytes réalisés sur des particules colloïdales ont également montré leur sensibilité au pH de la solution externe. Une fois l'assemblage multicouche réalisé, les particules sont dissoutes afin d'obtenir des capsules. Ces capsules peuvent enfermer des biomolécules. En effet, par changement de pH, il est possible de rendre perméable la membrane de la capsule afin de confiner ou de libérer des protéines ou des enzymes (Lvov *et al.* 2001; Sukhorukov *et al.* 2001; Antipov *et al.* 2002; Antipov and Sukhorukov 2004).

1.1.5.2. Force ionique des solutions de construction et de contact

Un polyélectrolyte en solution aqueuse est accompagné par des contre-ions assurant sa neutralité électrique. La conformation de ses chaînes est liée à sa densité de charge en solution. Les chaînes d'un polyélectrolyte fortement chargé (cas d'un polyélectrolyte fort) ou mis dans une solution à basse force ionique adoptent une conformation étirée à cause des répulsions électrostatiques entre les charges fixes portées par les groupements ionisables du polyélectrolyte. En revanche, lorsqu'un polyélectrolyte présente une faible densité de charge, ou s'il est mis dans une solution de force ionique élevée, les répulsions électrostatiques entre les charges fixes portées par les charges des répulsions électrostatiques entre les charges fixes portées par les répulsions électrostatiques entre les charges fixes portées, les répulsions électrostatiques entre les charges fixes portées par une chaîne diminuent en raison de l'écrantage des charges du polyélectrolyte par les ions du sel (Fig. 1.6).



Figure 1.6 : Effet de la force ionique sur la conformation d'une chaîne de polycation en solution.

L'effet du sel sur la conformation des chaînes des polyélectrolytes en solution se retrouve lors de la construction d'un film. En effet, l'augmentation de la concentration en sel des solutions de polyélectrolyte conduit à des films plus épais en raison de la conformation en pelote que tendent à adopter les chaînes (Decher and Schmitt 1992; Lvov *et al.* 1993; Ladam *et al.* 2000). L'exemple montré dans la figure 1.7 illustre l'effet de la force ionique des solutions de polyélectrolyte sur la construction d'un film multicouche (PDADMA/PSS)_n où PDADMA désigne le poly(diallyldiméthylammonium). Les auteurs de ce travail ont pu observer par microscopie à force atomique une différence significative de la morphologie, de l'épaisseur et de la rugosité de ce système lorsque le film était construit à différents taux de sel. Par ailleurs, une transition du régime de croissance du film a été observée. La croissance passe du régime linéaire au régime exponentiel quand la force ionique des solutions des polyélectrolytes augmente (McAloney *et al.* 2001). Cet effet a également été observé par Picart *et al.* sur un film PSS/PAH (Picart *et al.* 2004).

La force ionique de la solution dans laquelle le film multicouche est conservé a un effet sur la stabilité de ce dernier. Une augmentation importante de la force ionique de cette solution peut provoquer la destruction de la multicouche. La quantité de contre-ions qu'un film multicouche peut contenir sans destruction dépend à la fois de la nature du contre-ion et du couple de polyélectrolytes utilisé. À titre d'exemple, une multicouche de PSS/PDADMA résiste à la décomposition lorsqu'elle est mise en contact avec une solution saline de concentration inférieure à 2 M en NaCl. En revanche, une multicouche de PAA/PDADMA se décompose à partir de la concentration 0,4 M du même sel. D'autres systèmes tels que PSS/PAH sont beaucoup plus résistants à l'augmentation de la force ionique de la solution. Ainsi, ce dernier ne se décompose qu'à une concentration supérieure à 5 M en NaCl (Dubas and Schlenoff 2001).



Figure 1.7: Evolution de l'absorbance à $\lambda = 217$ nm (maximum d'absorption de PSS) par spectrophotométrie UV/visible lors de la construction d'un film (PDADMA/PSS)_n à différentes concentrations en NaCl (McAloney et al. 2001).

L'incorporation des ions dans un film multicouche est accompagnée par le gonflement de la structure. En effet, ce gonflement est dû à l'entrée des molécules d'eau solvatant les ions du sel. Le degré de gonflement d'une multicouche de polyélectrolytes reflète son affinité pour l'eau, c'est-à-dire son caractère hydrophobe/hydrophile. Dubas et Schlenoff ont calculé le coefficient de gonflement, $Q_{gonflement}$ (équation 1.3) de quelques films multicouches de polyélectrolytes :

$$Q_{\text{gonflement}} = \%$$
 gonflement / [sel]

(1.3)

où le pourcentage de gonflement du film correspond à la variation relative d'épaisseur du film quand la concentration en sel passe de 0 à une valeur non nulle, [sel]. Ils trouvent pour les systèmes PAA/PDADMA, PSS/PDADMA et PSS/PAH les coefficients de gonflement 400 M^{-1} , 20 M^{-1} et moins de 1 M^{-1} , respectivement (Dubas and Schlenoff 2001).

Par ailleurs, l'effet de l'augmentation de la force ionique de la solution en contact sur un film multicouche PLL/HA, a récemment été étudié par Mjahed *et al.* Le film multicouche PLL/HA est un film à croissance exponentielle en présence de NaCl à 0,15 M (Picart *et al.* 2002). Lorsque la force ionique de la solution externe était augmentée, les auteurs ont pu observer, par microscopie confocale à balayage laser, la formation de cavités à l'intérieur de la multicouche (PLL/HA)₅₀-PLL^{FITC}, se terminant par le dépôt d'une couche de PLL marquée à l'isothiocyanate de fluorescéine (FITC). En effet, après construction du film à 0,15 M de NaCl, il a été mis en contact avec des solutions salines de forces ioniques de plus en plus élevées pendant quelques minutes (Fig. 1.8). L'effet du choc osmotique engendré par le passage du film d'un environnement de force ionique de 0,15 M à 0,48 M induit la formation de cavités à l'intérieur de la multicouche PLL/HA.



Figure 1.8: Images de la section verticale d'un film $(PLL/HA)_{50}$ - PLL^{FITC} construit à 0,15 M de NaCl et observée par microscopie confocale à balayage laser (CLSM): **-a**-1 min d'exposition à 0,15 M, **-b**-1 min d'exposition à 0,375 M, **-c**-8 min d'exposition à 0,48 M (Mjahed et al. 2009).

1.1.5.3. Température de construction

L'effet de la température de construction des films multicouches de polyélectrolytes sur leurs propriétés structurales a également été décrit en littérature. Le travail de Büscher et de ses collaborateurs a montré que le film multicouche PSS/PAH devenait plus épais lorsque la température d'adsorption des polyélectrolytes augmentait progressivement de 5 à 40 °C (Büscher *et al.* 2002). Ce même comportement a été observé pour le système PSS/PDADMA comme illustré par la figure 1.9 (Salomäki *et al.* 2005).



Figure 1.9: Evolution de la croissance d'un film (PDADMA/PSS)_n suivie par microbalance à cristal de quartz en fonction de la température des solutions de polyélectrolytes. L'axe des ordonnées représente la partie imaginaire de l'impédance acoustique locale (Im ζ_0 en Rayl= kg m⁻²s⁻¹) proportionnelle à la masse (Δm) du polyélectrolyte déposé par la relation : $\Delta m = \Delta \text{Im } \zeta_0 / \text{fréquence de l'oscillateur (Salomäki et al. 2005).}$

La raison pour laquelle la température induit une augmentation de l'épaisseur du film n'a pas encore été clarifiée. Il est supposé que la température a un effet similaire que celui de la force ionique. C'est-à-dire qu'elle induirait une réduction des répulsions mutuelles intrachaînes des polyélectrolytes menant à leur dépôt en conformation pelote et d'où l'obtention d'épaisseur importante (Salomäki *et al.* 2005).

1.1.6. Effet de la nature de l'anion du sel sur la construction

L'influence des électrolytes sur divers phénomènes physico-chimiques et biologiques a été largement étudiée depuis la fin du 19^{ème} siècle. La mise en évidence d'un effet de la nature de l'anion du sel sur la conformation des macromolécules est due au physiologiste allemand Franz Hofmeister en 1888. Il a montré que la solubilité des protéines du blanc d'œuf dépendait non seulement de la force ionique de l'électrolyte mais aussi de la nature de l'anion de l'électrolyte utilisé. Comme le montre la figure 1.10, la solubilité des protéines dans une solution aqueuse saline dépend de deux effets antagonistes.



Franz Hofmeister (1850-1922) (www.scienceandsociety.co.uk).



Figure 1.10 : Effets "salting-in" et "salting-out" (Koelman and Roehm 2005).

À concentration saline modérée (inférieure à 1 ou 2 M, zone verte), une augmentation de celle-ci entraîne une augmentation de la solubilité des protéines. Dans cette gamme de concentration saline, les ions du sel, accompagnés par leur eau de solvatation, écrantent par voie électrostatique les charges ioniques des protéines et les rend plus hydratées grâce à leur eau de solvatation. Ceci induit une augmentation de leur solubilité en solution (effet nommé "salting-in"). À plus forte concentration saline (zone rose), les ions du sel rentrent en compétition avec les protéines pour la solvatation. La surabondance d'ions à solvater rend la quantité de solvant insuffisante pour dissoudre les protéines, d'où leur précipitation (effet nommé "salting-out").

Cette étude a permis à Hofmeister de proposer un classement des anions suivant leur aptitude à solubiliser les protéines. Ce classement, appelé "série de Hofmeister" (Fig. 1.11), correspond à l'augmentation de la solubilité des protéines (salting-in) lorsque l'anion du sel passe de l'ion hydroxyde OH^- à l'ion perchlorate CIO_4^- (Hofmeister 1888).

Figure 1.11 : Série de Hofmeister de classification de quelques anions monovalents. De gauche à droite les anions solubilisent mieux les protéines. Les termes "cosmotrope" et "chaotrope" se rapportent respectivement aux anions de sels qui stabilisent et déstabilisent la structure des protéines en solution (Hofmeister 1888).

Les anions classés à gauche de l'ion Cl⁻, appelés anions cosmotropes, sont connus par leur petite taille (rayon ionique) et leur importante couche de solvatation. Ils sont fortement hydratés et ne cèdent pas leur eau de solvatation lors de leur interaction avec une macromolécule. Par conséquent, les anions cosmotropes induisent une diminution de la solubilité des protéines et entraînent leur cristallisation, d'où leur appellation d'anions cosmotropes ou d'anions "salting-out".

Les anions classés à droite de l'ion Cl⁻ sont appelés anions chaotropes ou anions "salting-in". Généralement, ces anions ont une faible hydratation et une importante taille par rapport à celles des anions cosmotropes. Lors de leur interaction avec une macromolécule, les anions chaotropes sont supposés céder facilement leur eau de solvatation pour interagir fortement avec les charges positives fixes de la macromolécule. Cette eau cédée permet d'hydrater la protéine et ainsi d'augmenter sa solubilité (Hofmeister 1888).

Des études approfondies concernant cette classification des anions ont été réalisées depuis les travaux de Hofmeister. Elles ont pu démontrer que la série jouait un rôle très significatif dans des phénomènes biologiques et physico-chimiques. Parmi les principales études, nous pouvons citer celle de l'effet des anions sur la formation de canaux ioniques dans les membranes biologiques et sur la pression de surface des solutions électrolytiques (Collins and Washabaugh 1985; Baldwin 1996; Cacace *et al.* 1997).

Cependant, l'origine précise de l'action des anions sur la conformation des macromolécules n'est pas encore clarifiée et aucune explication à l'échelle moléculaire n'existe à ce jour. En effet lors du changement d'anion, plusieurs autres paramètres entre en jeu en plus de la couche de solvatation.

Des investigations expérimentales menées par Von Hippel et ses collaborateurs ont montré que les anions chaotropes et les anions cosmotropes se liaient respectivement fortement et faiblement aux charges positives fixes d'une macromolécule donnée. La grandeur physique sur laquelle ils se sont basés pour expliquer le phénomène de Hofmeister est l'énergie libre de liaison de l'anion avec la macromolécule. Cette énergie a été mesurée pour différents anions en contact avec des gels de polyacrylamide (Fig. 1.12) maintenus dans une colonne chromatographique (Von Hippel *et al.* 1973).



Figure 1.12 : Structure du polyacrylamide.

Le principe de l'expérience était de mesurer la constante de liaison des différents anions aux groupements amides portés par le polyacrylamide (groupements existant également chez les protéines). Ces constantes de liaison correspondent à l'affinité *relative* des groupements amides pour les ions du sel par rapport à leur affinité pour l'eau. Von Hippel *et al.* ont pu montrer que les anions "liés" au polyacrylamide et n'entraînant pas sa déstabilisation sont les anions cosmotropes de la série de Hofmeister. En revanche, ceux responsables de la déstabilisation du polymère sont les anions chaotropes (Von Hippel *et al.* 1973).

Par ailleurs, Salomäki *et al.* ont été les premiers à tester l'effet de l'anion du sel sur la croissance des films multicouches de polyélectrolytes. Ils ont montré que les films PSS/PDADMA devenaient de plus en plus épais lorsque les solutions des deux polyélectrolytes contenaient des anions chaotropes (Fig. 1.13) (Salomäki *et al.* 2004). Ce comportement a été expliqué par la forte interaction des anions chaotropes avec les groupements ionisables portés par les chaînes du PDADMA. En effet, à la différence des anions cosmotropes connus pour leur forte hydratation qui ne leur permet pas d'interagir fortement avec les chaînes de PDAMA, les anions chaotropes dont la sphère de solvatation est petite interagissent fortement avec les chaînes du PDAMA. Cette forte interaction mène à une augmentation de l'écrantage des charges des polyélectrolytes réduisant ainsi les répulsions intra-chaînes polymériques qui adoptent une conformation en pelote (Fig. 1.14). Cette conformation conduit au dépôt des polyélectrolytes en conformation pelote, d'où l'épaisseur importante observée. Le même comportement a été observé pour le système

PSS/PAH (*Cf.* Chapitre 3). De plus, l'effet du cation du sel sur la construction du film multicouche PSS/PDADMA a été abordé par Dubas et Schlenoff. Ils ont conclu que moins le cation du sel est hydraté plus sa liaison avec le polyanion est forte et plus l'épaisseur du film est importante (Dubas and Schlenoff 1999).



Figure 1.13 : Epaisseurs du film PSS/PDADMA mesurées par ellipsométrie. Les multicouches sont construites dans différents sels de sodium à 0,1 M (Salomäki et al. 2004).



Figure 1.14 : Schéma représentant l'effet de la nature chaotrope de l'anion de sel sur la conformation d'une chaîne d'un polycation. -a- : Les anions cosmotropes (par exemple F ou Cl), se lient faiblement aux charges positives fixes portées par la chaîne de polycation. -b- : les anions chaotropes (par exemple NO_3^- ou ClO_4^-) se lient fortement aux charges positives fixes portées par la chaîne de polycation conduisant à un écrantage plus important dans la chaîne par rapport à celui réalisé par les ions cosmotropes et par conséquent à une chaîne en conformation pelote.

L'effet des anions monovalents de Hofmeister sur d'autres modèles macromoléculaires tels que les membranes lipidiques modèles a également été examiné. La pression de surface contrôlant la construction de la membrane s'est montrée significativement dépendante de la nature de l'anion du sel utilisé (Aroti *et al.* 2007; Leontidis and Aroti 2009; Leontidis *et al.* 2009).

1.2. Films multicouches obtenus par liaisons covalentes en chimie "click"

Les films multicouches dont la cohésion est assurée par des liaisons covalentes ont la caractéristique d'être résistants aux variations physico-chimiques externes. Ils sont plus robustes et peuvent se construire en présence d'un seul type de polyélectrolyte doté de fonctions permettant à la réalisation de la liaison covalente.

1.2.1. Chimie de la réaction covalente "click"

La réaction entre un groupement "azide" et un groupement "alcyne" (alkyne en anglais) a été découverte par le chimiste allemand Rolf Huisgen en 1984. La réaction correspond à une cycloaddition 1,3-dipolaire et est appelée "la cycloaddition de Huisgen" (Huisgen 1984; Huisgen 1989). Le milieu réactionnel était chauffé entre 60 et 120°C pendant toute la synthèse qui allait de quelques heures à quelques jours et le produit final était à un mélange de régioisomères 1,4 et 1,5-triazole (Fig. 1.15.a) en proportions molaires variables (Huisgen 1984).



Figure 1.15 : Réaction de cycloaddition 1,3 dipolaire entre un groupement azide et un groupement alcyne; *-a-* De Huisgen (Huisgen 1984) ; *-b-* Catalysée par l'ion Cu(I) (Rostovtsev et al. 2002; Tomøe et al. 2002; Wu and Fokin 2007).

En 2002, la découverte du catalyseur Cu(I) par le groupe de Sharpless et celui de Meldal a permis de rendre la réaction régiosélective et d'accélérer sensiblement la cinétique de la réaction de Huisgen (Rostovtsev *et al.* 2002; Tomøe *et al.* 2002 ; Wu and Fokin 2007).

Ainsi, par la seule présence de Cu(I) à température ambiante, la cycloaddition 1,3-dipolaire génère exclusivement l'hétérocycle 1,2,3-triazole disubstitué en position 1,4 (Fig. 1.15.b) et voit sa vitesse multipliée par 10^5 par rapport à celle de Huisgen. Cette réaction peut s'effectuer dans l'eau ainsi que dans une variété de solvants organiques. Par ailleurs, le triazole formé est très stable en milieu physiologique et est insensible aux variations de pH (4 à 12) et de température (0 à 160 °C) (Krivopalov and Shkurko 2005). Plusieurs propositions ont été suggérées quant au rôle catalytique du Cu(I) dans l'accélération de la réaction de Huisgen. En 2005, Sharpless et ses collaborateurs ont proposé un mécanisme décrivant la cycloaddition 1,3-dipolaire en présence du Cu(I) (Fig. 1.16) (Himo *et al.* 2005).



Figure 1.16 : Mécanisme de la réaction chimie "click" proposé par l'équipe de Sharpless. Étape 1: Coordination du Cu(I) sur un alcyne terminal (composé A) pour former l'acétylure de cuivre (intermédiaire B). Étape 2 : Coordination d'un groupement azide terminal au cuivre de l'intermédiaire B par l'atome d'azote la plus riche en électrons pour former l'intermédiaire C. Étape 3 : Attaque de l'azote terminal de l'azide sur le carbone terminal de l'acétylure pour former un hétérocycle à six membres, l'intermédiaire D. Étape 4 : Un réarrangement dans l'intermédiaire D permettra d'obtenir un dérivé aromatique (intermédiaire E). Le cycle catalytique est terminé à l'étape 5 par la libération du catalyseur Cu(I) et la formation d'un triazole (Himo et al. 2005).

Grâce à l'étude de films covalents à base de polymères chargés négativement, positivement ou neutre, l'influence d'un intermédiaire réactionnel positivement chargé a été mise en évidence lors de la croissance des films multicouches composés de polymère-azide (Az) et de polymère-alcyne (Alk) (Jierry *et al.* 2010). Cet intermédiaire, appelé complexe- π Cu(I)-alcyne, est obtenu lors de la réaction des ions Cu(I) avec des groupements alcynes du polymère-*Alk* (Fig. 1.17). Il a été démontré que l'épaisseur des films multicouches composés de polyanion-*Az*/polymère neutre-*Alk* était significativement plus importante que celle des films multicouches composés de polymère neutre-*Az*/polyanion-*Alk*. Le rendement supérieur de la réaction "click" dans le premier système est dû à la formation d'un complexe positif généré à la suite de la coordination de l'ion Cu(I) sur le groupement alcyne du polymère neutre-*Alk*. Ce complexe une fois formé permet d'accélérer la cinétique de la réaction "click" se passant entre le polymère neutre-*Alk* et le polyanion-*Az* où dans un premier temps les polymères s'adsorbent par voie électrostatique avant que la réaction "click" n'ait lieu.



Figure 1.17 : Schéma du mécanisme proposé de la réaction "click" catalysé par les ions Cu(I) entre des groupements azide et des groupements alcyne et impliquant la formation d'un complexe Cu(I)-alcyne chargé positivement. Étape 1 : Interaction entre un ion Cu(I) et un groupement alcyne. Étape 2 : Formation du complexe positif Cu(I)-Alcyne. Étape 3 : Interaction du complexe avec un groupement azide et réalisation de la réaction "click". Étape 4 : Formation du triazole et libération du catalyseur Cu(I) (Bock et al. 2006 ; Hefner et al. 1984).

1.2.2. Principe de la construction

Le groupe de Caruso est parvenu à construire par la méthode couche-par-couche des films uniquement à base de poly(acide acrylique) (PAA) obtenus par la réaction "click", (Such *et al.* 2006) (Fig. 1.19). La construction du film était réalisée en trempant le substrat alternativement dans une solution de PAA modifié à 16% par des groupements azide (PAA-*Az*) et une solution de PAA modifié à 14% par des groupements alcyne (PAA-*Alk*). Un rinçage après chaque adsorption de polymère était effectué afin d'éliminer les chaînes de
polymères non adsorbées. Le temps de chaque dépôt était de 20 min. La formation d'une paire de couches était assurée par la formation d'une fonction triazole entre les chaînes de PAA-Az et les chaînes de PAA-Alk suite à la cycloaddition 1,3-dipolaire catalysée par Cu(I) (Fig. 1.15.b). De plus, l'équipe a pu observer par spectrométrie UV-visible que l'absorbance du complexe cuivre-PAA à 240 nm (Schuetz and Caruso (2003)) croissait linéairement en fonction du nombre de paires de couches déposées lors de la construction du film (PAA-Alk/PAA-Az)_n. L'épaisseur des films (PAA-Alk/PAA-Az)_n a été mesurée par ellipsométrie et était 25 ± 6 nm et 38 ± 4 nm pour quatre et huit paires de couches, respectivement.

D'après le diagramme de Pourbaix (Diagramme potentiel-pH décrivant les différents domaines d'existence ou de prédominance d'un élément chimique) de la stabilité des différentes espèces cuivreuses en solution (Fig. 1.18), l'espèce Cu(I) n'est pas stable en solution aqueuse. Ainsi, les ions catalyseurs Cu(I) sont produits grâce à la présence d'un réducteur, l'ascorbate de sodium, qui permet de réduire le Cu(II) provenant de la dissolution du sulfate de cuivre (CuSO₄) en Cu(I) (Neiadas and Robert 1958; Heller Jr. and Guyon 1968; Randall *et al.* 1968; Creutz 1981). À cause de l'instabilité de l'ascorbate de sodium en présence d'oxygène (provenant de l'air), les solutions de trempage et de rinçage des polymères ont été fraîchement préparées avant chaque dépôt de polymère.



Figure 1.18 : Diagramme potentiel-pH du système CuSO₄ - eau à 25°C (Grujicic and Pesic 2002).

Il peut être intéressant de noter qu'un film à base de PAA obtenu par la réaction "click" construit à pH 3,5 puis mis en contact avec une solution à pH 9,5 ne se décompose pas. Cette stabilité confirme que le film est construit grâce à des liaisons covalentes; elle écarte de plus l'hypothèse de l'intervention de liaisons hydrogène dans la construction du film puisqu'elles se dissocieraient à pH basique (Such *et al.* 2006).



Figure 1.19 : -*a*- : Construction couche-par-couche de films PAA_{Az}/PAA_{Alk} par chimie "click" en utilisant l'ascorbate de sodium comme réducteur chimique des ions Cu(II). -*b*- : Absorbance du film PAA_{Az}/PAA_{Alk} mesurée par spectrophotométrie UV-visible en fonction du nombre de paires de couches. La flèche verticale correspond à l'évolution des absorbances à $\lambda = 240$ nm qui est relative à la formation d'un complexe entre l'ion Cu(I) et le PAA. Le graphique à l'intérieur correspond à l'évolution de paires de couches déposées et montre la croissance du film à chaque dépôt (Such et al. 2006).

Récemment, Rydzek *et al.* ont pu construire la même architecture de films en générant le catalyseur Cu(I) par application d'un potentiel électrique au lieu d'utiliser l'ascorbate de sodium (Fig. 1.20). Ils sont parvenus à démontrer que la croissance des films multicouches dépend de trois importants facteurs : la concentration du PAA, la concentration des ions Cu(II) et le temps d'application du potentiel électrique pour réduire les ions Cu(II) en ions Cu(I). Une augmentation de l'un de ces trois paramètres induisait une augmentation de la masse déposée par couche (Rydzek *et al.* 2010).



Figure 1.20: -a-: Construction couche-par-couche de films PAA_{Az}/PAA_{Alk} par chimie "click" en appliquant un potentiel électrique de -350 mV pour générer le catalyseur Cu(1). –b-: Evolution des fréquences normalisées et des dissipations du film PAA_{Az}/PAA_{Alk} suivie par QCM électrochimique (EC-QCM) au cours de la construction (Rydzek et al. 2010). Les symboles correspondent aux harmoniques v = 3 (ronds noirs), 5 (ronds blancs) et 7 (triangles noirs).

1.3. Films multicouches obtenues par interactions hydrogène

Les films multicouches construits par l'alternance de polymères neutres et faisant intervenir des liaisons hydrogène ont été étudiés par plusieurs équipes dans les années 1990. À titre d'exemple, Rubner et ses collaborateurs ont étudié des systèmes composés de polyaniline et de polymères hydrosolubles comme le poly(oxyde d'éthylène), le poly(vinyl pyrolidone) ou le poly(acrylamide). L'épaisseur correspondant à chaque système croît linéairement avec le nombre de dépôts (Stockton and Rubner 1997). Wang et al. ont montré qu'il était possible de détruire des multicouches de poly(acide acrylique) et de poly(4-vinylpyridine) construit via des interactions hydrogène à pH acide par simple augmentation du pH externe (Wang et al. 1997). Ce comportement a confirmé qu'il s'agissait bien d'interactions hydrogène qui gouvernaient la construction du film multicouche. Le même résultat a été observé avec d'autres systèmes tels que poly(acide acrylique)/poly(acide méthacrylique), PAA/PMAA (Sukhishvili and Granick 2002). Cette même équipe est parvenue à construire des multicouches par compétition entre des interactions électrostatiques et des liaisons hydrogène. Il s'agit d'un système composé de blocs copolymères composés de (PAA-PDADMA) comme polycation et de PMAA comme polyanion. À pH acide la cohésion entre le copolymère et le PMAA est assurée par des liaisons hydrogène entre les groupements carboxyliques des deux polyacides, le PMAA et le PAA tandis qu'à pH neutre ou légèrement basique, ce sont les interactions électrostatiques entre le PMAA et le PDADMA qui gouvernent la construction et la stabilité du film (Kharlampieva and Sukhishvili 2003; Kharlampieva and Sukhishvili 2006)).

1.4. Investigation électrochimique des films multicouches

L'étude, en présence d'une sonde électrochimique, de films multicouches de polyélectrolytes construits sur des électrodes conductrices permet de donner des informations sur leur perméabilité et leur potentiel interne appelé potentiel de Donnan. Du point de vue électrochimique, les films multicouches peuvent être rangés dans deux catégories. La première correspond à des multicouches comportant au moins un polyélectrolyte à propriétés rédox, c'est-à-dire possédant des groupements électrocactifs greffés sur sa chaîne. Ces groupements possédant une réponse électrochimique lorsqu'ils sont soumis à un potentiel

électrique. La deuxième catégorie regroupe les multicouches de polyélectrolytes électroactivement inertes mais dont la réponse électrochimique se révèle lorsqu'ils sont en contact avec des ions qui sont des sondes électrochimiques. La perméabilité de tels films aux ions rédox se mesure par la quantité d'ions qui traversent la multicouche, elle-même reliée à l'intensité des courants d'oxydation et de réduction de ces ions. Dans cette section, nous nous intéresserons aux études électrochimiques réalisées sur ces deux variétés de films multicouches, et en particulier à l'effet du changement physico-chimique des conditions de construction des films et de mesure sur la réponse électrochimique fournie par la voltampérométrie cyclique (Cf. chap. 2).

1.4.1. Films multicouches à propriétés rédox

Il existe un grand nombre de publications concernant les multicouches de polyélectrolytes dotées de propriétés rédox. À titre d'exemple, Laurent et Schlenoff ont étudié des multicouches rédox composées de PSS comme polyanion et de poly(butyl viologène) (PBV) comme polycation à propriété rédox. Les viologènes sont des dérivés bipyridine dont la réaction d'oxydo-réduction est monoélectronique et réversible. Ils présentent en outre des propriétés électrochromiques, c'est-à-dire que leur couleur varie avec leur état d'oxydation. Ils ont montré grâce aux voltampérogrammes présentés en figure 1.21 que la construction couche-par-couche du film pouvait être suivie grâce à l'augmentation de l'aire des courants d'oxydation et de réduction du viologène à chaque dépôt (Laurent and Schlenoff 1997; Schlenoff *et al.* 1998).

D'autres systèmes multicouches à propriétés rédox ont été étudiés par le groupe de Calvo et le groupe d'Anzai. Ces systèmes correspondent à des couples de polyélectrolytes composés de PAH portant des groupements rédox et de polyanions non rédox tels que le PSS ou le poly(vinyl sulfonate) (PVS). Le PAH a été fonctionnalisé par greffage covalent de groupements rédox comme le ferrocène (un composé organométallique rédox de formule $Fe(C_5H_5)_2$) (Hodak *et al.* 1997; Liu and Anzai 2003; Liu *et al.* 2003) et l'osmium bipyridine (un dérivé bipyridine doté d'un caractère rédox) (Calvo *et al.* 2000; Calvo *et al.* 2001).



Figure 1.21 : Voltampérogrammes cycliques d'un film multicouche de poly(4-styrène sulfonate)/poly(butyl viologène) (PSS/PBV) enregistrés par une électrode d'or. Par ordre d'intensité de courant croissante, les courbes correspondent à des films de 2, 4, 6, 8 et 10 paires de couches. La vitesse de balayage du potentiel vaut 50 mV/s (Laurent and Schlenoff 1997; Schlenoff et al. 1998).

L'évolution de l'aire des courants d'oxydation et de réduction des groupements rédox permet de suivre la construction des films multicouches étape par étape. Ces réactions d'oxydo-réduction perturbent l'électroneutralité de la multicouche qui peut être rétablie par la diffusion d'ions du sel de la solution. Ce processus de maintien de l'électroneutralité de la multicouche en contact avec une solution saline est gouverné par le potentiel de Donnan qui est dû à un excès de charges fixes, portées soit par les polycations soit par les polyanions, non compensées de manière intrinsèque, dans le film.

1.4.2. Potentiel de Donnan des films multicouches

Les premières mesures électrochimiques du potentiel de Donnan pour des films organiques ont été réalisées dans les années 1980 par Anson et Doblhofer (Naegeli et al. 1986; Ugo and Anson 1989; Doblhofer and Zhong 1991). Le potentiel de Donnan est déterminé par référence au potentiel rédox apparent E^0 obtenu avec l'électrode de travail nue (*Cf.* Chapitre 2) suivant l'équation 1.4 :

$$E_{1/2} = E^0 + \Delta \Phi_{\rm D} \tag{1.4}$$

où $E_{1/2}$ est le potentiel rédox apparent du film construit sur l'électrode de travail correspondant à la demi-somme des potentiels aux pics d'oxydation et de réduction de la sonde. Le terme E^0 est égal à la demi-somme des potentiels aux pics d'oxydation et de réduction de la sonde en contact avec l'électrode nue. Le terme $\Delta \Phi_{\rm D}$ correspond au potential de Donnan qui résulte de la présence de charges fixes à l'intérieur du film (Doblhofer and Vorotyntsev 1994).

Calvo et ses collaborateurs ont étudié par VC le potentiel de Donnan d'un film multicouche composé de PAH portant des groupements d'osmium bipyridine (PAH-Os) et de PVS. L'évolution du potentiel de Donnan et de l'intensité des courants du couple rédox Os(II)/Os(III) a été étudiée en fonction, d'une part, du pH des solutions polyélectrolytiques et, d'autre part, de la force ionique à laquelle le film a été construit (Hodak *et al.* 1997; Calvo and Wolosiuk 2002). Le système étudié est formé d'un polyélectrolyte fort, le PVS, et d'un polyélectrolyte faible, le PAH-Os. Ce dernier porte sur ses chaînes des groupements amine dont la densité de charge dépend du pH de la solution (équation 1.5) :

$$R-NH_2 + H^+ \leftrightarrows R-NH_3^+ \tag{1.5}$$

Lorsque le pH de construction du film augmente, la densité de charge du PAH-Os diminue en raison de la déprotonation de NH_3^+ , les chaînes adoptent une conformation en pelote à cause de la réduction des répulsions mutuelles intra-chaînes des groupements NH_3^+ encore présents et s'adsorbent en plus grande quantité que lorsque les chaînes sont en conformation étirée. La présence d'un grand nombre de chaînes de PAH-Os dans une construction multicouche induit une augmentation des courants d'oxydation et de réduction du couple rédox Os(II)/Os(III) (Fig. 1.22.a).



Figure 1.22: Voltampérogrammes cycliques enregistrés par une électrode d'or modifiée par un film multicouche $(PAH-Os/PVS)_4$ -PAH-Os construit dans différentes conditions : **-a-**: construction à différentes pH des solutions de polyélectrolytes 3,5 ; 5,5 ; 7,3 ; 8,3 et mesure à pH 7,3 (0,2 M KNO₃). **-b-**: construction à pH neutre et différentes forces ioniques des solutions de polyélectrolytes 8, 40, 137, 481, 932 et 1500 mM de KNO₃ (Tagliazucchi et al. 2007).

Par ailleurs, lorsque la force ionique des solutions de construction du film augmente, l'écrantage des charges ioniques des deux polyélectrolytes par les ions du sel augmente et induit l'observation de deux comportements distincts sur les voltampérogrammes de la figure 1.22.b. D'une part, une augmentation de l'intensité des courants due à l'augmentation de la quantité de chaînes de polyélectrolytes adsorbées en conformation pelote et d'autre part, un déplacement du potentiel rédox vers les valeurs plus négatives à cause de l'augmentation de l'écrantage des charges positives fixes portées par le PAH-Os.

1.4.3. Perméabilité des films multicouches non rédox

Dans la section précédente, nous avons évoqué des films multicouches à propriétés rédox et l'influence du pH et de la force ionique sur leur comportement en voltampérométrie cyclique. Dans cette section, nous nous intéresserons à l'étude de la perméabilité à des ions sondes électroactifs de films multicouches inertes du point de vue électrochimique.

1.4.3.1. Perméabilité des multicouches à des ions non électroactifs

Plusieurs études ont montré la sélectivité ionique spécifique des films multicouches de polyélectrolytes (Harris and Bruening 2000; Harris et al. 2000; Salloum and Schlenoff 2004). Des travaux de conductivité électrique d'une multicouche PSS/PAH mise au contact d'électrolytes mono et divalents ont révélé la sélectivité de la multicouche par rapport à la valence de l'ion de l'électrolyte (Krasemann and Tieke 2000) (Fig. 1.23). Il ressort en particulier de cette étude que les ions SO_4^{2-} sont rejetés bien plus efficacement que les ions Cl^{-} .



Figure 1.23 : Modèle d'acceptation d'ions monovalents et de rejet d'ions divalents par le système PSS/PAH (Krasemann and Tieke 2000).

Le rejet des ions divalents est d'autant plus efficace que le nombre de couches déposées est grand. Par conséquent, le système PSS/PAH a été considéré comme une barrière aux ions divalents et donc utilisable pour séparer des ions mono et divalents (Krasemann and Tieke 2000). En comparant la perméabilité de la même multicouche aux ions monovalents à sa perméabilité aux ions multivalents tels que les ions ferricyanures $Fe(CN)_6^{3-}$, le rapport atteint plusieurs centaines (Harris *et al.* 2000). Par ailleurs, la perméabilité de tels systèmes à des espèces dépourvues d'activité électrochimique s'est montrée dépendante de la taille et de la masse moléculaire de la molécule traversant la multicouche. Un rapport de perméabilité aux espèces glucose et sucrose dépassant 150 a été trouvé pour une multicouche PSS/PAH de sept paires de couches (Liu and Bruening 2004).

1.4.3.2. Perméabilité des multicouches à des ions sondes électroactifs

La mesure de la perméabilité d'un film multicouche de polyélectrolytes à un ion rédox se réalise par voltampérométrie cyclique où une électrode conductrice modifiée par le film multicouche est mise en contact avec une solution contenant l'ion sonde. La perméabilité du film à cet ion est évaluée grâce aux intensités des courants aux pics d'oxydation et de réduction de l'ion, proportionnelles à la quantité d'ions qui ont traversé la multicouche et atteint la surface de l'électrode. Les conditions de pH et de force ionique de la solution contenant la sonde, au contact du film, régissent les interactions électrostatiques attractives ou répulsives entre la multicouche et la sonde rédox. Lorsque ces interactions sont attractives, les ions sondes traversent facilement la multicouche pour atteindre la surface de l'électrode où ils subissent une oxydation ou une réduction selon la polarité du potentiel appliqué à l'électrode.

1.4.4. Facteurs influençant la perméabilité des films multicouches

1.4.4.1. Films à croissance linéaire

Dans la littérature, les expériences de VC réalisées sur des films multicouches construits à partir de diverses combinaisons de polycations et de polyanions et dans différentes conditions de pH et de force ionique ont montré qu'ils pouvaient être perméables ou imperméables à des ions sondes multivalents. Dans des conditions constantes de pH et de force ionique, il s'est avéré que le nombre de paires de couches déposées et le signe de la charge du polyélectrolyte terminal du film jouaient un rôle significatif dans la diffusion de l'ion sonde multivalent à travers la multicouche. En ce qui concerne l'effet du nombre de paires de couches déposées sur la perméabilité d'un film multicouche à des ions électroactifs, des systèmes formés de PSS et d'un polycation (PDADMA ou PAH) montrent une diminution de leur perméabilité aux ions $Fe(CN)_{6}^{4-}$ lorsque le nombre de paires de couches déposées est supérieur à cinq (Han and Lindholm-Sethson 1999; Farhat and Schlenoff 2001; Silva *et al.* 2005). Par ailleurs, le signe de la charge du polyélectrolyte terminal a montré un effet significatif sur la diffusion des ions rédox à travers le film. Pour des films multicouches PSS/PAH, il a été observé une perméabilité plus importante du film aux ions $Fe(CN)_{6}^{4-}$ lorsqu'il était terminé par PAH que par PSS. Ce comportement est dû aux forces répulsives engendrées à l'interface Film-PSS_{terminal}/Solution + $Fe(CN)_{6}^{4-}$ (Han and Lindholm-Sethson 1999).

D'autre part, la variation du pH et de la force ionique des solutions de construction du film multicouche permet de révéler leur influence sur la diffusion des ions rédox. Harris et Bruening ont montré que la perméabilité d'un film (PSS/PAH)₂₀ construit en absence de sel (épaisseur par ellipsométrie = 16 nm) aux ions $Fe(CN)_6^{3-}$ est beaucoup plus importante que la perméabilité d'un film (PSS/PAH)₄ construit en présence de 0,5 M en MnCl₂ pour la solution de PSS et 0,5 M en NaBr pour la solution de PAH (épaisseur par ellipsométrie = 15 nm). L'addition de sel aux solutions de PSS et de PAH conduit, d'une part, à une épaisseur supérieure de la multicouche et, d'autre part, au dépôt des chaînes en conformation pelote à cause de l'écrantage des charges ioniques des chaînes des polyélectrolytes par les ions. En revanche, le dépôt des polyélectrolytes en absence de sel conduit à un film doté d'une structure stratifiée due à la conformation étirée que les chaînes de PSS et de PAH adoptent en raison des répulsions électrostatiques intra-chaînes des polyélectrolytes. Cette étude a permis de conclure que le film (PSS/PAH)₂₀ construit en absence du sel offrait une structure plus ouverte à la diffusion des ions $Fe(CN)_6^{3-}$ que le film (PSS/PAH)₄ construit en présence de sel et contenant un grand nombre de chaînes en conformation pelote (Harris and Bruening 2000).

Quant à l'effet de la variation du pH de la solution en contact avec les films multicouches de polyélectrolytes sur leur perméabilité aux ions rédox, il a été observé qu'un film (PSS-PAH)₅ a une perméabilité aux ions $Fe(CN)_6^{3-}$ relativement indépendante du pH de

la solution externe entre les valeurs 3,2 et 6,3 mais augmente significativement à pH 10 à cause du gonflement important de la multicouche (Harris and Bruening 2000).

1.4.4.2. Films à croissance exponentielle

Dans le cas des films à croissance exponentielle, beaucoup plus hydratés que les films à croissance linéaire, la perméabilité aux ions rédox ne dépend plus du nombre de couches déposées. Il a été observé que la sonde rédox $Fe(CN)_6^{4-}$ peut diffuser à travers le film PGA/PAH puis être détectée en électrochimie quelle que soit l'épaisseur du film réalisé (Hübsch et al. 2005). De plus, il a été démontré que cette sonde pouvait être confinée dans le film PGA/PAH et rester dans le film même après un rinçage abondant (Noguchi and Anzai 2006; Wang and Anzai 2007; Laugel et al. 2009). Cependant, le signe de la charge du polyélectrolyte terminal a un effet sur la perméabilité des films à croissance exponentielle aux ions rédox. En effet, la quantité d'ions $Fe(CN)_{6}^{4-}$ confinés dans un film $(PGA/PAH)_{10}$ diminue d'environ 20% lorsque le PGA est le polyélectrolyte terminal du film. Ce comportement est dû aux forces répulsives exercées par le film (PGA/PAH)10-PGA sur les anions $Fe(CN)_6^{4-}$ (Hübsch *et al.* 2005). En 2007, Anzai et ses collaborateurs ont pu mesurer l'évolution de la perméabilité du système PGA/PAH aux ions ferricyanures en fonction à la fois du nombre *n* de paires de couches déposées et du polyélectrolyte terminal. La figure 1.24 présente les résultats de cette étude qui corroborent ceux de Hübsch et al. en montrant une atténuation significative des intensités des courants d'oxydation et de réduction lorsque le polyélectrolyte final du film est le PGA (Takita et al. 2007).



Figure 1.24: Voltampérogrammes cycliques enregistrés par une électrode d'or modifiée par un film multicouche : -a- :(PAH-PGA)_n et -b- :(PAH-PGA)_n-PAH construit à pH 7,4 et mis en contact pour 15 min avec une solution de $Fe(CN)_6^{3-}$ puis rincés dans une solution tampon en absence des ions $Fe(CN)_6^{3-}$. Mesures réalisées en absence d'ions $Fe(CN)_6^{3-}$ à 100 mV/s (Takita et al. 2007).

Par ailleurs, Laugel *et al.* ont montré que la quantité d'ions $Fe(CN)_6^{4-}$ confinés à l'intérieur d'une multicouche de PGA/PAH pouvait être contrôlée par le temps d'adsorption du PAH terminal. Cette quantité a été doublée lorsque le PAH terminal du film (PAH-PGA)₁₀-PAH a été adsorbé pendant 8 heures au lieu de 5 minutes. Ce comportement s'explique par l'extraction des chaînes de PGA stockées dans le film sous l'effet attractif des chaînes de PAH en solution. Il convient ici de rappeler que ces dernières ne peuvent pas diffuser dans le film contrairement aux chaînes de PGA (Boulmedais *et al.* 2003). Ainsi, plus le temps d'exposition de la multicouche (PAH-PGA)₁₀ à la solution de PAH augmente plus le nombre de chaînes de PGA libres dans le film diminue et avec lui la charge négative fixe d'où l'observation mentionnée plus haut (Laugel *et al.* 2009).

Récemment, Grieshaber *et al.* ont pu montrer par microbalance à cristal de quartz électrochimique que l'application d'un voltage électrique à une multicouche de PGA/PAH confinant des ions $Fe(CN)_6^{4-}$ induisait un gonflement/dégonflement réversible de la multicouche lors de l'oxydation des $Fe(CN)_6^{4-}$ et la réduction des ions $Fe(CN)_6^{3-}$ (Fig. 1.25). En appliquant un potentiel variant de 0 à 0,6 V, les ions $Fe(CN)_6^{4-}$ sont oxydés en ions $Fe(CN)_6^{3-}$ et perdent une charge par ion sonde.



Figure 1.25 : -a-: Evolution des fréquences et des dissipations mesurées par QCM-D électrochimique d'une multicouche PGA/PAH contenant des ions $Fe(CN)_6^{4-}$ après application d'un potentiel aller-retour entre 0 et 0,6 V et correspondant respectivement à l'oxydation et la réduction de la sonde rédox. -b-: Schéma représentatif du gonflement de la multicouche lors de l'oxydation des ions $Fe(CN)_6^{4-}$ et de son dégonflement lors de la réduction des ions $Fe(CN)_6^{3-}$ (Grieshaber et al. 2008).

Pour conserver l'électroneutralité du film en solution, les ions Cl⁻ provenant du sel diffusent vers l'intérieur du film accompagnés par leur eau de solvatation. Cette diffusion

conduit au gonflement du film. Lors de la variation du potentiel en sens opposé, c'est-à-dire de 0,6 à 0 V, les ions $Fe(CN)_6^{3-}$ sont réduits en ions $Fe(CN)_6^{4-}$, les ions Cl^- et leur eau de solvatation sont exclus de la multicouche entraînant le dégonflement de cette dernière.

À la suite de ce travail, Zahn et ses collaborateurs ont étudié le taux de gonflement du film PGA/PAH suite à l'oxydation des ions $Fe(CN)_6^{4-}$ confinés en fonction de la nature du sel présent en solution. Contrairement aux cations, la nature des anions du sel ont une influence sur le taux de gonflement du film. Ce résultat confirme le mécanisme proposé par Grieshaber *et al.* Lors de l'oxydation des ions $Fe(CN)_6^{4-}$, la neutralité électrique de la multicouche en solution est assurée par la diffusion des anions du sel de la solution vers la multicouche accompagnés par leur eau de solvatation. Le gonflement de la multicouche de PGA/PAH suite à l'oxydation des ions $Fe(CN)_6^{4-}$ est beaucoup plus important en présence d'ions fluorures (anions cosmotropes) qu'en présence d'ions perchlorates (anions chaotropes) (Fig. 1.26). Les anions cosmotropes interagissent avec les macromolécules en gardant leur couche de solvatation au contraire des anions chaotropes. Ce phénomène entraîne ainsi un gonflement plus important des films lors de la diffusion des anions cosmotropes par rapport aux anions chaotropes.



Figure 1.26 : -a- : Evolution du taux de gonflement normalisé de la multicouche PGA/PAH confinant des ions ferrocyanures $Fe(CN)_6^4$ après l'application d'un potentiel aller-retour entre 0 et 0,6 V en fonction de la nature de l'anion du sel utilisé : anions cosmotropes (F; Cl) et anions chaotropes (Br; ClO_4). -b- : Schéma représentatif du gonflement de la multicouche lors de l'oxydation des ions ferrocyanures confinés et de la neutralisation électrique de la multicouche par l'entrée des ions perchlorates ou fluorures. KTFAc est le potassium trifluoroacetate (Zahn et al. 2010).

1.5. Applications des films multicouches

Les films multicouches de polyélectrolytes peuvent être utilisés dans divers domaines d'application. Dans le domaine de l'optique, un assemblage de multicouches de polyélectrolytes réalisé sur des lentilles de contact a permis de conférer à ces dernières une durabilité plus grande que celle des non traitées par les films multicouches (Focus[®] Excelens[™], Ciba Vision, Bâle, Suisse). Dans le domaine des matériaux conducteurs, la technique couche-par-couche a permis la fabrication de films élastomères conducteurs d'électricité, appelés Metal Rubber (NanoSonic Inc, Blacksburg, Virginie), ultra-flexibles et dotés d'une grande résistance à l'élévation de la température (jusqu'à 160 °C) et aux solvants agressifs. Dans le domaine de la conservation alimentaire, Shiratori (Université de Keio) a pu fabriquer par des films multicouches des feuilles, appelées "Yasa-Sheets[©]", capables de conserver la fraîcheur des fruits et des légumes.

Dans le domaine de la conception des cellules photovoltaïques, nous pouvons citer l'utilisation des films multicouches de polyélectrolytes comme matériaux luminescents (Sun *et al.* 1999). Dans le domaine de l'électronique, les futurs composants électroniques peuvent être conçus à partir de films multicouches polymériques conducteurs d'électricité (Cheung *et al.* 1994; Fou *et al.* 1994; Berlin and Zotti 2000) afin de fabriquer des diodes électroluminescentes (LEDs) (Moriguchi and Fendler 1998; Ho *et al.* 2000) et des transistors (Locklin *et al.* 2003; Salloum and Schlenoff 2003).

La technique de construction des films couche-par-couche s'est montrée adaptée à la conception de détecteurs. Des films multicouches construits en présence de pigments rédox comme les viologènes conduisent à des matériaux électrochromiques dont la couleur change de manière réversible lors de l'oxydation ou la réduction du film (Laurent and Schlenoff 1997; Ferreyra *et al.* 2003). D'autres détecteurs ont été envisagés : détecteurs chimiques (Yang *et al.* 1997; Pearson *et al.* 2001) et détecteurs d'humidité (Kleinfeld and Ferguson 1995).

Dans le domaine de la biotechnologie, les films multicouches de polyélectrolytes constituent une nouvelle méthode de fonctionnalisation des surfaces avec de nombreuses applications potentielles en biologie et médecine. Nous pouvons notamment citer la réparation tissulaire ou le recouvrement des surfaces des biomatériaux par des films fonctionnalisés (implants dentaires, prothèses de hanche), ou toute surface en contact avec un fluide ou un tissu biologique (Voegel *et al.* 2003). Dans le domaine des biodétécteurs, plusieurs groupes de recherche ont abordé la mise au point de films reconnaissant des protéines (Decher *et al.* 1994) et d'importants diphénols (Coche-Guérente et al. 2005). Des films multicouches polymériques à activité enzymatique ont été par ailleurs proposés par plusieurs équipes (Lvov *et al.* 1998; Jomaa and Schlenoff 2004; Mertz *et al.* 2009). Des capsules, obtenues par la technique couche-par-couche et confinant des molécules actives, peuvent transporter et libérer leur contenu dans un environnement à un pH spécifique. Ces systèmes ont principalement été étudiés par les groupes de Möhwald et de Caruso (Qiu *et al.* 2001; Sukhorukov *et al.* 2001; Radtchenko *et al.* 2002; Ochs *et al.* 2008; Ochs *et al.* 2010).

1.6. Références bibliographiques

- Antipov, A. A., Sukhorukov, G. B. (2004). "Polyelectrolyte multilayer capsules as vehicles with tunable permeability." *Adv Colloid Interface Sci.* **29**: 49-61.
- Antipov, A. A., Sukhorukov, G. B., Leporatti, S., Radtchenko, I. L., Donath, E., Möhwald, H. (2002). "Polyelectrolyte multilayer capsule permeability control." *Colloids Surf. A* 198: 535-541.
- Aroti, A., Leontidis, E., Dubois, M., Zemby, T. (2007). "Effects of monovalent anions of the Hofmeister series on DPPC lipid bilayers part I: Swelling and in-plane equations of state." *Biophys. J.* 93: 1580-1590.
- Babu, C. S., Lim, C. (1999). "Theory of ionic hydration: Insights from molecular dynamics simulations and experiment." *J. Phys. Chem. B* **103**: 7958-7968.
- Baldwin, R. L. (1996). "How Hofmeister ion interactions affect protein stability." *Biophys. J.* 71: 2056-2063.
- Berlin, A., Zotti, G. (2000). "Self-assembly of mono- and multilayers of polyconjugated conducting polymers." *Macromol. Rapid Commun.* **21**: 301-318.
- Blodgett, K. B., Langmuir, I. (1937). "Buildup films of barium stearate and their optical properties." *Phys. Rev.* **51**: 964-982.
- Bock, V. D., Perciaccante, R., Jansen, T. P., Hiemstra, H., van Maarseveen, J. H. (2006). "Click chemistry as a route to cyclic tetrapeptide analogues: Synthesis of cyclo-[proval-psi(triazole)-pro-tyr]." Org. Lett. 8: 919-922.

- Boulmedais, F., Ball, V., Schwinté, P., Frisch, B., Schaaf, P., Voegel, J.-C. (2003). "Buildup of exponentially growing multilayer polypeptide films with internal secondary structure." *Langmuir* **19**: 440-445.
- Boulmedais, F., Bozonnet, M., Schwinté, P., Voegel, J.-C., Schaaf, P. (2003). "Multilayered polypeptide films: Secondary structures and effect of various stresses." *Langmuir* 19: 9873-9882.
- Boulmedais, F., Tang, C. S., Keller, B., Vörös, J. (2006). "Controlled electrodissolution of polyelectrolyte multilayers: A platform technology towards the surface-initiated delivery of drugs." *Adv. Funct. Mater.* 16: 63-70.
- Büscher, K., Graf, K., Ahrens, H., Helm, C. A. (2002). "Influence of adsorption conditions on the structure of polyelectrolyte multilayers." *Langmuir* 18: 3585-3591.
- Cacace, M. G., Landau, E. M., Ramsden, J. J. (1997). "The Hofmeister series: Salt and solvent effects on interfacial phenomena." *Q. Rev. Biophys.* **30**: 241-277.
- Calvo, E. J., Battaglini, F., Danilowicz, C., Wolosiuk, A., Otero, M. (2000). "Layer-by-layer electrostatic deposition of biomolecules on surfaces for molecular recognition, redox mediation and signal generation." *Faraday Discuss.* **116**: 47-65.
- Calvo, E. J., Etchenique, R., Pietrasanta, L., Wolosiuk, A., Danilowicz, C. (2001). "Layer-bylayer self-assembly of glucose oxidase and Os(Bpy)(2)CIPyCH2NH-poly(allylamine) bioelectrode." *Anal. Chem.* **73**: 1161-1168.
- Calvo, E. J., Wolosiuk, A. (2002). "Donnan permselectivity in layer-by-layer self-assembled redox polyelectrolye thin films." *J. Am. Chem. Soc.* **124**: 8490-8497.
- Caruso, F., Furlong, D. N., Ariga, K., Ichinose, I., Kunitake, T. (1998). "Characterization of polyelectrolyte-protein multilayer films by atomic force microscopy, scanning electron microscopy, and fourier transform infrared reflection-absorption spectroscopy." *Langmuir* 14: 4559-4565.
- Caruso, F., Schuler, C., Kurth, D. G. (1999). "Core-shell particles and hollow shells containing metallo-supramolecular components." *Chem. Mater.* **11**: 3394-3399.
- Choi, J., Rubner, M. F. (2005). "Influence of the degree of ionization on weak polyelectrolyte multilayer assembly." *Macromolecules* **38**: 116-124.
- Cheung, J. H., Fou, A. F., Rubner, M. F. (1994). "Molecular self-assembly of conducting polymers." *Thin Solid Films* **244**: 985-989.
- Chung, A. J., Rubner, M. F. (2002). "Methods of loading and releasing low molecular weight cationic molecules in weak polyelectrolyte multilayer films." *Langmuir* **18**: 1176-1183.
- Coche-Guérente, L., Desbrières, J., Fatisson, J., Labbé, P., Rodriguez, M. C., Rivas, G. (2005). "Physicochemical characterization of the layer-by-layer self-assembly of polyphenol oxidase and chitosan on glassy carbon electrode." *Electrochim. Acta.* **50**: 2865-2877.

- Collin, D., Lavalle, P., Garza, J. M., Voegel, J.-C., Schaaf, P., Martinoty, P. (2004). "Mechanical properties of cross-linked hyaluronic acid/poly-(L-lysine) multilayer films." *Macromolecules* **37**: 10195-10198.
- Collins, K. D., Washabaugh, M. W. (1985). "The Hofmeister effect and the behaviour of water at interfaces." *Quart. Rev. Biophys.* 18: 323-422.
- Creutz, C. (1981). "The complexities of ascorbate as a reducing agent." *Inorg. Chem.* 20: 4449-4452.
- Decher, G. (1997). "Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites." *Science* 277: 1232-1237.
- Decher, G., Hong, J. D. (1991). "Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process .1. Consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces." *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **46**: 321-327.
- Decher, G., Lehr, B., Lowack, K., Lvov, Y., Schmitt, J. (1994). "New nanocomposite films for biosensors: Layer-by-layer adsorbed films of polyelectrolytes, proteins or DNA." *Biosens. Bioelectron.* 9: 677-684.
- Decher, G., Schlenoff, J. B. (2003). Multilayer thin films: Sequential assembly of nanocomposite materials. Weinheim, Wiley-VCH.
- Decher, G., Schmitt, J. (1992). "Fine-tuning of the film thickness of ultrathin multilayer films composed of consecutively alternating layers of anionic and cationic polyelectrolytes." *Prog. Colloid. Polym. Sci.* **89**: 160-164.
- Doblhofer, K., Vorotyntsev, M. (1994). In electroactive polymer electrochemistry. Part 1. Fundamentals. New York, Plenum Press.
- Doblhofer, K., Zhong, C. J. (1991). "The mechanism of electrochemical charge-transfer reactions on conducting polymer-films." *Synth. Met.* **43**: 2865-2870.
- Donath, E., Sukhorukov, G. B., Caruso, F., Davis, S. A., Möhwald, H. (1998). "Novel hollow polymer shells by colloid-templated assembly of polyelectrolytes." *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**: 2202-2205.
- Dubas, S. T., Schlenoff, J. B. (2001). "Polyelectrolyte multilayers containing a weak polyacid: Construction and deconstruction." *Macromolecules* **34**: 3736-3740.
- Dubas, S. T., Schlenoff, J. B. (2001). "Swelling and smoothing of polyelectrolyte multilayers by salt." *Langmuir* 17: 7725-7727.
- Elbert, D. L., Herbert, C. B., Hubbell, J. A. (1999). "Thin polymer layers formed by polyelectrolyte multilayer techniques on biological surfaces." *Langmuir* **15**: 5355-5362.

- Elzieciak, A., Zapotoczny, S., Nowak, P., Krastev, R., Nowakowska, M., Warszynski, P. (2009). "Influence of ph on the structure of multilayer films composed of strong and weak polyelectrolytes." *Langmuir* 25: 3255-3259.
- Farhat, T. R., Schlenoff, J. B. (2001). "Ion transport and equilibria in polyelectrolyte multilayers." *Langmuir* 17: 1184-1192.
- Ferreyra, N. F., Coche-Guérente, L., Labbé, P., Calvo, E. J., Solis, V. M. (2003). "Electrochemical behavior of nitrate reductase immobilized in self-assembled structures with redox polyviologen." *Langmuir* 19: 3864-3874.
- Fou, A. C., Ellis, D., Ferreira, M., Rubner, M. F. (1994). "Layer-by-Layer molecular selfassembly of conducting polymer heterostructures." *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* 207: 138-POLY.
- Grieshaber, D., Vörös, J., Zambelli, T., Ball, V., Schaaf, P., Voegel, J.-C., Boulmedais, F. (2008). "Swelling and contraction of ferrocyanide-containing polyelectrolyte multilayers upon application of an electric potential." *Langmuir* 24: 13668-13676.
- Grujicic, D., Pesic, B. (2002). "Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms " *Electrochim. Acta* **47**: 2901-2912.
- Han, S., Lindholm-Sethson, B. (1999). "Electrochemistry at ultrathin polyelectrolyte films self-assembled at planar gold electrodes." *Electrochim. Acta* **45**: 845-853.
- Harris, J. J., Bruening, M. L. (2000). "Electrochemical and in situ ellipsometric investigation of the permeability and stability of layered polyelectrolyte films." *Langmuir* 16: 2006-2013.
- Harris, J. J., Stair, J. L., Bruening, M. L. (2000). "Layered polyelectrolyte films as selective, ultrathin barriers for anion transport." *Chem. Mater.* **12**: 1941-1946.
- Hefner, J. G., Zizelman, P. M., Durfee, L. D., Lewandos, G. S. (1984). "Syntheses and metalcatalyzed c-h bond activation of alkyne pi-complexes of copper(I) trifluoromethanesulfonate." J. Organomet. Chem. 260: 369-380.
- Heller, R. L. Jr, Guyon, J.-C. (1968). "Spectrophotometric determination of copper." Anal. Chem. 40: 7773-776.
- Hiller, J., Rubner, M. F. (2003). "Reversible molecular memory and ph-switchable swelling transitions in polyelectrolyte multilayers." *Macromolecules* **36**: 4078-4083.
- Ho, P. K. H., Kim, J. S., Burroughes, J. H., Becker, H., Li, S. F. Y., Brown, T. M., Cacialli, F., Friend, R. H. (2000). "Molecular-scale interface engineering for polymer lightemitting diodes." *Nature* 404: 481-484.
- Hodak, J., Etchenique, R., Calvo, E. J., Singhal, K., Bartlett, P. N. (1997). "Layer-by-layer self-assembly of glucose oxidase with a poly(allylamine) ferrocene redox mediator." *Langmuir* **13**: 2708-2716.

- Hofmeister, F. (1888). Zur Lehre von der Wirkung der Salze. Naunyn-Schmiedeberg's Archives of Pharmacology 24: 247-260.
- Hübsch, E., Ball, V., Senger, B., Decher, G., Voegel, J.-C., Schaaf, P. (2004). "Controlling the growth regime of polyelectrolyte multilayer films: Changing from exponential to linear growth by adjusting the composition of polyelectrolyte mixtures." *Langmuir* 20: 1980-1985.
- Hübsch, E., Fleith, G., Fatisson, J., Labbé, P., Voegel, J.-C., Schaaf, P., Ball, V. (2005). "Multivalent ion/polyelectrolyte exchange processes in exponentially growing multilayers." *Langmuir* 21: 3664-3669.
- Huisgen, R. (1984). 1,3-dipolar cycloaddition chemistry. New York, Wiley.
- Huisgen, R. (1989). "Kinetics and reaction-mechanisms Selected examples from the experience of 40 years." *Pure Appl. Chem.* **61**: 613-628.
- Iler, R. (1966). "Multilayers of colloidal particales." J. Colloid Interface Sci. 21: 569-594.
- Jierry, L., Ben Ameur, N., Thomann, J.-S., Frisch, B., Gonthier, E., Voegel, J.-C., Senger, B., Decher, G., Felix, O., Schaaf, P., Philippe, M., Boulmedais, F. (2010). "Influence of Cu(I)-alkyne π-complex charge on the step-by-step film buildup through Sharpless click reaction." *Macromolecules* **43**: 3994-3997.
- Jomaa, H., Schlenoff, J. B. (2004). "pH tunable polyelectrolyte multilayers with catalytic functionality." *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **227**: U560-U560.
- Kharlampieva, E., Sukhishvili, S. A. (2003). "Polyelectrolyte multilayers of weak polyacid and cationic copolymer: Competition of hydrogen-bonding and electrostatic interactions." *Macromolecules* **36**: 9950-9956.
- Kharlampieva, E., Sukhishvili, S. A. (2006). "Hydrogen-bonded layer-by-layer polymer films." *Polym. Rev.* **46**: 377-395.
- Kleinfeld, E. R., Ferguson, G. S. (1995). "Rapid, reversible sorption of water from the vapor by a multilayered composite film: A nanostructured humidity sensor." *Chem. Mater.* 7: 2327-2331.
- Koelman, J., Roehm, K. H. (2005). Marburg: Thieme, Color Atlas Biochemistry.
- Krasemann, L., Tieke, B. (2000). "Selective ion transport across self-assembled alternating multilayers of cationic and anionic polyelectrolytes." *Langmuir* **16**: 287-290.
- Krivopalov, V. P., Shkurko, O. P. (2005). "1,2,3-triazole and its derivatives. Development of methods for the formation of the triazole ring." Usp. Khim. 74: 369-410.
- Ladam, G., Schaad, P., Voegel, J.-C., Schaaf, P., Decher, G., Cuisinier, F. J. G. (2000). "In situ determination of the structural properties of initially deposited polyelectrolyte multilayers." *Langmuir* 16: 1249-1255.

- Laugel, N., Betscha, C., Winterhalter, M., Voegel, J.-C., Schaaf, P., Ball, V. (2006). "Relationship between the growth regime of polyelectrolyte multilayers and the polyanion/polycation complexation enthalpy." *J. Phys. Chem. B* **110**: 19443-19449.
- Laugel, N., Boulmedais, F., El Haitami, A. E., Rabu, P., Rogez, G., Voegel, J.-C., Schaaf, P., Ball, V. (2009). "Tunable synthesis of prussian blue in exponentially growing polyelectrolyte multilayer films." *Langmuir* 25: 14030-14036.
- Laurent, D., Schlenoff, J. B. (1997). "Multilayer assemblies of redox polyelectrolytes." *Langmuir* **13**: 1552-1557.
- Lavalle, P., Gergely, C., Cuisinier, F. J. G., Decher, G., Schaaf, P., Voegel, J.-C., Picart, C. (2002). "Comparison of the structure of polyelectrolyte multilayer films exhibiting a linear and an exponential growth regime: An in situ atomic force microscopy study." *Macromolecules* 35: 4458-4465.
- Lavalle, P., Picart, C., Mutterer, J., Gergely, C., Reiss, H., Voegel, J.-C., Senger, B., Schaaf, P. (2004). "Modeling the buildup of polyelectrolyte multilayer films having exponential growth." J. Phys. Chem. B 108: 635-648.
- Leontidis, E., Aroti, A. (2009). "Liquid expanded monolayers of lipids as model systems to understand the anionic Hofmeister series: 2. Ion partitioning is mostly a matter of size." *J. Phys. Chem. B* **113**: 1460-1467.
- Leontidis, E., Aroti, A., Belloni, L. (2009). "Liquid expanded monolayers of lipids as model systems to understand the anionic Hofmeister series: 1. A tale of models." *J. Phys. Chem. B* **113**: 1447-1459.
- Liu, A. H., Anzai, J. (2003). "Ferrocene-containing polyelectrolyte multilayer films: Effects of electrochemically inactive surface layers on the redox properties." *Langmuir* **19**: 4043-4046.
- Liu, A. H., Kashiwagi, Y., Anzai, J. (2003). "Polyelectrolyte multilayer films containing ferrocene: Effects of polyelectrolyte type and ferrocene contents in the film on the redox properties." *Electroanalysis* **15**: 1139-1142.
- Liu, X. Y., Bruening, M. L. (2004). "Size-selective transport of uncharged solutes through multilayer polyelectrolyte membranes." *Chem. Mater.* **16**: 351-357.
- Locklin, J., Shinbo, K., Onishi, K., Kaneko, F., Bao, Z. N., Advincula, R. C. (2003). "Ambipolar organic thin film transistor-like behavior of cationic and anionic phthalocyanines fabricated using Layer-by-Layer deposition from aqueous solution." *Chem. Mater.* 15: 1404-1412.
- Lvov, Y., Antipov, A. A., Mamedov, A., Möhwald, H., Sukhorukov, G. B. (2001). "Urease encapsulation in nanoorganized microshells." *Nano Lett.* **1**: 125-128.
- Lvov, Y., Decher, G., Möhwald, H. (1993). "Assembly, structural characterization, and thermal behavior of layer-by-layer deposited ultrathin films of poly(vinyl sulfate) and poly(allylamine)." *Langmuir* **9**: 481.

- Lvov, Y. M., Lu, Z. Q., Schenkman, J. B., Zu, X. L., Rusling, J. F. (1998). "Direct electrochemistry of myoglobin and cytochrome p450(cam) in alternate layer-by-layer films with DNA and other polyions." *J. Am. Chem. Soc.* **120**: 4073-4080.
- Marcus, Y. (1991). "Thermodynamics of solvation of ions .5. Gibbs free-energy of hydration at 298.15 K." J. Chem. Soc., Faraday Trans. 87: 2995-2999.
- McAloney, R. A., Sinyor, M., Dudnik, V., Goh, M. C. (2001). "Atomic force microscopy studies of salt effects on polyelectrolyte multilayer film morphology." *Langmuir* **17**: 6655-6663.
- Mendelsohn, J. D., Barrett, C. J., Chan, V. V., Pal, A. J., Mayes, A. M., Rubner, M. F. (2000). "Fabrication of microporous thin films from polyelectrolyte multilayers." *Langmuir* 16: 5017-5023.
- Mertz, D., Vogt, C., Hemmerlé, J., Mutterer, J., Ball, V., Voegel, J.-C., Schaaf, P., Lavalle, P. (2009). "Mechanotransductive surfaces for reversible biocatalysis activation." *Nat. Mater.* 8: 731-735.
- Mjahed, H., Voegel, J.-C., Senger, B., Chassepot, A., Rameau, A., Ball, V., Schaaf, P., Boulmedais, F. (2009). "Hole formation induced by ionic strength increase in exponentially growing multilayer films." *Soft Matter* **5**: 2269-2276.
- Moriguchi, I., Fendler, J. H. (1998). "Characterization and electrochromic properties of ultrathin films self-assembled from poly(diallyldimethylammonium) chloride and sodium decatungstate." *Chem. Mater.* **10**: 2205-2211.
- Naegeli, R., Redepenning, J., Anson, F. C. (1986). "Influence of supporting electrolyte concentration and composition on formal potentials and entropies of redox couples incorporated in nation coatings on electrodes." *J. Phys. Chem.* **90**: 6227-6232.
- Neiadas, E., Robert, L. (1958). "Mechanism of reduction of copper by ascorbic and hydroxylamine acids in presence and in absence of proteins." *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **246**: 2543-2545.
- Netzer, L., Sagiv, J. (1983). "A new approach to construction of artificial monolayer assemblies." J. Am. Chem. Soc. 105: 674-676.
- Noguchi, T., Anzai, J. (2006). "Redox properties of the ferricyanide ion on electrodes coated with layer-by-layer thin films composed of polysaccharide and poly(allylamine)." *Langmuir* **22**: 2870-2875.
- Ochs, C. J., Such, G. K., Stadler, B., Caruso, F. (2008). "Low-fouling, biofunctionalized, and biodegradable click capsules." *Biomacromolecules* **9**: 3389-3396.
- Ochs, C. J., Such K., G., Yan, Y., Koeverden, v. M. P., Caruso, F. (2010). "Biodegradable click capsules with engineered drug-loaded multilayers." *ACS Nano* **4**: 1653-1663.
- Pearson, C., Nagel, J., Petty, M. C. (2001). "Metal ion sensing using ultrathin organic films prepared by the layer-by-layer adsorption technique." J. Phys. D-Appl. Phys. 34: 285-291.

- Picart, C., Gergely, C., Arntz, Y., Voegel, J.-C, Schaaf, P., Cuisinier, F. J. G., Senger, B. (2004). "Measurement of film thickness up to several hundreds of nanometers using optical waveguide lightmode spectroscopy." *Biosens. Bioelectron.* 20: 553-561.
- Picart, C., Ladam, G., Senger, B., Voegel, J.-C., Schaaf, P., Cuisinier, F. J. G., Gergely, C. (2001). "Determination of structural parameters characterizing thin films by optical methods: A comparison between scanning angle reflectometry and optical waveguide lightmode spectroscopy." J. Chem. Phys. 115: 1086-1094.
- Picart, C., Lavalle, P., Hubert, P., Cuisinier, F. J. G., Decher, G., Schaaf, P., Voegel, J.-C. (2001). "Buildup mechanism for poly(l-lysine)/hyaluronic acid films onto a solid surface." *Langmuir* 17: 7414-7424.
- Picart, C., Mutterer, J., Richert, L., Luo, Y., Prestwich, G. D., Schaaf, P., Voegel, J.-C., Lavalle, P. (2002). "Molecular basis for the explanation of the exponential growth of polyelectrolyte multilayers." *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 99: 12531-12535.
- Porcel, C., Lavalle, P., Ball, V., Decher, G., Senger, B., Voegel, J.-C., Schaaf, P. (2006). "From exponential to linear growth in polyelectrolyte multilayers." *Langmuir* 22: 4376-4383.
- Pyper, N. C., Pike, C. G., Edwards, P. P. (1992). "He polarizabilities of species present in ionic solutions." *Mol. Phys.* 76: 353-372.
- Qiu, X. P., Leporatti, S., Donath, E., Möhwald, H. (2001). "Studies on the drug release properties of polysaccharide multilayers encapsulated ibuprofen microparticles." *Langmuir* 17: 5375-5380.
- Radtchenko, I. L., Sukhorukov, G. B., Möhwald, H. (2002). "A novel method for encapsulation of poorly water-soluble drugs: Precipitation in polyelectrolyte multilayer shells." *Int. J. Pharm.* **242**: 219-223.
- Randall, L., Heller, J., John, C. G., Manahan, S. E. (1968). "Catalytic reduction of molybdate lsopoly species by ascorbic acid with copper(I) as an intermediate." *Anal. Chem.* 40: 1884-1885.
- Rmaile, H. H., Schlenoff, J. B. (2002). "Internal pka's" In polyelectrolyte multilayers: Coupling protons and salt." *Langmuir* **18**: 8263-8265.
- Rostovtsev, V. V., Green, L. G., Fokin, V. V., Sharpless, K. B. (2002). "A stepwise huisgen cycloaddition process: Copper(I)-catalyzed regioselective ligation of azides and terminal alkynes" *Angew. Chem., Int. Ed.* **41**: 2596-2599.
- Rydzek, G., Thomann, J. S., Ben Ameur, N., Jierry, L., Mesini, P., Ponche, A., Contal, C., El Haitami, A. E., Voegel, J.-C., Senger, B., Schaaf, P., Frisch, B., Boulmedais, F. (2010). "Polymer multilayer films obtained by electrochemically catalyzed click chemistry." *Langmuir* 26: 2816-2824.

- Salloum, D. S., Schlenoff, J. B. (2004). "Rectified ion currents through ultrathin polyelectrolyte complex: Toward chemical transistors." *Electrochem. Solid. St.* **7**: E45-E47.
- Salomäki, M., Tervasmaki, P., Areva, S., Kankare, J. (2004). "The Hofmeister anion effect and the growth of polyelectrolyte multilayers." *Langmuir* **20**: 3679-3683.
- Salomäki, M., Vinokurov, I. A., Kankare, J. (2005). "Effect of temperature on the buildup of polyelectrolyte multilayers." *Langmuir* **21**: 11232-11240.
- Schlenoff, J. B., Laurent, D., Ly, H., Stepp, J. (1998). "Redox-active polyelectrolyte multilayers." *Adv. Mater.* **10**: 347-349.
- Schlenoff, J. B., Rmaile, A. H., Bucur, C. B. (2008). "Hydration contributions to association in polyelectrolyte multilayers and complexes: Visualizing hydrophobicity." J. Am. Chem. Soc. 130: 13589-13597.
- Schuetz, P., Caruso, F. (2003). "Copper-assisted weak polyelectrolyte multilayer formation on microspheres and subsequent film crosslinking." *Adv. Funct. Mater.* **13**: 929-937.
- Shiratori, S. S., Rubner, M. F. (2000). "pH-dependent thickness behavior of sequentially adsorbed layers of weak polyelectrolytes." *Macromolecules* **33**: 4213-4219.
- Silva, T. H., Garcia-Morales, V., Moura, C., Manzanares, J. A., Silva, F. (2005). "Electrochemical impedance spectroscopy of polyelectrolyte multilayer modified gold electrodes: Influence of supporting electrolyte and temperature." *Langmuir* 21: 7461-7467.
- Stockton, W. B., Rubner, M. F. (1997). "Molecular-level processing of conjugated polymers .4. Layer-by-layer manipulation of polyaniline via hydrogen-bonding interactions." *Macromolecules* **30**: 2717-2725.
- Such, G. K., Quinn, J. F., Quinn, A., Tjipto, E., Caruso, F. (2006). "Assembly of ultrathin polymer multilayer films by click chemistry." *J. Am. Chem. Soc.* **128**: 9318-9319.
- Sukhishvili, S. A., Granick, S. (2002). "Layered, erasable polymer multilayers formed by hydrogen-bonded sequential self-assembly." *Macromolecules* **35**: 301-310.
- Sukhorukov, G. B., Antipov, A. A., Voigt, A., Donath, E., Möhwald, H. (2001). "pHcontrolled macromolecule encapsulation in and release from polyelectrolyte multilayer nanocapsules." *Macromol. Rapid Commun.* **22**: 44-46.
- Sukhorukov, G. B., Schmitt, J., Decher, G. (1996). "Reversible swelling of polyanion/polycation multilayer films in solutions of different ionic strength." *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 100: 948-953.
- Sun, J., Zou, S., Wang, Z., Zhang, X., Shen, J. (1999). "Layer-by-layer self-assembled multilayer films containing the organic pigment, 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic acid, and their photo and electroluminescence properties." *Mater. Sci. Eng. C* 10: 123-126.

- Tagliazucchi, M., Williams, F. J., Calvo, E. J. (2007). "Effect of acid-base equilibria on the donnan potential of layer-by-layer redox polyelectrolyte multilayers." J. Phys. Chem. B 111: 8105-8113.
- Takita, R., Yoshida, K., Anzai, J. (2007). "Redox properties of ferricyanide ion on layer-bylayer deposited poly(glutamic acid) film-coated electrodes and its use for electrocatalytic sensing of ascorbic acid." *Sens. Actuator B* **121**: 54-60.
- Tomøe, C. W., Christensen, C., Meldal, M. (2002). "Peptidotriazoles on solid phase: [1,2,3]-triazoles by regiospecific copper(I)-catalyzed 1,3-dipolar cycloadditions of terminal alkynes to azides." *J. Org. Chem.* **67**: 3057–3064.
- Ugo, P., Anson, F. C. (1989). "Poly(2-vinylpyrazine) as a soluble polymeric ligand and as an electrode coating reactions with pentacyanoferrate(II)." *Anal. Chem.* **61**: 1799-1805.
- Voegel, J.-C., Decher, G., Schaaf, P. (2003). "Multicouches de polyélectrolytes dans le domaine des biotechnologies". *L'actualité chimique* : 30-38.
- Von Hippel, P. H., Peticolas, V., Schack, L., Karlson, L. (1973). "Model studies on the effects of neutral salts on the conformational stability of biological macromolecules. I. Ion binding to polyacrylamide and polystyrene columns." *Biochemistry* 12: 1256-1264.
- Vuillaume, P. Y., Glinel, K., Jonas, A. M., Laschewsky, A. (2003). "Ordered polyelectrolyte "Multilayers". 6. Effect of molecular parameters on the formation of hybrid multilayers based on poly(diallylammonium) salts and exfoliated clay." *Chem. Mater.* 15: 3625-3631.
- Wang, B. Z., Anzai, J. (2007). "Redox reactions of ferricyanide ions in layer-by-layer deposited polysaccharide films: A significant effect of the type of polycation in the films." *Langmuir* 23: 7378-7384.
- Wang, L. Y., Wang, Z. Q., Zhang, X., Shen, J.-C., Chi, L. F., Fuchs, H. (1997). "A new approach for the fabrication of an alternating multilayer film of poly(4-vinylpyridine) and poly(acrylic acid) based on hydrogen bonding." *Macromol. Rapid Commun.* 18: 509-514.
- Wu, P., Fokin, V. V. (2007). "Catalytic dipolar cycloaddition of azides and alkynes: Reactivity and applications." *Aldrichimica Acta* 40: 7-17.
- Yang, X., Johnson, S., Shi, J., Holesinger, T., Swanson, B. (1997). "Polyelectrolyte and molecular host ion self-assembly to multilayer thin films: An approach to thin film chemical sensors." Sens. Actuator B-Chem 45: 87-92.
- Zahn, R., Boulmedais, F., Vörös, J., Schaaf, P., Zambelli, T. (2010). "Ion and solvent exchange processes in PGA/PAH polyelectrolyte multilayers containing ferrocyanide." *J. Phys. Chem. B* **114**: 3759-3768.

Chapitre 2

Matériels et méthodes de caractérisation

2.1. Solutions de polymères	56
2.1.1. Films obtenus par interactions électrostatiques	56
2.1.2. Films obtenus par liaisons covalentes	57
2.2. Sondes électrochimiques	58
2.3. Microbalance à cristal de quartz	59
2.4. Microscopie à force atomique en mode image	62
2.5. Voltampérométrie cyclique	64
2.6. Références bibliographiques	75

2.1. Solutions de polymères

Dans ce travail de thèse, la construction de tous les films a été réalisée à partir de solutions de polymères préparées dans l'eau ultra-pure (résistivité 18,2 M Ω .cm, système Milli-Q-plus, Millipore).

2.1.1. Films obtenus par interactions électrostatiques

Dans le cadre de l'étude de films basés sur des interactions électrostatiques, les polyanions et les polycations utilisés sont récapitulés dans le tableau 2.1. Ils ont été obtenus auprès de la société Sigma-Aldrich et ont été utilisés sans étape supplémentaire de purification.

Les solutions de polyélectrolytes ainsi que les solutions de rinçage ont été préparées en présence d'un tampon trishydroxyméthylaminométhane, usuellement appelé "tris", concentré à 5 mM et en présence d'un sel de sodium (NaCl, NaNO₃, etc.) à 0,15 M sauf mention contraire. Les solutions de polyélectrolytes ont été préparées à 1 g/L puis ajustées à pH 7,4 par ajout d'une solution de NaOH diluée (0,1 M) ou d'une solution d'acide diluée. La solution d'acide utilisée est celle correspondant à l'anion du sel présent en solution : par exemple, la solution d'acide nitrique HNO₃ a été utilisée pour les solutions de polyélectrolytes préparées en présence de nitrate de sodium NaNO₃.

Polymères cationiques	Polymères anioniques
HN HN HN HN HN NH2	n SO ₃ ⁻ Na ⁺
Poly(éthylène imine), PEI pK_a 7 à 9 ; $M = 750000$ g/mol	Poly(sodium 4-styrène sulfonate), PSS $pK_a < 1$; $M = 70000$ g/mol
n NH ₃ +CI ⁻	
Poly(hydrochlorure d'allylamine), PAH $pK_a \approx 8.8$; $M = 56000$ g/mol	Poly(acide acrylique), PAA $pK_a \approx 4,3$; $M = 450\ 000\ g/mol$

Tableau 2.1 : Polyélectrolytes utilisés.

2.1.2. Films obtenus par liaisons covalentes

Concernant l'étude de films multicouches obtenus par liaisons covalents, le polymère PAA et l'oligomère de l'éthylène glycol (EG) utilisés pour construire les films par chimie "click" ont été synthétisés par Jean-Sébastien Thomann (post-doctorant) à l'UMR 7199 (CNRS-UdS, Faculté de Pharmacie, Illkirch) dans l'équipe de Biovectorologie dirigée par Benoît Frisch. Le PAA a été fonctionnalisé soit par des groupements azide (Az), soit par des groupements alcyne (Alk) suivant un pourcentage de greffage allant de 5% à 31% (Tableau 2.2). L'oligomère d'EG a été fonctionnalisé de part et d'autre de la chaîne par deux groupements Az ou deux groupements Alk. Le tableau 2.2 donne la structure des polymères et oligomères synthétisés et utilisés pour la construction de films en chimie "click".

Les solutions de polymères et d'oligomères fonctionnalisés ont été préparées en absence de sel. Lorsque le taux de greffage sur les chaînes de PAA est de 5 %, le pH des solutions de polymère est ajusté à 3,5 par HNO₃. En revanche, pour un taux de greffage supérieur à 5 %, la solubilisation du PAA fonctionnalisé n'est possible qu'à partir de pH 4,0. La construction couche-par-couche d'un film en chimie "click" requiert la présence d'ions cuivre monovalents (Cu(I)) pour catalyser la réaction des groupements alcynes avec les groupements azides pour former une fonction triazole. Afin de générer des ions Cu(I), instables en solution aqueuse, une solution de sulfate de cuivre(II) (CuSO₄, 5H₂O) est mise en présence d'ascorbate de sodium. La solution de CuSO₄ ainsi que la solution d'ascorbate fraîchement préparée sont additionnées à la solution de polymère ou d'oligomère avant chaque étape d'adsorption. Ainsi, une solution pour le dépôt d'une couche de PAA fonctionnalisé (ou de EG fonctionnalisé) était composée de 0,5 g/L de PAA (Az ou Alk) (ou de 1g/L d'EG), de 0,3 mM de CuSO₄ et de 9 mM d'ascorbate de sodium. À pH 3,5, les chaînes de PAA (azide ou alcyne) sont majoritairement non chargées (p K_a des chaînes de PAA en solution = 4,28 (Kajiwara and Rossmurphy 1992; Lee et al. 1999; Kurkuri and Aminabhavi 2004)) ce qui favorise la construction du film à base de PAA.



Tableau 2.2: Polymères et oligomères utilisés pour la construction de films par chimie "click" (Synthèse : Jean-Sebastien Thomann).

2.2. Sondes électrochimiques

Afin de caractériser la perméabilité des films multicouches, nous avons utilisé des ions sondes électrochimiques. Ces ions ont la propriété de s'oxyder et de se réduire réversiblement lors de l'application d'une différence de potentiel entre une électrode conductrice et une électrode de référence. La gamme de potentiel étudiée correspond au domaine d'électroactivité de l'ion sonde. La réaction électrochimique est accompagnée d'un courant électrique qui témoigne du transfert d'électrons lors de l'oxydation ou de la réduction. L'intensité de ce courant est proportionnelle à la quantité d'ions sondes qui sont passés d'un état à un autre (forme oxydée à réduite ou l'inverse). Cette propriété nous a permis de réaliser

des mesures de perméabilité des films multicouches à des ions électroactifs par mesure des courants d'oxydation et de réduction des sondes.

Deux ions sondes ont été utilisées, l'un chargé négativement, l'hexacyanoferrate (II) $(K_4[Fe(CN)_6], 3H_2O)$ et l'autre chargé positivement, l'hexaamine de ruthénium (II) $(Ru[NH_3]_6, Cl_2)$ (Tableau 2.3). Le choix de ces deux ions était basé, d'une part, sur leur électrochimie bien connue en solution et qui correspond à des réactions monoélectroniques réversibles à des potentiels facilement accessibles et, d'autre part, sur leurs charges électriques différentes permettant de fournir des informations sur la nature des compensations de charge au sein des films. Le tableau 2.3 récapitule les réactions d'oxydo-réduction des deux ions sondes utilisés ainsi que leurs domaines d'électroactivité.

Ion sonde négatif	Ion sonde positif
$\begin{bmatrix} \mathbf{N} \\ \mathbf{N} $	$\begin{bmatrix} \mathbf{NH}_{3} \\ \mathbf{JHN}_{3} \\ \mathbf{HN}_{3} \\ \mathbf{HN}_{NH}_{3} \end{bmatrix}^{2^{+}}$
Hexacyanoferrate (II) ou Ferrocyanure	Hexaamine de ruthénium (II)
$\operatorname{Fe}(\operatorname{CN})_{6}^{4-} \leftrightarrows \operatorname{Fe}(\operatorname{CN})_{6}^{3-} + 1e^{-}$	$\operatorname{Ru}(\operatorname{NH}_3)_6^{2+} \leftrightarrows \operatorname{Ru}(\operatorname{NH}_3)_6^{3+} + 1e^{-}$
Domaine de potentiel : -0,2 V à 0,6 V vs Ag/AgCl	Domaine de potentiel : -0,6 V à 0 V vs Ag/AgCl
Diamètre de la molécule : 6,0 Å (Park et al. 2004)	Diamètre de la molécule : 6,2 Å (Park et al. 2004)

Tableau 2.3 : Sondes électrochimiques utilisées.

2.3. Microbalance à cristal de quartz

Le suivi *in situ* de la construction couche-par-couche d'un film de polyélectrolytes a été effectué à l'aide d'une microbalance à cristal de quartz avec mesure de la dissipation (Quartz Crystal Microbalance with Dissipation monitoring, QCM-D). L'appareil utilisé est de la marque Q-Sense (Q-Sense AB, Göteborg, Suède) et du type QCM-D301. Il comporte une chambre de mesure thermostatée et une unité électronique interfacée à un ordinateur. Toutes les constructions ont été réalisées à la température de 25°C. Le principe de la mesure par QCM-D a été décrit par Rodahl et Höök (Rodahl *et al.* 1995; Höök *et al.* 1998; Höök *et al.*

2002). La QCM-D a été conçue pour permettre la mesure simultanée de la masse adsorbée sur le cristal et des propriétés viscoélastiques de ce dépôt.

Le cristal est excité à sa fréquence fondamentale (environ 5 MHz) par un signal électrique sinusoïdal. Lorsque l'excitation est coupée, la fréquence de résonance et le temps de relaxation de l'oscillation sont mesurés pour le mode fondamental (v = 1) ainsi que pour les harmoniques v = 3, 5 et 7 correspondant aux fréquences 15, 25 et 35 MHz. Le temps caractéristique d'amortissement de l'oscillation donne accès au coefficient de dissipation (ou simplement la dissipation), *D*, qui lui est inversement proportionnel. La dissipation est également reliée aux énergies dissipées et emmagasinées par la relation 2.1 (Höök *et al.*1998) :

$$D = \frac{E_{\text{dissipée}}}{2\pi E_{\text{stockée}}}$$
(2.1)

où $E_{\text{dissipée}}$ est l'énergie dissipée pendant un cycle d'oscillation et $E_{\text{stockée}}$ est l'énergie emmagasinée dans l'oscillateur.

Un dépôt de matière sur le cristal engendre une baisse de la fréquence de résonance du cristal, $\Delta f_v < 0$, et une variation de la dissipation, $\Delta D > 0$, qui dépendent de l'harmonique et qui sont mesurées par rapport à la référence (cristal nu en contact avec une solution de rinçage).

Dans le cas le plus simple d'un dépôt parfaitement rigide, solidaire du cristal et uniformément distribué sur la surface du cristal, les variations de fréquence normalisées, $\Delta f_v/v$, sont identiques. La masse déposée par unité d'aire du cristal, $\Delta m_{Sauerbrey}$, peut être calculée à l'aide de la relation de Sauerbrey (Sauerbrey 1959; Stengel *et al.* 2005) :

$$\Delta m_{\rm Sauerbrey} = -C \frac{\Delta f_{\rm v}}{\rm v} \tag{2.2}$$

où *C* est une constante caractéristique du cristal de quartz égale à 17,7 ng Hz⁻¹cm⁻² pour les cristaux que nous avons utilisés. Cette masse déposée peut être traduite en épaisseur si l'on connaît la masse volumique du dépôt, ρ :

$$d_{\text{Sauerbrey}} = \frac{\Delta m_{\text{Sauerbrey}}}{\rho}$$
(2.3)

À la différence des films durs tels que PSS/PAH dont la construction en QCM-D montre des variations de fréquences normalisées quasi confondues et des dissipations de l'ordre de quelques 10^{-6} , les films mous tels que poly(L-lysine)/acide hyaluronique, (PLL/HA), montrent des fréquences normalisées non confondues et des dissipations de l'ordre de quelques 100×10^{-6} pour un même nombre de paires de couches. Dans ces conditions, la relation de Sauerbrey ne doit plus être appliquée. La couche viscoélastique déposée sur le cristal peut être représentée par le modèle de Voigt (Voinova *et al.* 1999). Un code d'ordinateur a été élaboré dans l'Unité 977 de l'Inserm en étroite collaboration avec l'Institut Charles Sadron (Strasbourg) (Lavalle *et al.* 2007) pour déterminer l'évolution de l'épaisseur, de la viscosité et du module élastique de cisaillement pour des films multicouches de polyélectrolytes.

Déroulement d'une expérience en QCM-D

L'appareillage de QCM-D utilisé comporte une cellule de mesure thermostatée par un système Pelletier et une unité électronique interfacée à un ordinateur. La cellule de mesure a un volume d'environ 80 µL au-dessus du substrat, L'injection de solutions (de dépôt ou de rinçage) est réalisée *via* une chambre thermostatée qui permet de travailler à une température constante.



Figure 2.1 : -a- : Photographies d'un cristal de quartz pris entre ses deux électrodes d'or. -b-: Schéma d'une cellule de QCM-D. Le liquide injecté passe par une chambre thermostatée. La valve de contrôle permet d'injecter la solution de dépôt ou de rinçage dans la cellule de mesure thermostatée contenant le cristal de quartz ou bien de remplir de nouveau la chambre thermostatée avec une nouvelle solution.

Les cristaux de quartz (fournis par Q-Sense) ont la forme d'un disque d'environ 1 cm de diamètre enserrés entre deux lames d'or (Fig. 2.1). Ces deux lames d'or permettent l'application du signal d'excitation.

La construction d'un film multicouche se réalise selon le protocole suivant. Après stabilisation du signal lorsque le cristal est au contact de la solution de rinçage, un volume d'environ 1,5 mL de la première solution polymérique est injecté dans la chambre thermostatée où elle séjourne pendant 2 min. Ensuite, cette solution est transférée dans la cellule de mesure contenant le cristal pour permettre une phase d'adsorption de 5 min (suffisante pour obtenir une stabilisation du signal). Afin d'éliminer les chaînes faiblement liées au substrat, un rinçage est réalisé après chaque période de dépôt d'un polymère par injection d'une solution de rinçage (précédemment thermostatée). Le cycle "adsorption du polycation/rinçage/adsorption du polyanion/rinçage" est répété jusqu'à obtenir le nombre de couches désiré.

2.4. Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy, AFM) est une microscopie à champ proche développée à partir de la microscopie à effet tunnel (Binnig *et al.* 1982). L'AFM est destinée à l'observation de la topographie des surfaces nonconductrices (Binnig et al. 1986). Elle est basée sur les interactions à courte distance entre les atomes de la surface à étudier et ceux d'une pointe solide montée sur une lame-ressort de constante de raideur $k_{\rm C}$. Les évolutions de l'AFM lui ont permis de devenir la technique de référence pour caractériser la topographie de la surface des matériaux. La figure 2.2 schématise le fonctionnement d'un AFM. Cette technique consiste à balayer la surface de l'échantillon avec une sonde qui est généralement une pointe de nitrure de silicium (Si₃N₄) montée à l'extrémité du levier de constante de raideur $k_{\rm C}$ (Fig. 2.3), l'ensemble formant le micro-levier ou cantilever. Une mesure en AFM commence par le placement de l'échantillon sur le tube piézo-électrique, et l'approche de la pointe du cantilever de la surface de l'échantillon à l'aide d'un moteur. Lors du balayage, les interactions intermoléculaires de van der Waals de la sonde avec la surface génèrent la déflection du cantilever. Pour mesurer la déflection, un faisceau laser est focalisé sur l'extrémité du dos du cantilever (zone réfléchissante) et est réfléchi sur une photodiode à quatre quadrants (figure 2.2).



Figure 2.2 : Schéma du principe d'un microscope à force atomique.

La différence de potentiel entre les différents quadrants est convertie en déflection du cantilever. Cette déflection est reliée par la loi de Hooke (équation 2.4) à la force (*F*) exercée sur la pointe :

$$F = k_{\rm C} \,\Delta d \tag{2.4}$$

où Δd désigne la déflection du cantilever.

Imagerie par AFM

L'image en AFM est obtenue par la mesure de la déflection du cantilever en chaque point (x, y) de la surface, ce qui permet d'avoir accès à la topographie de l'échantillon. Deux modes ont été développés afin d'imager la topographie de la surface : mode contact et mode tapping (oscillant). Le mode contact est adapté pour des échantillons rigides qui ne risquent pas de voir leur topographie altérée par le passage de la sonde. En revanche, le mode tapping est souvent utilisé pour des échantillons mous pour réduire le risque de dégradation de la surface. Dans ce cas, le cantilever oscille à sa fréquence de résonance avec une certaine amplitude et la pointe interagit périodiquement avec la surface.

Dans le cadre de notre étude, les films basés sur les interactions électrostatiques et sur les liaisons covalentes sont des films "durs" d'après les résultats obtenus de QCM-D. Nous avons donc utilisé l'AFM en mode contact afin de caractériser ces films. L'appareillage AFM (Nanoscope IIIa, Veeco, Santa Barbara, CA) était équipé de pointes pyramidales montées sur des cantilevers de constante de raideur variable (Fig. 2.3). Les expériences d'AFM ont été effectuées sur des cristaux de QCM qui ont été collés sur un disque ferromagnétique à l'aide d'un ruban adhésif à double face. Ce disque aimanté adhère alors à l'extrémité du tube piézoélectrique. La surface des films a été imagée en milieu hydraté en utilisant une cellule liquide remplie de quelques μ L de solution de rincage. L'observation a été réalisée en mode contact à une fréquence de balayage d'environ 2 Hz et en utilisant des cantilevers de constante de raideur 0,03 N.m⁻¹ (Modèle MSCT-AUHW, Veeco). La pointe est maintenue en contact avec la surface de l'échantillon, généralement avec une force constante de l'ordre de 10 nN. Une boucle de rétroaction ajuste en permanence la position verticale (z) de l'échantillon en commandant le déplacement de la céramique piézo-électrique portant l'échantillon. L'image topographique est obtenue par mesure de la position verticale (z) de la sonde en fonction de sa position (x, y) à la surface de l'échantillon.



Figure 2.3 : Schéma d'un support de cantilevers à pointes pyramidales de constantes de raideur différentes (Modèle MSCT-AUHW, Veeco). Généralement, seules les pointes B, C et D sont utilisées pour l'imagerie en mode contact puisque leur constante de raideur est respectivement 0,05 ; 0,03 et 0,01 N.m⁻¹ alors que les pointes A et E ont des constantes de raideurs plus grandes non adaptées à l'imagerie en mode contact et sont respectivement 0,1 et 0,2 N.m⁻¹.

2.5. Voltampérométrie cyclique

Pour caractériser la perméabilité de nos films multicouches à des ions sondes électrochimiques, nous avons utilisé la voltampérométrie cyclique (VC). Cette technique permet de mesurer les intensités des courants enregistrées lors des réactions d'oxydation et de réduction de la sonde électrochimique. Les intensités des courants d'oxydation et de réduction de la sonde sont proportionnelles à la quantité d'ions sondes qui diffusent à travers la multicouche. Plus la quantité d'ions qui ont diffusés à travers la multicouche est grande, plus les intensités enregistrées sont élevées et plus la perméabilité du film à l'ion sonde est importante. Dans ce qui suit, nous décrirons la méthode de mesure par voltampérométrie cyclique telle qu'elle a été mise en œuvre dans notre travail. Cette technique a été notre principal outil d'investigation des films multicouches.

2.5.1. Cellule électrochimique

La cellule électrochimique qui a été utilisée comporte trois électrodes : une électrode de travail (Working electrode en anglais, WE), une électrode de référence (RE) et une contreélectrode (CE). Ces trois électrodes sont immergées dans une solution contenant l'électrolyte support avec ou sans sonde électroactive (Fig. 2.4.a). Un potentiostat, relié aux électrodes, permet de contrôler et d'appliquer une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. De plus, il permet de mesurer l'intensité du courant résultant entre l'électrode de travail et la contre-électrode (Fig. 2.4.b) (Bard and Faulkner 1980; Brett and Brett 1993; Kaifer and Gomez-Kaifer 1999).



Figure 2.4 : -a- : Représentation schématique d'une cellule électrochimique conventionnelle à 3 électrodes, WE : Electrode de travail, RE : Electrode de référence, CE : Contre-électrode. –**b- :** Schéma électrique de la cellule électrochimique à trois électrodes montrant la mesure de la différence de potentiel (voltmètre "V") et du courant (ampèremètre "i").

Les électrodes de travail sont généralement de mercure, de carbone vitreux ou métalliques (platine ou or). La contre-électrode est un fil de platine peu sujet à la corrosion. L'électrode de référence possède un potentiel constant par rapport à une électrode de référence absolue, appelée électrode normale à hydrogène (ENH) dont le potentiel est 0 V par convention. Il existe plusieurs variétés d'électrodes de référence pour les mesures

électrochimiques. L'électrode de référence argent/chlorure d'argent (Ag/AgCl) a été utilisée dans ce travail.

Le transfert de masse, c'est-à-dire le mouvement d'un ion d'un point à un autre de la solution, peut être dû *a priori* à trois modes de transport distincts, à savoir la diffusion, la migration et la convection. Le transport par diffusion est le mouvement des ions sous l'influence d'un gradient de concentration. Le mode de transport par migration correspond au mouvement des ions sous l'influence d'un champ électrique. Ce mode peut être supprimé par ajout d'un électrolyte support en excès (par exemple NaCl) qui, en se dissociant, produit des ions électroactivement inertes qui écrantent les électrodes. Par ailleurs, la convection est un mode de transport ionique provoqué par l'agitation de la solution, par un gradient de température dans la solution ou par le mouvement de l'électrode (Bard and Faulkner 1980).

L'électrolyte support utilisé afin de supprimer la migration ionique doit répondre à trois exigences :

i) Il ne doit pas précipiter l'ion sonde.

ii) Il ne doit pas présenter de signature électrochimique, c'est-à-dire il ne doit ni s'oxyder ni se réduire dans la gamme de potentiel dans laquelle la sonde est électroactive.

iii) Le rapport de sa concentration molaire à celle de la sonde doit être supérieur à 100 afin de conférer à la sonde un transport par diffusion uniquement. La solution de mesure électrochimique employée dans ce travail était une solution aqueuse d'un sel sodique (NaCl, NaNO₃, NaClO₄, etc.) à 150 mM avec ajout d'un ion sonde électroactif concentré à 1 mM.

2.5.2. Principe de la mesure par VC

Un cycle de VC est composé de deux demi-cycles. Le premier demi-cycle est appelé "demi-cycle aller" et correspond au balayage du potentiel entre la valeur initiale E_i et la valeur finale E_f . Le deuxième, appelé "demi-cycle retour", commence à la fin du premier demi-cycle et va de E_f à E_i (Fig. 2.5). Au cours de chacun des deux demi-cycles, le potentiel E varie linéairement avec le temps. La vitesse de balayage, v, est définie par l'équation 2.5 :

$$v = \left| \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t} \right| \tag{2.5}$$

Plusieurs cycles peuvent être exécutés à la suite les uns des autres pour examiner si la réponse du système, c'est-à-dire le courant *i* (Fig. 2.4.b), évolue ou non au cours des cycles.



Figure 2.5 : Variation du potentiel appliqué à l'électrode de travail au cours du temps.

Le courant électrique, *i*, correspondant à l'oxydation ou à la réduction de l'ion électroactif est enregistré en fonction du potentiel E. Les données obtenues sont représentées sous la forme d'une courbe "courant en fonction du potentiel appliqué", connue sous le nom de voltampérogramme cyclique. Il existe deux conventions de représentation des voltampérogrammes (américaine et européenne). Nous utiliserons la convention européenne: le potentiel varie des valeurs négatives (à gauche) aux valeurs positives (à droite) et le courant prend des valeurs négatives quand il s'agit de l'oxydation (en haut) et des valeurs positives quand il s'agit de la réduction (en bas). La figure 2.6 est un exemple de voltampérogramme obtenu dans le cas d'une électrode de carbone vitreux en contact avec un électrolyte support (NaNO₃) contenant des ions ferrocyanures comme sonde électrochimique. Les intensités aux pics anodique, i_{pa} , et cathodique, i_{pc} , correspondent à l'oxydation et à la réduction de l'ion sonde, respectivement. Elles sont déterminées à partir d'une ligne de base telle qu'elle est illustrée dans la figure 2.6 par les pointillés en recherchant la distance maximale entre cette ligne de base et le demi-cycle correspondant (flèche verticale, figure 2.6). Les potentiels associés aux intensités des courants aux pics d'oxydation et de réduction de la sonde sont respectivement E_{pa} et E_{pc} . Le couple rédox ferricyanure/ferrocyanure (Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻) est composé d'une forme oxydée (qui va subir une réaction de réduction) et d'une forme réduite (qui va subir une réaction d'oxydation). Lorsque la sonde électrochimique présente dans la solution de mesure est exclusivement sous sa forme oxydée ou réduite, le potentiel appliqué doit varier dans le sens négatif pour réaliser la réduction ou positif pour réaliser
l'oxydation. À titre d'exemple, lorsque la solution de mesure est préparée en présence exclusive d'ions sonde $Fe(CN)_6^{4-}$, le premier balayage de potentiel doit s'effectuer de -0,2 V à 0,6 V.



Figure 2.6: Voltampérogramme cyclique obtenu à v = 50 mV/s par une électrode de carbone vitreux nue en contact avec une solution aqueuse d'ions $Fe(CN)_6^{4-}$ à 1 mM préparée en présence de l'électrolyte support NaNO₃ 0,15 M et ajustée à pH 3,5 par ajout de HNO₃.

Lorsque le potentiel augmente, la réaction d'oxydation devient favorable; ainsi, les ions $Fe(CN)_6^{4-}$ situés à proximité de la surface de l'électrode sont oxydés en ions $Fe(CN)_6^{3-}$ avec un transfert monoélectronique à la surface de l'électrode pour chaque ion oxydé. Au fur et à mesure que le potentiel imposé augmente, le nombre de transformations de $Fe(CN)_6^{4-}$ à $Fe(CN)_6^{3-}$ par unité de temps augmente et par conséquent le courant anodique et la concentration des ions $Fe(CN)_6^{3-}$ au voisinage de l'électrode augmentent aussi. Toutefois, la disparition des ions $Fe(CN)_6^{4-}$ ne peut pas être assez rapidement compensée par la diffusion de ces ions vers l'électrode (apparition d'une zone déplétée en ions $Fe(CN)_6^{4-}$). De la compétition entre consommation des ions et réapprovisionnement par diffusion naît le pic de courant (intensité i_{pa}) observé sur les voltampérogrammes. Une augmentation supplémentaire du potentiel accroîtrait encore le taux de conversion mais le courant décroît faute de réactif dont la concentration à l'interface tend vers 0. La quantification du courant résultant des deux

causes antagonistes est appelée formulation de Butler-Volmer (Bard and Faulkner 1980). Au cours de la partie "retour" du cycle, le phénomène opposé se produit à partir des ions ferricyanures $Fe(CN)_6^{3-}$ produits au cours du premier demi-cycle au voisinage de l'électrode.

Chaque ion sonde est caractérisé par un potentiel rédox $E_{1/2}$, correspondant à la moyenne arithmétique des potentiels aux pics anodique, E_{pa} , et cathodique, E_{pc} (équation 2.5) :

$$E_{1/2} = \frac{E_{\rm pa} + E_{\rm pc}}{2} \tag{2.5}$$

En mesurant la différence de potentiel, ΔE_p , aussi appelée écartement des pics, il est possible d'examiner la réversibilité du système électronique étudié (équation 2.6) :

$$\Delta E_{\rm p} = E_{\rm pa} - E_{\rm pc} \tag{2.6}$$

Un processus de transfert électronique en VC peut être réversible, irréversible ou quasiréversible (Fig. 2.7).



Figure 2.7 : Différents processus de transfert électronique en voltampérométrie cyclique. (I) : réversible, (II) quasi-réversible, (III) irréversible (Bard and Faulkner 1980).

Processus réversible ou nernstien : se produit quand une espèce électroactive en solution est oxydée (ou réduite) au balayage "aller" puis réduite (ou oxydée) au balayage "retour". Ce type de transfert électronique est dit rapide. L'équilibre des concentrations de la forme oxydée $[Ox]_{el}$ et de la forme réduite $[Red]_{el}$ (équation 2.7) à la surface de l'électrode est déterminé par le potentiel appliqué et obéit à la loi de Nernst (équation 2.8) :

$$Ox + ne^{-} \leftrightarrows Red$$
 (2.7)

$$E = E^{0} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]_{\acute{e}l}}{[\text{Red}]_{\acute{e}l}} \stackrel{\text{(a 25 °C)}}{=} (2.8)$$

où E^0 est une constante appelée potentiel normal (ou standard) du système Ox/Red et *n* le nombre d'électrons échangés lors de la réaction électrochimique. La réversibilité de ce processus se traduit par les caractéristiques suivantes :

- Le rapport des intensités des courants aux pics anodique et cathodique (*i*_{pa}/*i*_{pc}) est égal à 1 pour toutes les vitesses de balayage.
- $\Delta E_{\rm p}$ est indépendante de la vitesse de balayage et égale à 0,059/n.
- quand l'électrode est nue, les intensités des courants aux pics varient comme la racine carrée de la vitesse de balayage, indiquant que le processus de transfert de charge est contrôlé par la diffusion. Le courant de pic (anodique ou cathodique) est exprimé par la relation de Randles-Sevcik (équation 2.9) :

$$i_{\rm p} = (2.69 \times 10^5) \, n^{3/2} \, S \, D^{1/2} \, C \, v^{1/2}$$
 (2.9)

avec *S*, l'aire de l'électrode, *D*, le coefficient de diffusion de la sonde, *C*, la concentration molaire initiale de la sonde et *v*, la vitesse de balayage.

Processus irréversible : Ce mode correspond à une réaction électrochimique irréversible (soit l'oxydation, soit la réduction). Le tracé du voltampérogramme montre un seul pic correspondant à cette réaction avec un faible ou aucun pic sur le demi-cycle correspondant à la réaction électrochimique inverse (Fig. 2.7). Le processus irréversible est le résultat d'un transfert électronique lent de la réaction électrochimique. Lorsqu'un pic "retour" existe, mais présente un écart $|\Delta E_p| > 200 \text{ mV}$ par rapport au pic "aller", le processus est encore considéré comme irréversible. Le processus irréversible peut aussi être lié à un processus chimique qui suit le processus électrochimique.

Processus quasi-réversible : Ce mode présente un comportement qui se situe entre celui d'un processus réversible et celui d'un processus irréversible.

2.5.3. Montage électrochimique utilisé

. Potentiostat

Le montage électrochimique utilisé dans le cadre de ce travail a été acquis auprès de CH Instruments (Austin). Il se compose d'un potentiostat CHI 604b accompagné d'une cage de Faraday dans laquelle est placée la cellule électrochimique elle-même.

. Electrode de travail

L'électrode de travail (réf. MF-2070, BASI Instruments, West Lafayette) est formée d'un disque de carbone vitreux de 3 mm de diamètre enrobé dans du polytétrafluoroéthylène (PTFE). Les propriétés les plus importantes du carbone vitreux sont la résistance à l'élévation de la température, la dureté, la faible résistance électrique, la grande résistance à l'attaque par des solutions acides et basiques et à l'imperméabilité aux gaz et aux liquides.

. Electrode de référence

Les expériences d'électrochimie ont été menées avec une électrode de référence Ag/AgCl (réf. MF-2079, Bioanalytical Systems, West Lafayette). L'électrolyte utilisé à l'intérieur de l'électrode est NaCl concentré à 3 M. Le potentiel de cette électrode par rapport à l'ENH est de 0,208 V à 25 °C. Une interface supplémentaire de verre fritté entre l'électrode de référence et l'électrolyte de la cellule sert à minimiser la diffusion d'ions chlorures vers la cellule. Elle a été réalisée à l'aide d'un manchon en verre fourni par Verlabo (Strasbourg), d'une pièce en verre fritté et d'un tube de polymère thermorétractable permettant de fixer l'ensemble (CHI 114).

. Contre-électrode

Un fil de platine (CHI 115 ou CHI 221) fait office de contre-électrode.

2.5.4. Déroulement d'une expérience en VC

. Polissage de la surface de l'électrode de travail

Afin de garantir la reproductibilité de nos mesures en VC, l'électrode de carbone vitreux a été polie avant chaque expérience. Le polissage a été réalisé selon le protocole suivant : l'électrode est rincée à l'éthanol puis à l'eau Milli-Q. Une solution pâteuse d'alumine a été préparée en solubilisant de la poudre d'alumine de 0,05 µm de diamètre (Buller, Lake Bluff) dans l'eau Milli-Q. Cette solution est versée sur un feutre de polissage (réf. MF-1040, Bioanalytical Systems, West Lafayette) préalablement rincé à l'éthanol et à l'eau Milli-Q. Le polissage est réalisé grâce à une polisseuse mécanique tournant à la vitesse constante de 120 tours/min (Escil, ESC-200-GT, Chassieu). L'électrode est maintenue perpendiculairement à la surface du feutre pendant toute la durée du polissage (environ 10 min). L'électrode est rincée abondamment à l'eau Milli-Q par la suite. Deux cycles supplémentaires de polissage de 5 min chacun doivent être réalisés lorsque l'électrode a été

auparavant modifiée par un film polymère. Elle est ensuite placée dans un bain à ultrasons pendant 2 min afin d'éliminer les éventuels résidus d'alumine restant accrochés à la surface de l'électrode.

. Mesures en VC

Une fois que les trois électrodes sont en place dans la cellule électrochimique et sont connectées au potentiostat, la dernière étape à réaliser avant l'application d'un potentiel électrique est la désoxygénation de la solution électrochimique. En effet, pour éviter la présence de traces d'impuretés électroactives comme l'oxygène lors des mesures voltampérométriques, nous avons procédé à son élimination par barbotage d'un gaz inerte tel que l'azote.

La figure 2.8 représente le voltampérogramme obtenu (vs une électrode de référence au mercure) avec une solution aqueuse non préalablement désoxygénée et qui montre deux vagues de courant distinctes. Ces deux vagues sont dues à la présence de l'oxygène dissout dans la solution qui, lorsqu'un potentiel négatif est appliqué, se réduit soit en peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) à -0,3 V par rapport à une électrode au calomel saturé (ECS) soit en eau à -1,4 V vs ECS. Cette expérience montre que la présence d'oxygène dans la solution de mesure voltampérométrique donne lieu à un signal qui peut se superposer à celui provenant de la sonde électrochimique.



Figure 2.8 : Voltampérogramme de réduction de l'oxygène dans une solution de KCl 0,1 M. La courbe supérieure a été obtenue sans désoxygénation, la courbe inférieure après désoxygénation (Skoog et al. 1995).

Durant toutes nos expériences électrochimiques, le débit d'azote lors de la désoxygénation de la solution correspondait à une surpression de 1 bar pendant 10 min. Pendant la phase de mesure, un flux de ce même gaz était maintenu au-dessus de la solution afin d'éviter toute réintroduction d'oxygène.

La mesure voltampérométrique en présence de sonde rédox a toujours été précédée par une mesure en son absence. En effet, la qualité du polissage de l'électrode de travail et par conséquent la reproductibilité des expériences est évaluée grâce à la mesure voltampérométrique en présence uniquement de l'électrolyte support. Il s'agit de mesurer les courants *capacitifs*, *i*_{cap}, à l'interface électrode/solution au cours des deux demi-cycles d'un cycle de balayage du domaine de potentiel choisi. La figure 2.9 représente deux courants capacitifs enregistrés par une électrode de carbone vitreux nue en contact avec une solution d'électrolyte support. Les deux courants correspondent à deux polissages différents de la surface de l'électrode de carbone vitreux. La courbe en trait discontinu correspond à un courant capacitif obtenu après avoir poli correctement la surface de l'électrode, tandis que la courbe en trait continu est relative à un polissage mal réalisé. Dans ce cas précis, le défaut de polissage provenait du feutre usé. En absence de sonde rédox, l'interface électrode-solution se comporte comme un condensateur. Les courants capacitifs résultent du phénomène de charge (au demi-cycle aller) et de décharge (au demi-cycle retour) de la double couche présente à l'interface électrode/solution.



Figure 2.9: Voltampérogrammes d'une électrode de carbone vitreux nue, enregistrés en présence d'un électrolyte support NaNO₃ 0,15 M à pH 7,4 et v = 100 mV/s. La courbe en tirets correspond à un courant capacitif obtenu après avoir poli correctement la surface de l'électrode. La courbe en trait plein correspond à un courant capacitif obtenu après un polissage mal réalisé à cause du feutre usé.

La qualité du polissage peut être également contrôlée lors du contact de l'électrode de travail nue avec la sonde rédox (Fe(CN)₆⁴⁻ ou Ru(NH₃)₆²⁺). L'écartement des pics ΔE_p ne doit pas être supérieur à 65 mV (59 mV avec une tolérance de +6 mV). Après vérification de la qualité du polissage réalisé, la solution de mesure électrochimique est remplacée par une autre, composée du même électrolyte support mais contenant 1 mM d'une sonde rédox, Fe(CN)₆⁴⁻ ou Ru(NH₃)₆²⁺. La mesure électrochimique en présence des deux sondes de signes opposés dans la même solution de mesure n'est pas possible car les deux sondes forment un précipité.

Le courant total, *i*, mesuré en présence d'une sonde électrochimique correspond à la somme de deux contributions (équation 2.10). La première est celle du courant *capacitif*, i_{cap} . La deuxième est celle du courant *faradique*, i_{far} , qui correspond à la diffusion et à l'oxydation ou à la réduction de la sonde.

$$i = i_{cap} + i_{far} = (dQ_{cap}/dt) + (dQ_{far}/dt)$$
 (2.10)

où Q_{cap} et Q_{far} sont respectivement les charges capacitive et faradique et t le temps.

. Construction de films multicouches sur la surface d'une électrode

Les films multicouches dont la cohésion est assurée par interactions électrostatiques ou liaisons covalentes ont été construits couche-par-couche (*Cf.* Chapitre 1). L'électrode de carbone vitreux nue, après polissage et examen en voltampérométrie cyclique, a été recouverte d'un film par trempage alterné dans deux solutions polymériques. Un rinçage a été effectué après chaque adsorption de polymère. Les temps d'adsorption et de rinçage étaient identiques, égaux à 5 min. Le processus de construction a été arrêté quand le nombre de couches souhaité était atteint. La mesure en VC en présence du film pouvait alors être exécutée et consistait dans un premier temps à enregistrer les courants capacitifs à l'interface "électrode + film/solution" (en absence de sonde rédox). L'étape suivante était celle de l'enregistrement des courants en présence d'une sonde électroactive. Le courant faradique du film correspondant à la diffusion de la sonde à travers le film a été défini en soustrayant du courant total (obtenu en présence de la sonde) celui obtenu en absence de la sonde, c'est-à-dire le courant capacitif.

2.6. Références bibliographiques

- Bard, A. J., Faulkner, L. R. (1980). *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*. New York, John Wiley and Sons.
- Binnig, G., Quate, C. F., Gerber, C. (1986). "Atomic force microscope." Phys. Rev. Lett. 56: 930-933.
- Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., Weibel, E. (1982). "Surface studies by scanning tunneling microscopy." *Phys. Rev. Lett.* 49: 57-61.
- Brett, M. A. C., Brett, A. M. O. (1993). *Electrochemistry principles, methods and applications*. New York, Oxford University Press.
- Burnham, N. A., Colton, R. J. (1989). "Measuring the nanomechanical properties and surface forces of materials using an atomic force microscope." J. Vac. Sci. Technol. A 7: 2906-2913.
- Höök, F., Rodahl, M., Brzezinski, P., Kasemo, B. (1998). "Measurements using the quartz crystal microbalance technique of ferritin monolayers on methyl-thiolated gold: Dependence of energy dissipation and saturation coverage on salt concentration." *J. Colloid Interface Sci.* 208: 63-67.
- Höök, F., Vörös, J., Rodahl, M., Kurrat, R., Boni, P., Ramsden, J. J., Textor, M., Spencer, N. D., Tengvall, P., Gold, J., Kasemo, B. (2002). "A comparative study of protein adsorption on titanium oxide surfaces using in situ ellipsometry, optical waveguide lightmode spectroscopy, and quartz crystal microbalance/dissipation." *Colloids Surf. B* 24: 155-170.
- Kaifer, A. E., Gómez-Kaifer, M. (1999). Supramolecular electrochemistry. Weinheim, Wiley-VCH.
- Kajiwara, K., Rossmurphy, S. B. (1992). "Polymers synthetic gels on the move." *Nature* **355**: 208-209.
- Kurkuri, M. D., Aminabhavi, T. M. (2004). "Poly(vinyl alcohol) and poly(acrylic acid) sequential interpenetrating network pH-sensitive microspheres for the delivery of diclofenac sodium to the intestine." *J. Control. Release* **96**: 9-20.
- Lavalle, P., Senger, B., Schaaf, P. (2007). Les Nanosciences.3. *Nanobiotechnologies et nanobiologie*. Paris, Editions Belin.
- Lee, J. W., Kim, S. Y., Kim, S. S., Lee, Y. M., Lee, K. H., Kim, S. J. (1999). "Synthesis and characteristics of interpenetrating polymer network hydrogel composed of chitosan and poly(acrylic acid)." J. Appl. Polym. Sci. 73: 113-120.
- Park, M. K., Deng, S. X., Advincula, R. C. (2004). "pH-sensitive bipolar ion-permselective ultrathin films." J. Am. Chem. Soc. 126: 13723-13731.

- Rodahl, M., Höök, F., Krozer, A., Brzezinski, P., Kasemo, B. (1995). "Quartz-crystal microbalance setup for frequency and Q-factor measurements in gaseous and liquid environments." *Rev. Sci. Instrum.* **66**: 3924-3930.
- Sauerbrey, G. (1959). "Verwendung von Schwingquartzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung." Z. Phys. 155: 206-222.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. (1995). *Fundamentals of analytical chemistry*, Philadelphia, Harcourt Brace College Publishers.
- Stengel, G., Höök, F., Knoll, W. (2005). "Viscoelastic modeling of template-directed DNA synthesis." Anal. Chem. 77: 3709-3714.
- Voinova, M. V., Rodahl, M., Jonson, M., Kasemo, B. (1999). "Viscoelastic acoustic response of layered polymer films at fluid-solid interfaces: Continuum mechanics approach." *Phys. Scr.* 59: 391-396.

Chapitre 3

Caractérisation par voltampérométrie cyclique et microbalance à cristal de quartz d'un film PSS/PAH construit et placé dans différentes conditions de nature du sel de fond, de force ionique et de pH

3.1. Résumé	78
3.2. Article 1	82

El Haitami A. E., Martel D., Ball V., Cong Nguyen H., Gonthier E., Labbé P., Voegel J.-C., Schaaf P., Senger B., Boulmedais F. "Effect of the supporting electrolyte anion on the thickness of PSS/PAH multilayer films and on their permeability to an electroactive probe", *Langmuir* 2009, *25* : 2282–2289

3.3. Article 1 (Supporting i	nformation)	90
------------------------------	-------------	----

3.1. Résumé

Les numéros des figures dans ce paragraphe renvoient aux figures de l'article 1 (§3.2) et des informations complémentaires ("Supporting information", §3.3)

Nous avons vu dans le chapitre 1 que la construction des films multicouches reposait sur la surcompensation des charges à chaque étape de dépôt de polyélectrolytes tout en respectant l'électroneutralité du système substrat – film – solution. La compensation des charges peut être intrinsèque entre les deux polyélectrolytes ou extrinsèque entre un polyélectrolyte et son contre-ion. Dans cette partie de notre travail, nous nous sommes intéressés à l'effet de la nature de l'anion du sel de fond présent dans les solutions de polyélectrolytes, ainsi que dans la solution de rinçage, d'une part sur la construction de films multicouches formés de poly(sodium 4-styrène sulfonate) (PSS) et de poly(hydrochlorure d'allylamine) (PAH) et d'autre part sur leur perméabilité à des ions électroactifs. La construction du film PEI-(PSS/PAH)₅-PSS a été effectuée à partir de solutions de polyélectrolytes et de rinçage contenant un sel sodique dont l'anion était soit F⁻, soit Cl⁻, soit NO₃⁻, soit ClO₄⁻. Dans la série des anions de Hofmeister, nous pouvons les classer du plus cosmotrope au plus chaotrope : F⁻ < Cl⁻ < NO₃⁻ < ClO₄⁻ (*Cf*. Chapitre 1).

Lors de la construction des films, l'épaisseur de celui-ci a évolué de manière linéaire avec le nombre de paires de couches déposées quel qu'était l'anion du sel de fond (Fig. 1). Cependant, nous avons observé que les constructions réalisées en présence des anions chaotropes NO_3^- ou CIO_4^- conduisaient à des films environ deux fois plus épais que les constructions réalisées en présence des anions cosmotropes F^- ou CI^- . À la différence des anions cosmotropes connus pour leur petite taille et leur importante couche d'hydratation, les anions chaotropes sont plus gros et plus faiblement hydratés. Cette hydratation réduite leur permet de s'apparier fortement avec les groupements ammonium (NH_3^+) portés par les chaînes de PAH. L'existence de ces groupements est due à la protonation des amines du PAH si le pH est inférieur au pK_a (\approx 8,8). En présence de sel en solution, l'écrantage important de ces charges positives par les ions chaotropes réduit les répulsions mutuelles intra-chaînes des groupements NH_3^+ ce qui mène au dépôt des chaînes de PAH en conformation pelote, avec pour conséquence l'obtention d'un film plus épais qu'en présence d'anions cosmotropes qui sont moins à même d'écranter les NH_3^+ (Fig. 7). Il découle également de ce modèle que la compensation intrinsèque des charges des polyélectrolytes est plus importante dans le cas des anions cosmotropes que chaotropes où la compensation fait davantage appel aux ions du sel de fond (compensation extrinsèque).

La perméabilité du film PEI-(PSS/PAH)₅-PSS à des sondes électroactives a été étudiée par voltampérométrie cyclique (VC). L'expérience de VC en présence d'une sonde électroactive permet de donner une information sur la perméabilité du film en évaluant les courants aux pics d'oxydation et de réduction de la sonde, qui sont proportionnels à la quantité d'ions rédox traversant le film et atteignant la surface de l'électrode. Nous avons étudié, d'une part, l'effet du signe de la charge de la sonde sur la diffusion de celle-ci à travers la multicouche PSS/PAH en utilisant l'hexacyanoferrate(II) (Fe(CN)₆⁴⁻) et l'hexaamine de ruthénium(II) (Ru(NH₃)₆²⁺) et, d'autre part, l'effet de l'anion de l'électrolyte support sur la perméabilité du film PEI-(PSS/PAH)₅-PSS aux ions Fe(CN)₆⁴⁻.

En ce qui concerne l'effet du signe de la charge de l'ion rédox, nous avons étudié par VC la perméabilité du système PSS/PAH construit en présence de NaNO₃ aux deux sondes $Fe(CN)_{6}^{4-}$ et $Ru(NH_{3})_{6}^{2+}$. Même après dix paires de couches déposées, le système PSS/PAH reste perméable aux ions $Fe(CN)_{6}^{4-}$ (Fig. 3), alors qu'il devient imperméable aux ions $Ru(NH_{3})_{6}^{2+}$ dès trois paires de couches déposées (Fig. 4). Puisque la multicouche était construite en présence de NaNO₃ (électrolyte support chaotrope), un excès de charges positives fixes est supposé présent à l'intérieur de la multicouche (Fig. 7). Cet excès génère des interactions attractives avec les ions $Fe(CN)_{6}^{4-}$ et des interactions répulsives avec les ions $Ru(NH_{3})_{6}^{2+}$. De plus, la perméabilité du film PSS/PAH aux ions $Fe(CN)_{6}^{4-}$ s'est montrée significativement dépendante du signe de la charge du polyélectrolyte terminal du film. Lorsque le PAH (polycation) est le polyélectrolyte terminal du film, la diffusion des ions $Fe(CN)_{6}^{4-}$ à travers la multicouche est plus importante que lorsqu'il s'agit du PSS (polyanion) (Fig. 3).

Concernant l'effet de l'anion du sel de fond sur la perméabilité du film PEI-(PSS/PAH)₅-PSS aux ions $Fe(CN)_{6}^{4-}$, nous avons trouvé que les intensités des courants augmentaient significativement lorsque la multicouche était construite en présence d'ions perchlorates ou nitrates au lieu d'ions fluorures ou chlorures (Fig. 5). Cette augmentation des intensités traduit l'augmentation de la perméabilité du film. La conformation en pelote que les chaînes de PAH adoptent lorsqu'elles sont en contact avec des anions chaotropes permet leur adsorption en grand nombre sur les chaînes de PSS pour une même aire d'adsorption en comparaison avec leur adsorption en plus faible nombre lorsqu'elles sont en conformation étirée en présence d'anions cosmotropes (Fig. 7). La densité des charges positives fixes portées par les chaînes de PAH croît par conséquent avec le caractère chaotrope de l'anion contenu dans les solutions de construction, ce qu'atteste le potentiel rédox apparent, $E_{1/2}$, relié au potentiel de Donnan. Dans ces conditions, le film présente une structure plus lâche qu'en présence de F⁻ ou Cl⁻ qui, conjuguée au potentiel interne, favorise la diffusion des ions Fe(CN)₆⁴⁻ à travers la multicouche.

Une illustration complémentaire de l'effet de l'anion sur la structure du film est donnée par le remplacement, lors de la mesure en VC, de l'anion de construction par un autre anion (Fig. 6). En particulier, le remplacement de ClO_4^- par F⁻ ou Cl⁻ libère des charges positives fixes (augmentation du potentiel rédox apparent). Le film devient ainsi plus attractif pour la sonde négative, et plus lâche comme le laisse supposer l'augmentation d'épaisseur (sans apport de matière) révélée par microbalance à cristal de quartz (Fig. 9).

Nous avons également étudié l'effet de la force ionique (Fig. 8) et du pH (Fig. 10) des solutions de construction du film PEI-(PSS/PAH)₅-PSS sur sa perméabilité aux ions $Fe(CN)_{6}^{4-}$. En ce qui concerne l'effet de la force ionique, des films PEI-(PSS/PAH)₅-PSS ont été construits à pH 7,4 à partir de solutions contenant le sel NaClO₄ à différentes concentration allant de 0,15 à 0,8 M. Après construction du film, des mesures de VC ont été réalisées en présence d'ions $Fe(CN)_{6}^{4-}$ à 0,15 M NaClO₄ ou 0,8 M NaClO₄ (Fig. 8). Dans les deux cas, les intensités des courants mesurés sont significativement plus grandes lorsque le film est construit à une plus grande force ionique. La perméabilité est accrue en présence d'ions chaotropes avec une augmentation du potentiel rédox apparent. Lorsque le film est construit à une force ionique différente de celle de la solution de mesure contenant les ions $Fe(CN)_{6}^{4-}$, un échange entre ces derniers et les ions ClO_{4}^{-} contenus dans le film doit se produire pour assurer l'électroneutralité du film. Cet échange d'ions est d'autant plus important que le film est construit à une force ionique à une force ionique supérieure à celle de mesure puisqu'une plus grande quantité de ClO_{4}^{-} est alors remplacée par les ions $Fe(CN)_{6}^{4-}$ dans le film.

A force ionique constante, l'effet du pH lors de la construction du film PEI-(PSS/PAH)₅-PSS sur sa perméabilité aux ions $Fe(CN)_6^{4-}$ a été quantifiée par VC. Le film a été construit à partir de solutions de polyélectrolytes et de rinçage préparées à différentes valeurs du pH allant de 2 à 9 et à une force ionique constante (NaNO₃ 0,15 M). Nous avons observé que les intensités des courants, mesurées à pH 7,4, augmentaient significativement lorsque le film était construit à pH 9 au lieu de pH 2 (Fig. 10). Le passage du film d'un environnement à pH 9 à un autre à pH 7,4 entraîne l'augmentation de la densité des charges positives fixes du PAH à cause de l'ionisation accrue des groupements amines. Ce comportement génère des interactions électrostatiques attractives pour les ions $Fe(CN)_6^{4-}$ et provoque la répulsion des chaînes de PAH entre elles. Il existe donc un double effet de gonflement et d'augmentation du potentiel de Donnan qui favorise la diffusion des ions sondes qui est à l'origine des observations. Si l'on part d'un film construit à pH < 7,4, l'augmentation du pH lors de la mesure provoque l'effet opposé: moins de charges positives, donc film plus dense et moins attractif pour les ions $Fe(CN)_6^{4-}$.

3.2. Article 1

3.3. Supporting information

Signalement bibliographique ajouté par L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG Service Commun de Documentation

Effect of the supporting electrolyte anion on the thickness of PSS/PAH multilayer films and on their permeability to an electroactive probe

El Haitami A. E., Martel D., Ball V., Cong Nguyen H., Gonthier E., Labbé P., Voegel J.-C., Schaaf P., Senger B., Boulmedais F.

Langmuir, 2009, vol. 25, pages 2282-2289

Pages: 82-92

La publication présentée ici dans la thèse est soumise à des droits détenus par un éditeur commercial. Le lien de téléchargement de la publication :

http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la803534y

La version imprimée de cette thèse peut être consultée à la bibliothèque ou dans un autre établissement via une demande de prêt entre bibliothèques (PEB) auprès de nos services :

http://www-sicd.u-strasbg.fr/services/peb/

Chapitre 4

Construction de films multicouches composés de poly(acide acrylique) et d'oligomères d'éthylène glycol par chimie "click"

4.1. Résumé	94
4.2. Article 2	97
El Haitami A. E., Thomann JS., Jierry L., Parat A., Voegel JC., Schaaf P., Senger B., Boulmedais F., Frisch B. "Covalent Layer-by-Layer assemblies of polyelectrolytes and homobifunctional spacer", <i>Langmuir</i> 2010, <i>26</i> : 12351– 12357.	

```
4.3. Article 2 (Supporting information)..... 104
```

4.1. Résumé

Les numéros des figures dans ce paragraphe renvoient aux figures de l'article 2 (§ 4.2) et des informations complémentaires ("Supporting information", § 4.3).

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié la construction d'un film multicouche PSS/PAH dont la cohésion était due aux interactions électrostatiques entre polycations et polyanions. Dans le présent chapitre, nous nous intéresserons à l'étude de films multicouches dont la cohésion est assurée par des liaisons covalentes. À la différence des films multicouches de polyélectrolytes dont l'architecture était obtenue par adsorption alternative du polyanion et du polycation, les films covalents examinés ici sont construits par dépôt d'un polyélectrolyte et d'un oligomère d'éthylène glycol (EG) fonctionnalisés (Schéma 1). Le polyélectrolyte choisi, dont la charge n'intervient pas ici, est le poly(acide acrylique) (PAA) fonctionnalisé par greffage de chaînons comprenant p = 3 ou 13 monomères d'EG et terminés par une fonction azide (Az) ou alcyne (Alk). Ces chaînes polymériques sont reliées entre elles par des espaceurs homobifonctionnels (aussi appelés haltères) qui sont des oligomères d'EG, notés EG_q, fonctionnalisés aux deux extrémités par la fonction complémentaire à celle du PAA, c'est-à-dire Alk ou Az. On obtient ainsi les réactifs PAA-EG_p-Az (ou Alk) et Alk (ou Az)-EG_q-Alk (ou Az) pour construire les films.

La liaison covalente entre les chaînes de PAA et les bras espaceurs (c'est-à-dire les oligomères homobifonctionels, aussi appelés haltères) a été formée par la réaction de cycloaddition, dite de Sharpless, en présence du catalyseur Cu(I) généré par réduction de Cu(II) par l'ascorbate de sodium. Cette réaction de chimie "click" s'effectue à température ambiante entre un groupement azide et un groupement alcyne et donne lieu à la formation d'un groupement triazole (*Cf.* chapitre 1).

Plusieurs variantes de films multicouches covalents PAA/EG_q ont été obtenues en attribuant la fonction azide ou alcyne soit à la chaîne de PAA soit au haltère et en modifiant les nombres de monomères p et q composant les oligomères EG_p et EG_q . Ainsi, les chaînes de PAA étaient modifiées par greffage à 5% d'oligomères EG_p (p = 3 ou 13) et la longueur des bras espaceurs EG_q était fixée à q = 3 ou 13.

Pour observer l'évolution d'un film assemblé par chimie "click", nous avons suivi par microbalance à cristal de quartz (QCM-D, *Cf.* Chapitre 2) puis imagé par microscopie à force atomique (AFM, *Cf.* Chapitre 2) le film (PAA-EG₁₃-*Az/Alk*-EG₁₃-*Alk*)_n- PAA-EG₁₃-*Az* avec n = 4, 9 ou 14. Les expériences effectuées par QCM-D ont montré que l'épaisseur augmentait en fonction du nombre de paires de couches déposées et atteignait 390 nm avec n = 14 (Tableau 1). Elles ont également montré que le film avait un comportement similaire à celui de PSS/PAH, comme le suggèrent les variations des fréquences de résonance et la faible dissipation (de l'ordre de 15×10^{-6}) (Fig. 1); en comparaison, les films PLL/HA présentent des dissipations de l'ordre de 500×10^{-6} . Par ailleurs, les images d'AFM prises sur les films préalablement rayés ont permis d'observer que l'assemblage couvrait la totalité de la surface du substrat à partir de 4 paires de couches prouvant ainsi qu'il s'agissait bien d'un film et non d'îlots. Elles ont également révélé que l'épaisseur (Fig. 2) et la rugosité (Fig. 3) de ces films augmentaient en fonction de *n* (Tableau 1).

Dans une deuxième étude, nous nous sommes intéressés aux effets de la nature de la fonctionnalisation et des nombres de monomères d'EG (p et q) sur l'épaisseur et la rugosité de films (PAA-EG_p-Az/Alk-EG_q-Alk)₉-PAA-EG_p-Az et de films (PAA-EG_p-Alk/Az-EG_q-Az)₉-PAA-EG_p-Az. Ainsi, nous avons réalisé les huit constructions correspondant aux combinaisons des deux longueurs disponibles des EG_p portés par le PAA et EG_q avec les deux fonctions azide et alcyne. Les résultats obtenus par QCM-D et par AFM ont montré un effet significatif à la fois de la longueur des EG_p et des EG_q et de la fonctionnalité (Az ou Alk) sur l'épaisseur et la rugosité des films (Tableau 2).

En ce qui concerne l'effet de la nature de la fonctionnalisation pour une longueur fixée d'EG_p porté par PAA et des oligomères EG_q, les films étaient plus épais lorsque la fonction alcyne était portée par les bras espaceurs EG_q, que lorsqu'elle était portée par les chaînes de PAA (Fig. 4). A titre d'exemple, nous avons obtenu par AFM une épaisseur de 119 nm pour le film (PAA-EG₃-Az/Alk-EG₁₃-Alk)₉-PAA-EG₃-Az et une épaisseur de 27 nm pour le film (PAA-EG₃-Az/Alk-EG₁₃-Alk)₉-PAA-EG₃-Az et une épaisseur de 27 nm pour le film (PAA-EG₃-Alk/Az-EG₁₃-Az)₉-PAA-EG₃-Alk. Cet effet s'explique par la formation d'un complexe intermédiaire chargé positivement entre un ion Cu(I) et un groupement alcyne (Cu(I)-alcyne) durant la réaction "click" (*Cf.* chapitre 1). Ce complexe confère aux bras espaceurs homobifonctionnalisés par les groupements alcynes une charge positive qui

favorise leur attraction électrostatique par les chaînes de PAA (faiblement chargées négativement à pH 3,5: \approx 14 % de groupements COO⁻ et \approx 86 % de groupements COOH avec $pK_a = 4,28$) et ainsi augmente la probabilité de la réaction "click". Concernant l'effet de la longueur des bras espaceurs (EG_a) et celle des bras latéraux (EG_p) du PAA pour une fonction donnée (Az ou Alk), les systèmes construits avec $EG_{p=13}$ et $EG_{q=13}$ conduisaient à des films plus épais et plus rugueux que ceux construits à partir des combinaisons EG_{p =} $_{13}/EG_{q=3}$; $EG_{p=3}/EG_{q=13}$ et $EG_{p=3}/EG_{q=3}$ (Tableaux 2 et 3 et Fig. 5). Par ailleurs, la construction multicouche à l'aide du système, PAA-EG₁₃-Alk/Az-EG₅₀-Az a montré une épaisseur plus faible que celle mesurée pour les systèmes PAA-EG₁₃-Alk/Az-EG₁₃-Az et PAA- EG_{13} -Alk/Az-EG₃-Az. Dans ce cas, l'hypothèse formulée est que la grande longueur des haltères (q = 50) leur permet de se comporter comme des chaînes polymériques suffisamment souples. Cette souplesse permet probablement à la réaction "click" de se produire en même temps avec les deux fonctions azides de Az-EG50-Az et PAA-EG13-Alk déposé à l'étape précédente de la construction. Par conséquent, le nombre d'extrémités réactionnelles des haltères disponibles pour fixer les chaînes de PAA-EG₁₃-Alk de la couche suivante diminue. Il en découle la formation d'un film plus fin que ceux construits avec les bras espaceurs $EG_{q=3}$ et $EG_{q=13}$ (Fig. S-11).

Finalement, nous avons étudié l'effet du taux de greffage des bras latéraux EG_p du PAA sur la construction des films. À cet effet, nous avons suivi en QCM-D la construction de trois films (PAA-EG₃-*Az*/*Alk*-EG₃-*Alk*)_n de cinq paires de couches dont les taux de greffage des EG_3 -*Az* sur les chaînes de PAA étaient 5%, 9% et 31%. Nous avons trouvé que le taux de greffage n'avait pas d'effet systématique sur l'épaisseur des films puisqu'on trouve respectivement les épaisseurs 98, 83 et 107 nm (Fig. S-12).

4.2. Article 2

4.3. Supporting information

Signalement bibliographique ajouté par L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG Service Commun de Documentation

Covalent Layer-by-Layer assemblies of polyelectrolytes and homobifunctional spacers

El Haitami A. E., Thomann J.-S., Jierry L., Parat A., Voegel J.-C., Schaaf P., Senger B., Boulmedais F., Frisch B.

Langmuir, 2010, vol. 26, pages 12351–12357.

Pages: 97-114

La publication présentée ici dans la thèse est soumise à des droits détenus par un éditeur commercial. Le lien de téléchargement de la publication :

http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/la101670g

La version imprimée de cette thèse peut être consultée à la bibliothèque ou dans un autre établissement via une demande de prêt entre bibliothèques (PEB) auprès de nos services :

http://www-sicd.u-strasbg.fr/services/peb/

Chapitre 5

Perméabilté ionique d'un film multicouche construit en chimie "click" et modifié par le dépôt de polyélectrolytes non fonctionnalisés

5.1. Contexte de l'étude	116
5.2. Préparation du film	117
5.3. Perméabilité du film multicouche (PAA-EG ₁₃ - <i>Alk/Az</i> -EG ₃ - <i>Az</i>) ₅ -PAA-EG ₁₃ - <i>Alk</i> -(PAH-PAA) ₂ aux ions Fe(CN) ₆ ⁴⁻ et Ru(NH ₃) ₆ ²⁺	119
5.4. Perméabilité du film multicouche (PAA-PAH) ₇ -PAA aux ions $Fe(CN)_6^{4-}$ et $Ru(NH_3)_6^{2+}$	124
5.5. Références bibliographiques	127

5.1. Contexte de l'étude

Dans le chapitre 4, nous avons étudié la construction de films multicouches covalents en chimie "click", à base du poly(acide acrylique) (PAA) et de l'oligomère d'éthylène glycol (EG_{α}) . Nous avons montré grâce à l'imagerie par AFM et à la QCM-D que la construction était possible pour différents systèmes PAA/EG_q dont la fonction azide (Az) ou la fonction alcyne (Alk) était portée soit par la chaîne de PAA soit par l'espaceur homobifonctionnel (haltère) EG_a. Nous avons également étudié par VC la perméabilité du film covalent PEI- $(PAA-EG_{13}-Alk/Az-EG_{3}-Az)_{5}-PAA-EG_{13}-Alk$ aux ions $Fe(CN)_{6}^{4-}$ et aux ions $Ru(NH_{3})_{6}^{2+}$ (Fig. S-13, Chap. 4). En présence des ions $Fe(CN)_6^{4-}$, nous avons observé qu'une augmentation du pH de la solution de mesure électrochimique en contact avec le film induisait une réduction des intensités des courants d'oxydation et de réduction de la sonde. Cette tendance a été interprétée par l'ionisation des groupements -COOH du PAA-EG₁₃-Alk lorsque le pH extérieur augmente de 3,5 à ≈ 10 (pK_a du PAA en solution = 4,28 (Fei *et al.* 2002)). En effet, le film covalent est supposé être majoritairement neutre à pH 3,5 (seulement 14% des groupements –COOH sont déprotonés) et devient quasi entièrement ionisé à pH ≈10. Ceci correspond à une augmentation de la densité des charges négatives fixes à l'intérieur du film et par conséquent à une forte répulsion électrostatique des ions $Fe(CN)_6^{4-}$. En revanche, en présence des ions $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ nous avons observé que la perméabilité, évaluée par l'intensité des courants aux pics d'oxydation et de réduction, augmentait avec le pH extérieur. La présence croissante de groupements -COO⁻ à l'intérieur du film lorsque le pH extérieur passe de 3,5 à ≈10 conduit à de fortes attractions électrostatiques qui favorisent la diffusion des ions $Ru(NH_3)_6^{2+}$ à travers le film.

Cependant, l'absence de charges positives fixes à l'intérieur du film covalent, de densité qui pourrait être contrôlée par le pH, ne permet pas l'utilisation du système comme matériau à filtration ionique sélective. En effet, la présence de charges positives fixes et de charges négatives fixes à l'intérieur du film dont la densité est réglée par le pH extérieur permettrait au film d'être soit quasi entièrement positif soit quasi entièrement négatif. Cette propriété de bipolarité contrôlée par le pH extérieur permettrait au film

d'avoir une perméabilité cationique/anionique sélective. Dans cette optique, nous avons choisi le PAH comme polycation faible pour rendre notre film covalent bipolaire. Ainsi, le dépôt électrostatique d'une strate (PAH/PAA)₂ à la surface du film covalent nous a permis d'obtenir un film hybride dont la perméabilité aux ions $Fe(CN)_6^{4-}$ et $Ru(NH_3)_6^{2+}$ peut être modulée par le pH extérieur.

Dans la littérature, les films multicouches dotés d'une perméabilité sélective aux ions sondes négatifs et aux ions sondes positifs contrôlée par le pH extérieur étaient formés d'un polycation faible et d'un polyanion faible (Liu *et al.* 1997; Park *et al.* 2004). Très récemment, Pennakalathil *et al.* ont pu montrer que des films à base de PAH et d'un copolymère d'acide acrylique et d'acrylate d'oxazine (molécule adoptant une forme cationique ou anionique suivant le pH extérieur) présentent également une perméabilité sélective aux ions $Fe(CN)_6^{4-}$ et $Ru(NH_3)_6^{2+}$ suivant le pH extérieur (Pennakalathil *et al.* 2010). Dans ce qui suit nous décrirons notre étude consistant à élaborer un film multicouche covalent puis à le modifier de façon très simple par adsorption de PAH et de PAA pour lui conférer une perméabilité ionique obtenus avec un film conventionnel PAA/PAH construit exclusivement par des interactions électrostatiques. Ces deux études complémentaires montrent que le film hybride et même le film purement électrostatique résistent à pH 10, soit bien au-delà du p K_a de PAH, sans qu'aucune réticulation n'ait été effectuée.

5.2. Préparation du film hybride

La construction du film hybride PEI-(PAA-EG₁₃-*Alk/Az*-EG₃-*Az*)₅-PAA-EG₁₃-*Alk*-(PAH/PAA)₂ a été réalisée suivant la méthode couche-par-couche. La surface du substrat (surface d'une électrode de carbone vitreux ou d'un cristal de quartz) a été modifiée par l'adsorption d'une monocouche précurseur de PEI. À la fin de la construction du film covalent (*Cf.* Chap. 4), le substrat a été mis en contact avec une solution aqueuse de NaNO₃ (0,15 M, pH 3,5) afin d'éliminer les ions cuivre et ascorbates. Le dépôt de la strate (PAH/PAA)₂ sur le film covalent a été effectué par trempage alternatif du substrat dans des

solutions de PAH et de PAA. La solution de PAH a été concentrée à 0,83 g/L en présence de 0,15 M NaNO₃ et pH 6,5, tandis que la solution de PAA a été préparée à 0,83 g/L en présence de 0,15 M NaNO₃ à pH 3,5 (Shiratori and Rubner 2000 ; Park *et al.* 2004; Lu *et al.* 2007). Le pH de la solution de rinçage était celui de la solution du polyélectrolyte adsorbé.

Nous avons vérifié l'absence des ions cuivre au sein du film covalent après son rinçage dans l'électrolyte support NaNO₃ par VC. Ainsi, nous avons réalisé un voltampérogramme cyclique du film covalent PEI-(PAA-EG₁₃-*Alk/Az*-EG₃-*Az*)₅-PAA-EG₁₃-*Alk* en contact avec une solution NaNO₃ 0,15 M, pH 3,5 (Fig. 5.1) et nous l'avons comparé à celui enregistré par une électrode de carbone vitreux nue en contact avec une solution de CuSO₄ concentrée à 0,288 mM (concentration correspondant à celle utilisée pendant la construction du film covalent) (Fig. 5.2). Nous remarquons que les courants aux pics d'oxydation (à *E* = 0,13 V) et de réduction (à *E* = -0,08 V) des ions cuivre enregistrés avec l'électrode nue (Fig. 5.2) ont en grande partie disparu dans le courant capacitif du film covalent (Fig. 5.1). Le courant au pic d'oxydation du Cu(0) (Cu(0) \rightarrow Cu²⁺ + 2e⁻) est de -7 µA avec l'électrode nue et de -1 µA avec le film. À la réduction (Cu²⁺ + 2e⁻ \rightarrow Cu(0)), le courant au pic passe de 4,5 µA avec l'électrode nue à 0,8 µA avec le film. Cette importante diminution des courants d'oxydation et de réduction des ions cuivre observée avec le film covalent permet de suggérer qu'une majorité d'ions cuivre a été éliminée par le rinçage du film dans la solution NaNO₃.



Figure 5.1: Voltampérogramme cyclique correspondant au courant capacitif du film covalent PEI-(PAA-EG₁₃-Alk/Az-EG₃-Az)₅-PAA-EG₁₃-Alk construit sur une électrode de carbone vitreux en contact avec une solution de NaNO₃ 0,15, pH 3,5. Vitesse de balayage v = 50 mV/s.



Figure 5.2: Voltampérogramme cyclique obtenu par une électrode de carbone vitreux nue en contact avec une solution de $CuSO_4.5H_2O$, concentrée à 0,288 mM (concentration correspondant à celle utilisée pendant la construction du film covalent) pH 3,5. Vitesse de balayage v = 50 mV/s.

5.3. Perméabilité du film multicouche (PAA-EG₁₃-Alk/Az-EG₃-Az)₅-PAA-EG₁₃-Alk-(PAH/PAA)₂ aux ions $Fe(CN)_6^{4-}$ et aux ions $Ru(NH_3)_6^{2+}$ 5.3.1. Modulation de la perméabilité ionique du film hybride en fonction

du pH extérieur

La modification du film covalent PEI-(PAA-EG₁₃-*Alk/Az*-EG₃-*Az*)₅-PAA-EG₁₃-*Alk* par le dépôt électrostatique de (PAH/PAA)₂ a été réalisée dans le but de pourvoir le film covalent en charges positives fixes dont la densité serait contrôlable par le pH extérieur. Le film hybride, c'est-à-dire PEI-(PAA-EG₁₃-*Alk/Az*-EG₃-*Az*)₅-PAA-EG₁₃-*Alk*-(PAH/PAA)₂, construit sur une électrode de carbone vitreux a été mis au contact d'une solution électrolytique contenant une sonde électrochimique. La figure 5.3 montre les voltampérogrammes cycliques obtenus avec le film hybride et correspondant à l'évolution des courants en fonction du pH extérieur. Nous observons que lorsque le pH extérieur augmente, les courants diminuent dans le cas des ions $Fe(CN)_6^{4-}$ et augmentent dans le cas des ions $Ru(NH_3)_6^{2+}$. Le film hybride est donc à la fois imperméable à la sonde négative et perméable à la sonde positive à pH ≈10 mais devient progressivement perméable à la sonde négative et imperméable à la sonde positive lorsque le pH diminue vers ≈3,5. Ce comportement est illustré dans la figure 5.4 montrant l'évolution de l'intensité des courants aux pics anodique et cathodique.



Figure 5.3: Voltampérogrammes cycliques du film PEI-(PAA-EG₁₃-Alk/Az-EG₃-Az)₅-PAA-EG₁₃-Alk-(PAH/PAA)₂ construit sur une électrode de carbone vitreux et mis contact avec (-a-) 1 mM d'ions $Fe(CN)_6^{4-}$ ou (-b-) 1 mM d'ions $Ru(NH_3)_6^{2+}$ préparés respectivement en présence de NaNO₃ à 0,15 M et pH 3,5 ; 5,1 ; 7,0 et 9,8. Vitesse de balayage v = 50 mV/s. La flèche montre le sens de l'augmentation du pH.



Figure5.4: Evolution de l'intensité des courants aux pics d'oxydation (i_{pa}) et de réduction (i_{pc}) enregistrés par une électrode de carbone vitreux nue (cercles) et par le film hybride PEI-(PAA-EG₁₃-Alk/Az-EG₃-Az)₅-PAA-EG₁₃-Alk-(PAH/PAA)₂ (carrées) en fonction du pH de la solution contenant la sonde. (-a-) cas des ions $Fe(CN_b^{4-}$ (-b-) cas des ions $Ru(NH_3)_b^{2+}$. Vitesse de balayage v = 50 mV/s.

Ces comportements opposés peuvent être expliqués comme suit. Pour la sonde négative, à pH 3,5, la partie covalente du film hybride composée de chaînes de PAA-EG₁₃-Alk est majoritairement neutre. Par conséquent, ces chaînes n'exercent aucune attraction électrostatique favorisant la diffusion des ions $Fe(CN)_{6}^{4-}$ à travers le film. En revanche, la partie électrostatique du film, c'est-à-dire (PAH/PAA)₂, n'est pas neutre à pH 3,5 puisque les groupements amines portés par les chaînes de PAH sont protonés (p K_a du PAH en solution \approx 8,8 (Choi and Rubner 2005)). De ce fait, la densité des charges positives fixes favorise par attraction électrostatique la diffusion des ions Fe(CN)₆⁴⁻ à travers le film. Pour la sonde positive, à pH \approx 10, les chaînes de PAA du film hybride sont ionisées permettant une meilleure diffusion des ions Ru(NH₃)₆²⁺ à travers le film, mais à pH 3,5, le film hybride devient majoritairement positif à cause de la présence de chaînes de PAH ionisées qui rejettent les ions Ru(NH₃)₆²⁺ à l'extérieur du film. Ainsi, nous avons montré que la modulation de la perméabilité du film hybride aux ions Fe(CN)₆⁴⁻ et aux ions Ru(NH₃)₆²⁺ était possible par simple contrôle du pH extérieur.

Dans ce qui suit, nous présenterons une étude sur l'effet du signe du dernier polyélectrolyte déposé sur la perméabilité du film hybride aux sondes électrochimiques utilisées. Nous avons choisi d'étudier cet effet aux conditions de pH auxquelles nous avons observé une meilleure diffusion de l'ion sonde utilisé, c'est-à-dire à pH \approx 3,5 dans le cas des ions Fe(CN)₆⁴⁻ et à pH \approx 10 dans le cas des ions Ru(NH₃)₆²⁺. La figure 5.5 montre l'évolution des intensités des courants aux pics anodique et cathodique de l'ion sonde en fonction de la dernière couche déposée sur le film covalent.



Figure 5.5: Evolution de l'intensité des courants aux pics anodique (cercles) et cathodique (triangles) en fonction de la dernière couche du film hybride (-a-) cas des ions $Fe(CN)_6^{4-}$ à $pH \approx 3,5$ (-b-) cas des ions $Ru(NH_3)_6^{2+}$ à $pH \approx 10,0$. Vitesse de balayage v = 50 mV/s.

Nous observons que la perméabilité du film aux deux ions sondes peut être modulée par le signe de la charge du polyélectrolyte terminal. Cet effet est plus marqué dans le cas des ions $Fe(CN)_6^{4-}$ que dans le cas des ions $Ru(NH_3)_6^{2+}$. En effet, nous observons que la perméabilité du film à la sonde négative est plus importante lorsque le PAH est le polyélectrolyte terminal du film au lieu du PAA. De plus, le film se terminant par la strate (PAH/PAA)-PAH était deux fois plus perméable à la sonde négative que celui terminant seulement par une couche de PAH. Ceci confirme que les chaînes de PAH confèrent au film covalent des charges positives fixes favorisant par attraction électrostatique la diffusion des ions $Fe(CN)_6^{4-}$ à travers le film. Par ailleurs, l'évolution de la perméabilité du film aux ions $Ru(NH_3)_6^{2+}$ en fonction de la charge de la dernière couche déposée montre un comportement opposé à celui observé en présence des ions $Fe(CN)_6^{4-}$. Ceci corrobore le rôle majeur du PAH dans la perméabilité sélective du film aux ions sondes négatifs et positifs.

5.3.2. Robustesse du film hybride

Avant d'achever l'étude de la perméabilité du film hybride aux ions sondes électrochimiques, il est important d'étudier la robustesse de ce film vis-à-vis des stimuli externes tels que la sollicitation électrique et la variation brusque du pH extérieur (passage d'un milieu de pH \approx 3,5 à un autre de pH \approx 10 sans passer par des pH intermédiaires) (Park *et al.* 2004). Ainsi, nous avons mené deux expériences. Dans un premier temps, nous avons suivi par QCM la construction étape par étape du film hybride. Après le dépôt électrostatique de la strate (PAH/PAA)₂, le film a été rincé par des solutions de NaNO₃ (0,15 M) de différents pH. La figure 5.6 montre l'allure de cette construction et montre également les différents rinçages effectués à la fin de la construction du film. La première séquence de rinçage a été réalisée par des solutions de NaNO₃ de 4 valeurs de pH, à savoir 3,5 ; 5,2 ; 7,2 et 9,8 tandis que la seconde séquence de rinçage a été réalisée par des solutions observer que les rinçages ne modifient que faiblement $\Delta f_v/v$, ce qui indique que même à pH \approx 10 le film ne se délamine pas contrairement à ce que l'on pouvait craindre pour un film non réticulé.



Figure 5.6: Évolution des fréquences de résonance (v = 3; 5 et 7) normalisées lors de la construction du film PEI-(PAA-EG₁₃-Alk/Az-EG₃-Az)₅-PAA-EG₁₃-Alk-(PAH/PAA)₂ par microbalance à cristal de quartz. Les étapes d'injection des polymères et de leur rinçage sont indiquées par les flèches (chaque étape d'adsorption ou de rinçage dure 5 minutes). La solution injectée à la fin de la construction du film hybride est une solution de NaNO₃ 0,15 M, à différentes valeurs de pH allant de 3,5 à 9,8.

Dans un deuxième temps, la vérification de la stabilité du film hybride a été réalisée par électrochimie. Le film hybride a été construit sur une électrode de carbone vitreux puis mis en contact avec une solution contenant des ions $Fe(CN)_{6}^{4-}$ préparée en présence de NaNO₃ 0,15 M, de pH 3,5 ou 9,8. La figure 5.7 montre les intensités des courants aux pics anodique et cathodique enregistrées alternativement à pH 3,5 et à pH 9,8. Nous pouvons observer que les intensités des courants i_{pc} et i_{pa} restent reproductibles pendant 13 altérnances de pH entre 3,5 et 9,8.

La résistance de la strate (PAH/PAA)₂ à la décomposition lors de la variation brusque du pH extérieur entre 3,5 et 9,8 peut être expliquée par la modification des pK_a des polyélectrolytes lorsqu'ils sont impliqués dans un film par rapport à la valeur des pK_a pour des polyélectrolytes en solution. En effet, en solution les chaînes de PAH ont un pK_a de 8,8 (Choi and Rubner 2005) permettant de prévoir \approx 90% des groupements amines sous forme de NH₂ à pH 9,8. En revanche, dans une structure multicouche, le pK_a du PAH peut se déplacer vers des valeurs plus grandes comme cela a été suggéré par Burke et Barrett (Burke and Barrett 2003) permettant ainsi au PAH d'avoir plus de groupements amines sous forme de NH_3^+ dans la structure multicouche qu'en solution. Ceci explique la résistance de la strate (PAH/PAA)₂ à la décomposition en milieu basique.



Numéro du voltampérogramme

Figure 5.7: Intensités des courants anodique et cathodique du film hybride PEI-(PAA-EG₁₃-Alk/Az-EG₃-Az)₅-PAA-EG₁₃-Alk-(PAH/PAA)₂ en contact alternativement avec une solution de NaNO₃ de pH 3.5 (cercles) et de pH 9.8 (triangles). Sonde rédox: $Fe(CN_{6}^{4-})$. Vitesse de balayage v = 50 mV/s.

5.4. Perméabilité du film multicouche $(PAA/PAH)_7$ -PAA aux ions $Fe(CN)_6^{4-}$ et aux ions $Ru(NH_3)_6^{2+}$

Après avoir étudié la perméabilité du film hybride, il nous a paru intéressant d'étudier la perméabilité du film conventionnel PAH/PAA aux ions sondes négatifs et positifs. Ainsi, nous avons construit un film conventionnel PEI-(PAA/PAH)₇-PAA (même nombre de paires de couches que celui du film hybride) sur une électrode de carbone vitreux puis nous avons réalisé les mesures électrochimiques dans les mêmes conditions que celles réalisées pour le film hybride (Fig. 5.8). D'après l'évolution des intensités des courants enregistrés, nous pouvons observer que lorsque le pH extérieur augmente, les courants diminuent dans le cas des ions Fe(CN)⁴⁻₆ et augmentent dans le cas des ions Ru(NH₃)²⁺₆. La perméabilité ionique du film conventionnel PAA/PAH a un comportement similaire à celui de la perméabilité du film hybride, c'est-à-dire qu'il est perméable à la sonde positive à pH ≈10 et devient perméable à la sonde négative à pH ≈3,5.



Figure 5.8: Voltampérogrammes cycliques du film PEI-(PAA/PAH)₇-PAA construit sur une électrode de carbone vitreux et mis contact avec (-a-) 1 mM d'ions $Fe(CN_6^{4-} \text{ ou } (-b-) 1 \text{ mM } d'ions Ru(NH_3)_6^{2+}$ préparés respectivement en présence de NaNO₃ à 0,15 M de pH augmentant de \approx 3,5 à \approx 10. Vitesse de balayage v = 50 mV/s. La flèche montre le sens de l'augmentation du pH.

Les intensités des courants aux pics anodique et cathodique montrées à la figure 5.9 attestent que le film conventionnel PAA/PAH a les propriétés d'un commutateur sélectif de la perméabilité anionique/cationique dans la gamme de pH 3,5-10.



Figure 5.9: Evolution de l'intensité des courants aux pics anodique (i_{pa}) et cathodique (i_{pc}) enregistrés par une électrode de carbone vitreux modifiée par le film conventionnel PEI- $(PAA/PAH)_7$ -PAA en fonction du pH de la solution contenant la sonde. (**n**) cas des ions $Fe(CN)_6^{4-}$ (**n**) cas des ions $Ru(NH_3)_6^{2+}$. Vitesse de balayage v = 50 mV/s.

De plus, la robustesse du film PAA/PAH a été évaluée par VC en soumettant le film à des sauts de pH de 3,5 à 10. À pH 10, les pics des courants correspondant à l'oxydation et à la réduction de l'ion ferrocyanure n'ont pas pu être clairement identifiés. Cependant l'intensité des courants est très faible. La figure 5.10 montre les intensités des courants aux

pics anodique et cathodique enregistrés à pH 3,5. L'évolution des intensités des courants ne permet pas de supposer que le film se décompose ou se dégrade à la suite du stimulus externe puisqu'aucune tendance systématique des intensités des courants n'est observée. Ceci confirme, comme cela a été mentionné précédemment pour le film hybride, que l'association du PAH et du PAA favorise l'ionisation des deux partenaires (Burke and Barrett 2003) et rend l'architecture du film plus robuste vis-à-vis de la variation du pH extérieur. Le système composé de poly(acide méthacrylique)/poly(4-vinylpyridine) montre le même comportement (Mauser *et al.* 2006).



Numéro du voltampérogramme cyclique

Figure 5.10: Intensités des courants aux pics anodique et cathodique enregistrées par le film PEI-(PAA/PAH)₇-PAA en contact alternativement avec une solution de NaNO₃ de pH 3,5 (nombres impairs, cercles) et de pH 10 (nombres pairs; valeurs non représentées parce que les pics des courants n'ont pas pu être identifiés sur les voltampérogrammes cycliques). Sonde rédox: $Fe(CN)_6^{4-}$. Vitesse de balayage v = 50 mV/s.

La modulation de la perméabilité anionique/cationique obtenue avec le film PAA/PAH construit *via* les interactions électrostatiques ressemble à celle obtenue avec le film hybride. Sachant que le film hybride a été construit par exposition du substrat 8 fois à la solution de PAA et seulement 2 fois à la solution de PAH, le rapport PAH/PAA dans le film doit être plus grand que 2/8, de sorte que le PAH puisse rejeter efficacement la sonde cationique. Cette ressemblance de modulation de la perméabilité anionique/cationique entre le film

électrostatique et le film hybride permet de supposer qu'une diffusion des chaînes de PAH au sein du film covalent a lieu en plus de leur adsorption interfaciale pour former la strate électrostatique. Cette hypothèse peut être appuyée par l'importance de l'incrément de diminution des fréquences de résonnance normalisées enregistrées par QCM lors de l'injection des solutions de PAH en comparaison à celui correspondant à l'injection des solutions de PAA (Fig. 5.6).

5.5. Références bibliographiques

- Burke, S. E., Barrett, C. J. (2003). "Acid-base equilibria of weak polyelectrolytes in multilayer thin films." *Langmuir* **19**: 3297-3303.
- Choi, J., Rubner, M. F. (2005). "Influence of the degree of ionization on weak polyelectrolyte multilayer assembly." *Macromolecules* **38**: 116–124.
- Fei, J. Q., Zhang, Z. P., Zhong, L. L., Gu, L. X. (2002). "PVA/PAA thermo-induced hydrogel fiber: Preparation and pH-sensitive behavior in electrolyte solution." J. Appl. Polym. Sci. 85: 2423-2430.
- Liu, Y. L., Zhao, M. Q., Bergbreiter, D. E., Crooks, R. M. (1997). "pH-switchable, ultrathin permselective membranes prepared from multilayer polymer composites." J. Am. Chem. Soc. 119: 8720-8721.
- Lu, Y., Chen, X., Hu, W., Lu, N., Sun, J., Shen, J. (2007). "Room-temperature imprinting poly(acrylic acid)/poly(allylamine hydrochloride) multilayer films by using polymer molds." *Langmuir* 23: 3254-3259.
- Mauser, T., Déjugnat, C., Sukhorukov, G. B. (2006). "Balance of hydrophobic and electrostatic forces in the pH response of weak polyelectrolyte capsules." *J. Phys. Chem. B* **110**: 20246-20253.
- Park, M. K., Deng, S. X., Advincula, R. C. (2004). "pH-sensitive bipolar ion-permselective ultrathin films." *J. Am. Chem. Soc.* **126**: 13723-13731.
- Pennakalathil, J., Kim, T.-H., Kim, K., Woo, K., Park, J.-K., Hong, J. D. (2010). "Ionpermselective polyelectrolyte multilayer membrane installed with a pH-sensitive oxazine switch." *Langmuir* **26**: 11349–11354.
- Shiratori, S. S., Rubner, M. F. (2000). "pH-dependent thickness behavior of sequentially adsorbed layers of weak polyelectrolytes." *Macromolecules* **33**: 4213-4219.

Conclusions et perspectives

Les travaux présentés dans ce mémoire portent sur la caractérisation physico-chimique de films multicouches polymériques obtenus par interactions électrostatiques ou par liaisons covalentes. Cette caractérisation a été réalisée par voltampérométrie cyclique (VC), par microbalance à cristal de quartz avec mesure de la dissipation (QCM-D) et par microscopie à force atomique (AFM). La VC permet l'étude de la perméabilité des films à des ions sondes rédox grâce à l'évaluation des intensités des courants électriques proportionnelles à la quantité d'ions sondes qui diffusent à travers le film. La QCM-D permet de mesurer l'épaisseur du film à chaque étape de construction. Enfin, l'imagerie par AFM permet d'une part l'étude de la topographie des films construits et d'autre part la mesure de leur épaisseur.

Après la revue bibliographique (Chap. 1) et la présentation des matériels et méthodes de caractérisation (Chap. 2), une première étude (Chap. 3) a montré un effet significatif de la série de Hofmeister sur la construction d'un film multicouche PSS/PAH et sur sa perméabilité aux ions Fe(CN)₆⁴⁻. Nous avons observé par QCM-D que la multicouche poly(4-styrène sulfonate)/poly(hydrochlorure d'allylamine) (PSS/PAH) construite en présence d'anions chaotropes était environ deux fois plus épaisse que celle construite en présence d'anions cosmotropes. Ce résultat a été expliqué par le dépôt des chaînes de PAH en conformation pelote dans le cas de la construction en présence d'anions chaotropes et en conformation étirée dans le cas de la construction en présence d'anions cosmotropes. Ce résultat corrobore celui de Salomäki et al. quant à l'effet de la série de Hofmeister sur la construction des films PSS/PDADMA. Parallèlement, les mesures menées par VC ont pu montrer que la perméabilité de la multicouche PSS/PAH aux ions Fe(CN)₆⁴⁻ était plus importante en présence d'anions chaotropes qu'en présence d'anions cosmotropes. La conformation en pelote que les chaînes de PAH adoptent en présence d'anions chaotropes permet leur adsorption en grand nombre sur les chaînes de PSS pour une même aire d'adsorption en comparaison avec leur adsorption en plus faible nombre lorsqu'elles sont en conformation étirée en présence d'anions cosmotropes. Ce comportement génère une densité de charges positives fixes beaucoup plus importante dans les films construits en présence d'anions chaotropes que ceux construits en présence d'anions cosmotropes. Par conséquent, la

diffusion des ions $Fe(CN)_6^{4-}$ à travers le film sera facilitée en présence d'anions chaotropes par rapport aux anions cosmotropes.

La seconde partie des travaux (Chap. 4) était consacrée à l'étude de films multicouches de polymères formés par liaisons covalentes en chimie "click". Il s'agissait de films formés de poly(acide acrylique) (PAA) et de chaînes d'oligomère d'éthylène glycol (EG_q) jouant le rôle de bras espaceurs entre les différentes couches de PAA. Les chaînes de PAA étaient fonctionnalisées par greffage de chaînons comprenant 3 ou 13 monomères d'éthylène glycol et terminés par une fonction azide (Az) ou alcyne (Alk). Les bras espaceurs EG_q de 3 ou de 13 monomères d'éthylène glycol étaient fonctionnalisés aux deux extrémités par la fonction complémentaire à celle du PAA, c'est-à-dire Alk ou Az. La liaison covalente entre les chaînes de PAA et les bras espaceurs a été formée par la réaction de cycloaddition, dite de Sharpless, en présence du catalyseur Cu(I), entre un groupement azide et un groupement alcyne. Nous avons montré grâce à des images topographiques d'AFM que les films (PAA/EG_a)_n-PAA couvraient la totalité de la surface du substrat et qu'ils présentaient une rugosité qui croissait avec l'épaisseur. De plus, nous avons montré par QCM-D et par AFM que la longueur des chaînes d'EG_q et la nature de leur fonctionnalisation (azide ou alcyne) avaient un effet significatif sur l'épaisseur et la rugosité des films. Les bras espaceurs de 13 monomères ont conduit à des films plus épais et plus rugueux que ceux construits avec des bras espaceurs de 3 monomères. Par ailleurs, pour une même longueur d'EG nous avons trouvé que lorsque leur bifonctionnalisation était réalisée par un groupement alcyne, les films multicouches (PAA/EG_q)_n-PAA étaient significativement plus épais et plus rugueux que ceux construits avec des chaînes EGq bifonctionnalisées par un groupement azide. Ce comportement a été expliqué par la formation d'un complexe intermédiaire chargé positivement entre un ion Cu(I) et un groupement alcyne (Cu(I)-alcyne) durant la réaction "click". Ce complexe confère aux bras espaceurs portant des groupements alcyne une charge positive qui favorise dans un premier temps leur attraction électrostatique par les chaînes de PAA et dans un deuxième temps de se retrouver à proximité des groupements azide du PAA augmentant ainsi la probabilité de la réaction "click". Ce travail nous a montré qu'il était possible de construire en milieu aqueux et à température ambiante des films multicouches dont la cohésion covalente était réalisée en chimie "click" entre des polymères et des oligomères. Par ailleurs, puisque le triazole assurant la liaison covalente est très stable en milieu physiologique et est insensible aux variations de pH (4 à 12) et de température (0 à 160 °C) (Krivopalov and Shkurko 2005, *Cf.* bibliographie au Chap. 1) nous pouvons proposer l'utilisation de nos films covalents comme revêtement de surfaces craignant la chaleur et/ou sensibles au pH extérieur.

Dans la dernière partie de ce travail (Chap. 5), nous avons étudié par VC la perméabilité d'un film multicouche covalement lié par chimie "click" à base de PAA et d'EGq (comme construit ci-dessus) à des ions sondes négatifs $Fe(CN)_6^{4-}$ et positifs $Ru(NH_3)_6^{2+}$. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la variation de la perméabilité du film à ces deux ions sondes en fonction du pH de la solution de mesure électrochimique. Nous avons observé que la perméabilité du film (PAA/EG_a)-PAA ne variait pas significativement en fonction du pH extérieur lorsqu'il s'agissait de la sonde $Fe(CN)_6^{4-}$, mais évoluait significativement en fonction du pH extérieur lorsqu'il s'agissait de la sonde $Ru(NH_3)_6^{2+}$. Ce comportement a été expliqué par la présence d'une densité de charge négative (portée par les chaînes de PAA) à l'intérieur du film qui augmentait lorsque le pH de la solution externe devenait basique et ainsi favorisait la diffusion des ions $Ru(NH_3)_6^{2+}$ et le rejet des ions $Fe(CN)_6^{4-}$. Cependant, pour rendre la perméabilité de notre film aux ions $Fe(CN)_6^{4-}$ et $Ru(NH_3)_6^{2+}$ sensible au pH extérieur nous avons cherché à y introduire des charges positives fixes qui permettraient la diffusion des ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ à l'intérieur du film et le rejet des ions $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ à pH acide ou le contraire à pH basique. Cet objectif a été atteint par le dépôt d'un film à cohésion électrostatique (PAH/PAA)2 sur le film covalent. Les mesures de perméabilité du film hybride ainsi constitué montrent une modulation de sa perméabilité aux deux ions sondes étudiés séparément. Nous avons trouvé qu'à pH \approx 3,5 le film était imperméable aux ions $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ et perméable aux ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ et qu'à pH ≈ 10 le film devenait perméable aux ions $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ et imperméable aux ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Cette modulation de la perméabilité du film aux deux ions rédox a été expliquée par l'existence d'interactions répulsives et attractives à l'interface film/solution entre les polyélectrolytes faibles PAH et PAA formant la deuxième strate et les ions sondes. Ces résultats ont pu montrer qu'il était possible de conférer à un film "clické" des propriétés de membrane permsélective anionique/cationique réagissant
au pH extérieur en fonctionnalisant sa surface simplement par un film multicouche, même fin, à l'aide de polyélectrolytes faibles dont le degré d'ionisation est modulé par le pH.

Liste des publications

1. El Haitami A. E., Martel D., Ball V., Nguyen H. C., Gonthier E., Labbé P., Voegel J. -C., Schaaf P., Senger B., Boulmedais F. "Effect of the supporting electrolyte anion on the thickness of PSS/PAH multilayer films and on their permeability to an electroactive probe." *Langmuir* **2009**, *25*, 2282–2289.

2. Laugel N., Boulmedais F., **El Haitami A. E.**, Rabu P., Rogez G., Voegel J.-C., Schaaf P., Ball V. "Tunable Synthesis of Prussian Blue in exponentially growing polyelectrolyte multilayer films." *Langmuir* **2009**, *25*, 14030–14036.

3. Rydzek G., Thomann J. -S., Ben Ameur N., Jierry L., Mesini P., Ponche A., Contal C., **El Haitami A. E.,** Voegel J. -C., Senger B., Schaaf P., Frisch B., Boulmedais F. "Polymer multilayer films obtained by electrochemically catalyzed click chemistry." *Langmuir* **2010**, *26*, 2816-2824.

4. El Haitami A. E., Thomann J. -S., Jierry L., Parat A., Voegel J. -C., Schaaf P., Senger B., Boulmedais F., Frisch B. "Covalent Layer-by-Layer assemblies of polyelectrolytes and homobifunctional spacers." *Langmuir* **2010**, *26*, 12351–12357.

Liste des présentations orales et de "posters"

Présentations orales :

26-27 Mars 2009 Effect of the supporting electrolyte anion on the thickness of PSS/PAH multilayer films and on their permeability to an electroactive probe, 2ème rencontre interlaboratoires, Institut Charles Sadron - ETH Zürich, Kappel Am Albis (Suisse).

29-30 Juin 2009 Effet de la nature de l'anion du sel de fond sur la construction et la perméabilité d'un film PSS/PAH à des ions sondes électrochimiques. Journée ICS – LIPHT, Albé.

Présentations de "posters" :

08 octobre 2009 Effect of the supporting electrolyte anion on the thickness of PSS/PAH multilayer films and on their permeability to an electroactive probe, Pôle Matériaux et Nanosciences d'Alsace (PMNA), Mulhouse.

5 juin 2009 Effect of the supporting electrolyte anion on the thickness of PSS/PAH multilayer films and on their permeability to an electroactive probe, Nano Sciences et Matériaux pour la Santé (NanoSMS), Nancy.

Résumé. Les films multicouches de polymères étudiés dans ce travail ont été obtenus soit par interactions électrostatiques soit par liaisons covalentes en chimie "click". La construction de ces films a été réalisée suivant la technique couche par couche qui consiste à tremper alternativement le substrat dans des solutions contenant les produits constituant le film. Dans le cas des films à cohésion électrostatique, les produits de construction étaient des polyanions. Dans le cas des films à cohésion covalente, les produits de construction étaient des polymères portant soit des groupements azides soit des groupements alcynes. En présence du catalyseur Cu(I), une réaction de cycloaddition, dite de Sharpless, est réalisée entre l'azide et l'alcyne pour former le groupement triazole qui assure la liaison covalente entre les couches polymériques. La caractérisation physico-chimique de ces films a été menée par voltampérométrie cyclique, par microbalance à cristal de quartz et par microscopie à force atomique.

(i) Tout d'abord, nous nous sommes intéressés à l'effet de la série de Hofmeister des anions monovalents sur la construction d'un film multicouche PSS/PAH et sur sa perméabilité à des ions sondes électrochimiques. Nous avons observé que les films PSS/PAH construits en présence d'anions chaotropes étaient plus épais et plus perméables aux ions $Fe(CN)_6^{4-}$ que ceux construits en présence d'anions cosmotropes.

(ii) Dans une seconde étude, nous avons élaboré des films multicouches à cohésion covalente composés de PAA et d'oligomères d'éthylène glycol (EG_q) . Nous avons observé que les films construits à partir des chaînes EG_q de 13 monomères étaient plus épais et plus rugueux que ceux construits à partir des chaînes EG_q de 3 monomères. De plus, lorsque ces chaînes étaient homobifonctionnalisées en alcyne, les films étaient plus épais et plus rugueux que ceux dont les chaînes EG_q étaient homobifonctionnalisées en azide.

(iii) La dernière étude a consisté à étudier la perméabilité ionique d'un film hybride composé d'une partie covalente et d'une partie électrostatique. Nous avons observé qu'une modulation de la perméabilité anionique/cationique du film était possible lorsque le pH extérieur était modifié.

Abstract. The polymer multilayer films studied in this work were obtained either by electrostatic interactions or by covalent bonds in "click-chemistry". The buildup of these films was carried out according to the Layer-by-Layer method. In the case of electrostatic films, the reagents of the buildup were polycations and polyanions. In the case of covalent films, the reagents of the buildup were polymers modified by either azide or alkyne groups. In the presence of Cu(I) catalyst, a cycloaddition reaction, known as Sharpless reaction, occurs between azide and alkyne groups to form the triazole group which ensures the covalent bond between the polymeric layers. The physicochemical characterization of these films was carried out by cyclic voltametry, quartz crystal microbalance and atomic force microscopy.

(i) First, we studied the effect of the Hofmeister series of the monovalent anions on the buildup of a PSS/PAH multilayer film and on its permeability to redox probes. We observed that PSS/PAH films built in the presence of chaotropic anions were thicker and more permeable to $Fe(CN)_6^{4-}$ ions than those built in the presence of cosmotropic anions.

(ii) Then, in a second study, we investigated multilayer films built by "click-chemistry" using PAA and ethylene glycol chains (EG_q). We observed that films built with 13-monomer EG_q chains were thicker and rougher than those built with 3-monomer EG_q chains. Moreover, when these chains were homobifonctionalized by alkyne groups, the films were thicker and rougher than those whose EG chains were homobifonctionalized by azide groups.

(iii) The last study was about ionic permeability of a hybrid film composed of a covalent part and a electrostatic part. We observed that a modulation of the hybrid film permeability to anionic and cationic probes was possible when the external pH was changed.

Mots clés : Mutlicouches de polymères, Chimie "click", Polyélectrolytes, Épaisseur, Perméabilité ionique, Rugosité.

Discipline : Chimie et physique des polymères, matériaux et surfaces

Adresses : Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale, Unité 977, 11 rue Humann, 67085 Strasbourg Cedex, France.

Institut Charles Sadron, UPR 22, 23 rue du Loess, 67034 Strasbourg Cedex, France.