

**Thèse présentée pour obtenir le grade de Docteur
de l'Université de Strasbourg**

Discipline : Chimie Physique

***Dépôt de films minces par pulvérisation
simultanée de composés organiques en interaction
électrostatique***

Soutenue publiquement le 26 septembre 2011
par Mathias LEFORT

JURY

Directeur de Thèse

M. Pierre SCHAAF

Professeur HDR, Université de Strasbourg,
ICS UPR 22 CNRS, Strasbourg

Rapporteurs externes

M. Michel NARDIN

Directeur de recherche HDR, IS2M,
Mulhouse

M. Tomaso ZAMBELLI

Chargé de recherche, Université Paul
Sabatier, Toulouse – ETH, Zürich

Examineur interne

M. Guy SCHLATTER

Professeur HDR, Université de Strasbourg,
LIPHT ECPM EAc 4379, Strasbourg

A mes parents,

Résumé

Dépôt de films minces par pulvérisation simultanée de composés organiques en interaction électrostatique.

La pulvérisation simultanée sur une surface solide de deux composés (organique ou inorganique) qui, en présence l'un de l'autre, interagissent spontanément, conduit à la formation de nouveaux revêtements de films minces. Ce procédé, issu du dépôt couche-par-couche de polyanions et de polycations, peut constituer, dans certains cas, une alternative intéressante d'un point de vue industriel au dépôt couche par couche car s'effectuant en une seule étape. L'objectif de ce travail était de démontrer la validité de ce concept sur un grand nombre de systèmes, de mettre à jour les règles gouvernant ces constructions et de comprendre les phénomènes mis en jeu lors du procédé. Nos travaux s'articulent autour de trois axes principaux :

(i) Nous nous intéressons d'abord aux systèmes polyanion/polycation. Nous étudions l'influence de paramètres tels que les flux pulvérisés de chacun des composés et le pH des solutions de polyélectrolytes sur la vitesse de croissance et la morphologie des films.

(ii) Le deuxième volet consiste à étendre l'étude des systèmes polyanion/polycation aux systèmes polyélectrolyte/ petite molécule organique multichargée de charge opposée au polyélectrolyte.

(iii) Enfin, nous nous penchons sur la pulvérisation simultanée de trois composés. Deux variables permettent alors de contrôler la composition du film: les débits des solutions des différents constituants et, à débit de solution donné, la concentration des solutions.

Cette étude démontre que la pulvérisation simultanée de composés organiques chargés qui interagissent permet non seulement de construire des films fins bien caractérisés mais constitue également un outil précieux pour l'étude des complexes de polyélectrolytes en solution.

Mots Clés : pulvérisation simultanée, polyélectrolytes, complexes de polyélectrolytes, films, revêtements.

Thin film coatings using simultaneous spraying of organic compounds in electrostatic interaction.

Simultaneous Spray Coating of Interacting Species (SSCIS) is a new process dedicated to coat substrates with thin organic or inorganic films. This process that emerged from the spray-assisted step-by-step deposition of polyanions and polycations constitutes an industrially interesting alternative because it takes place in one step. The aim of this work was to validate this concept on a large number of organic systems, to establish the rules governing this buildup process and to understand the phenomena underlying the process. This work is divided into three parts:

(i) First, we focus our studies on polyanion/polycation systems. We investigate the influence of parameters such as the flux of the components and the pH on the growth rate and the morphologies of the films.

(ii) Next, we extend the study to polyelectrolyte/small multicharged molecule systems.

(iii) Finally, we investigate the film buildup by simultaneous spraying of three components. Two variables can be controlled to adjust the composition of the film: the flux of the different solutions and, by keeping the fluxes constant, the concentrations of the different solutions.

This study shows that the SSCIS method not only allows to deposit well defined nanoscale coatings, but it also constitutes an ideal tool to investigate polyelectrolyte complexes that form in solution.

Keywords : simultaneous spraying, polyelectrolytes, polyelectrolytes complexes (PECs), films, coatings.

Remerciements

Ce travail a été effectué essentiellement dans les laboratoires de l'Institut Charles Sadron, UPR 22 CNRS, dans l'équipe "Ingénierie Macromoléculaire aux Interfaces" et à l'Unité INSERM UMR 977, "Biomatériaux et Ingénierie Tissulaire », à Strasbourg.

Je tiens tout particulièrement à remercier les directeurs, Jean-François Legrand, Professeur à l'Université de Strasbourg, et Jean-Claude Voegel, Directeur de Recherche à l'INSERM UMR 977 "Biomatériaux et Ingénierie Tissulaire », pour m'avoir accueilli dans leurs laboratoires respectifs.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse, Pierre Schaaf, Professeur à l'Université de Strasbourg, pour m'avoir confié ce thème de recherche dans son équipe. Je le remercie pour les discussions riches que nous avons eues, sa disponibilité, sa patience et la qualité de son encadrement.

Je suis très sensible à l'honneur que me font :

Monsieur Michel Nardin, Directeur de Recherche à l'IS2M de Mulhouse,

Monsieur Tomaso Zambelli, Chargé de Recherche à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, actuellement en poste à l'ETH à Zurich.

Monsieur Guy Schlatter, Professeur à l'Université de Strasbourg,

d'avoir accepté de faire partie de mon jury de soutenance de thèse. Je leur adresse mes très sincères remerciements.

Je tiens également à remercier Gero Decher, Professeur à l'Université de Strasbourg, et son équipe pour la collaboration qui fut fructueuse.

Un grand merci à Fouzia Boulmedais, Chargée de Recherche au CNRS (UPR 22, Institut Charles Sadron), pour m'avoir encadré et suivi de très près depuis le début : toujours présente, toujours en forme. Merci pour tes encouragements et tes conseils. Tu as toujours du temps à consacrer aux étudiants. J'ai appris énormément grâce à toi (en rédaction, en recherche). Je tiens également à remercier très vivement Loïc Jierry, Maître de Conférence

au CNRS (UPR 22, Institut Charles Sadron) et à l'Université de Strasbourg, toujours présent aussi quand il y a besoin ! Merci pour tes bons conseils en chimie, ton écoute et tes idées ! Je te remercie pour ta participation active et ton implication dans mon travail.

Un grand merci à Bernard Senger, Directeur de Recherche à l'INSERM UMR 977 "Biomatériaux et Ingénierie Tissulaire », pour la relecture attentive du manuscrit, ses conseils, sa pédagogie, sa patience et pour les expériences de FRAP ainsi que le traitement de certaines données.

Merci à Joseph Hemmerlé, Ingénieur de Recherche à l'UMR 977 de l'INSERM, pour les clichés MEB, les branchements et le développement du pulvérisateur automatique. Merci aussi pour les discussions où l'on « butine » de sujet en sujet.

Merci à Karim Benmlih pour avoir réalisé les pièces nécessaires au pulvérisateur automatique : rapide, précis, et efficace.

Je tiens également à remercier Eric Gonthier, ITA à l'Institut Charles Sadron CNRS UPR 22, qui m'a permis d'avancer plus vite dans mon travail en réalisant des expériences me permettant ainsi de me consacrer à la rédaction de ma thèse ! Merci pour ta rigueur et ton efficacité à la paillasse !

J'aimerais témoigner ma profonde reconnaissance à Philippe Laval, Chargé de Recherche à l'INSERM UMR 977 "Biomatériaux et Ingénierie Tissulaire », et Christian Ringwald ITA à l'UMR 977 de l'INSERM pour leur aide dans les expériences de FRAP et mesure de potentiel zêta menées au sein de l'UMR 977 de l'INSERM ainsi que le traitement de ces données. Merci pour votre implication, votre gentillesse et votre disponibilité. Merci également à Vincent Ball, Professeur à l'Université de Strasbourg, pour ses conseils en spectrométrie infrarouge.

Un grand merci à Arnaud Ponche, Maître de Conférence à l'université de Haute-Alsace et à l'IS2M de Mulhouse qui nous a permis d'accéder à la concentration des composés au cœur même des films. Ses analyses XPS ont beaucoup aidé à la compréhension de ce qui se passe lors de la construction. Merci pour cet après-midi de discussion « XPS » qui a permis d'éclairer certaines observations. Bonnes bulles !

Merci également à Christophe Contal, ITA à l'Institut Charles Sadron CNRS UPR 22, pour certains clichés AFM et sa formation à l'utilisation de l'AFM. Merci aussi à Diana Salem et Gwenaëlle Cado pour le coup de main à l'AFM.

A mes compagnons de bureau et autres thésards et post-docs de l'équipe, ou membres d'autres équipes de l'ICS et de l'INSERM, je suis très heureux d'avoir passé du temps en votre compagnie ces dernières années. Alae, Hajare, Marc, Vincent, Jean-Nicolas, le professeur Joe Schlenoff, Lydie, Gauthier, César, Audrey, Emmanuelle, Caroline, Gwen, Akkiz, Camille, Nathalie, Philip, Johan, Emek, Johanna, Patricia, Olivier, Rita, Faris, Cédric, Armelle, Géraldine, Florian, Christophe, Falk, Sabine, Eric, M. Fluck, M. Cam et les autres (toutes mes excuses si j'en oublie).

Je remercie aussi Géraldine de l'Unité UMR 977 de l'INSERM et tous mes amis de la plongée du SUP pour m'avoir permis de conserver un « certain » équilibre psychologique, une bonne hygiène de vie et des moments de pur bonheur sous l'eau que ce soit avec ou sans bloc, à -3 ou -40 m en piscine ou sous la surface des gravières alsaciennes.

Je terminerai enfin en remerciant mes parents et ma famille qui ont tout fait pour que je puisse « en arriver là », ainsi que Gwenaëlle, qui en me supportant au quotidien, me permet d'aller un peu plus loin chaque jour.

Sommaire

Résumé	2
Remerciements.....	3
Sommaire	6
Abréviations et symboles.....	12
Introduction générale	14
Chapitre I. Revue bibliographique	17
I.2 Complexes de polyélectrolytes.....	18
I.2.1 Constante de complexation	18
I.2.2 Paramètres influençant la complexation de polyélectrolytes.....	19
I.2.3 Mécanisme d'échange	19
I.3 Films multicouches de polyélectrolytes	20
I.3.1 Historique des films multicouches.....	20
I.3.2 Propriétés physico-chimiques des films multicouches de polyélectrolytes.....	22
<i>I.3.2.1 Mode de croissance linéaire et exponentielle</i>	<i>23</i>
<i>I.3.2.2 Transition de la croissance exponentielle à la croissance linéaire</i>	<i>26</i>
<i>I.3.2.3 Le modèle des trois zones.....</i>	<i>27</i>
<i>I.3.2.4 Paramètres influençant la croissance des films multicouches.....</i>	<i>28</i>
<i>I.3.2.5 Mobilité des polyélectrolytes dans les films multicouches</i>	<i>33</i>
I.3.3 Différentes techniques de construction des multicouches de polyélectrolytes	34
<i>I.3.3.1 Principe du dépôt couche par couche</i>	<i>34</i>

1.3.3.2 Différentes méthodes de dépôt.....	35
1.3.4 Multicouches versus complexes de polyélectrolytes	39
1.3.4.1 Relation complexes (CPE) / films multicouche (MPE)	39
1.3.4.2 Thermodynamique	40
1.3.4.3 Relation complexation / régime de construction des films.....	40
1.3.4.4 Compétition entre formation de complexes et formation de films LbL	42
1.4 Films de polyélectrolytes par pulvérisation.....	43
1.4.1 Différentes techniques de pulvérisation : historique	44
1.4.2 Construction de multicouches par pulvérisation alternée de polycations et de polyanions.....	46
1.4.3 Construction de films par pulvérisation simultanée	54
1.5 Références bibliographiques	56
Chapitre II : Matériels et Méthodes.....	69
II.1 Matériel	69
II.1.1 Polymères	69
II.1.2 Composés organiques multichargés.....	72
II.1.3 Solutions de travail	73
II.2 Préparation des échantillons	73
II.2.1 Substrats utilisés	73
II.2.2 Nettoyage et préparation des substrats.....	74
II.2.3 Procédés de construction des films : <i>pulvérisation alternée ou simultanée</i>	74
II.2.4 Pulvérisation automatique	76

II.3 Méthodes de caractérisation et d'analyse	79
II.3.1 Ellipsométrie	79
II.3.2 Microscopie à force atomique	81
II.3.3 Microscopie Sarfus.....	83
II.3.4 Spectroscopie infrarouge en mode réflexion totale atténuée (FTIR-ATR)	85
II.3.5 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	87
II.3.6 Mesure de potentiel d'écoulement.....	89
II.4 Références bibliographiques	92
Chapitre III. Pulvérisation simultanée de deux polyélectrolytes : polycation/polyanion ...	94
III.1 Introduction	94
III.2. Système poly(allylamine)/ poly(styrène sulfonate) (PAH/PSS) - Résumé de l'article 2	95
III.3. Article 2 : pulvérisation simultanée du système Poly(allylamine)/Poly(styrène sulfonate) PAH/PSS	98
III.4 : Article 2 (Supporting Information)	106
III.5 : Autres systèmes polycation/polyanion	108
III.5.1 : Conditions expérimentales générales	108
III.5.2 : Le système poly(allylamine)/poly(acide vinyl-phosphonique) (PAH/PVPA)	108
III.5.3 : Le système poly(allylamine)/poly(acide acrylique) (PAH/PAA).....	110
III.5.4 : Etude en pH du poly(diallyldiméthyl-ammonium)/poly(acide acrylique) (PDADMAC/PAA)	117
<i>III.5.4.1 A pH 5</i>	<i>117</i>
<i>III.5.4.2 A pH 7,5</i>	<i>119</i>

III.5.5: Le système poly(diallyldiméthyl ammonium)/poly(styrène sulfonate) (PDADMAC/PSS) à pH 7,5	124
III.5.6 : Le système poly(éthylène imine)/poly(styrène sulfonate) (PEI/PSS) à pH 7,5.	125
III.5.7 : Le système poly(éthylène imine)/poly(acide acrylique) (PEI/PAA) à pH 7,5....	126
III.5.8 : Le système poly(L-lysine)/dextran-sulfate à pH 7,5	127
III.5.9 : Le système poly(acide acrylique)/poly(éthylène oxyde) (PAA/POE) à pH 2....	128
III.6 : Conclusion.....	129
III.7: Références bibliographiques	130
Chapitre IV. Pulvérisation simultanée de polyélectrolytes et de petites molécules multichargées.....	132
IV. 1: Introduction.....	132
IV.2: Systèmes polyélectrolytes/petites molécules multichargées - Résumé de l'article 3.	133
IV.3: Article 3.....	137
Abstract.....	138
Introduction	138
Materials and Methods.....	140
Results.....	143
<i>PAH/Citrate system</i>	145
<i>PAH/sulfated α-cyclodextrin</i>	153
<i>Spermine/Poly(acrylic acid)</i>	156
Discussion	157
References	160

IV.4: Article 3 (supporting information)	162
IV.5: Références bibliographiques	169
Chapitre V. Pulvérisation simultanée de trois polyélectrolytes	170
V. 1: Introduction.....	170
V.2: Pulvérisation simultanée du système poly(allylamine)/poly(styrène sulfonate)/poly(acide acrylique) (PAH/PSS/PAA).....	171
V.2.1. Pulvérisation des systèmes binaires : PAH/PSS et PAH/PSS	171
V.2.2. Pulvérisation du système ternaire : (PAH/PSS/PAA).....	171
<i>V.2.2.1 Préparation du film à trois composés</i>	<i>171</i>
<i>V.2.2.2. Croissance et composition du film (PAH/PSS/PAA)</i>	<i>172</i>
V.3 : Conclusion	179
V.4 : Références bibliographiques	180
Conclusion générale et perspectives.....	181
Références	184
Annexes.....	185
Article 1.....	186
Article 1 (Supporting Information)	190
Résumé : Dépôt de films minces par pulvérisation simultanée de composés organiques en interaction électrostatique.....	213
Contexte.....	213
Problématique	214
Travail effectué	214
Conclusion.....	216

Références	216
Liste des publications liées à la thèse	217
Communications	218
<i>Posters:</i>	218
<i>Oral :</i>	218
Articles grand public:	218

Abréviations et symboles

CPE : Complexe de PolyElectrolytes
MPE : Multicouches de PolyElectrolytes
PECs : PolyElectrolyte Complexes
PEMs : PolyElectrolyte Multilayers
UV : rayonnement ultra-violet

Polymères:

ADN : Acide DésoxyriboNucléique
HA : acide hyaluronique
PAA : poly(acide acrylique)
PAH : poly(allylamine)
PAMAM : poly(amidoamine)
PDADMAC : poly(chlorure de diméthylallylammonium)
PEG : poly(éthylène glycol)
PEI : poly(éthylène imine)
PGA : acide poly(L-glutamique)
PLL : poly(L-lysine)
PMA : poly(acide méthacrylique)
POE : poly(oxyde d'éthylène) = PEG
PSS : poly(styrène sulfonate)
PTFE : poly(tétrafluoroéthylène)
PVP : poly(4-vinylpyridine)
PVPA : poly(acide vnyil-phosphonique)

Polyélectrolytes fluorescents et autre composés:

CD-S : alpha cyclodextrine-sulfatée
DMMP : M-diméthylméthylphosphonate, un composé proche de l'ypérite (gaz moutarde)
FDP : fluorescéine diphosphate
FITC : fluorescein isothiocyanate : Isothiocyanate de fluorescéine, composé fluorescent
HCl : acide chlorhydrique
HSA : Human Serum Albumine : Albumine de sérum humain
NaOH : soude
PAH^{FITC} : poly(allylamine) greffée à l'isothiocyanate de fluorescéine
PLL^{FITC} : poly(L-lysine) greffée à l'isothiocyanate de fluorescéine
PLL^{Rho} : poly(L-lysine) greffée à la rhodamone
POPC : (1-palmitoyl-2-oléoylsn-glycéro-3-phosphatidylcholine)
POPG : (1-palmitoyl-2-oléoyl-sn-glycéro-3-phosphatidyl-DL-glycérol)
TiNT : nanotube de titanate
TiO₂ : dioxyde de titane
WO₃ : oxyde de tungstène
ZnSe : séléniure de zinc

Techniques d'analyse et procédés:

AFM : Microscopie à Force Atomique
CLSM : Confocal Laser Scanning Microscopy : microscopie confocale à balayage laser
ESCA : Electron Spectroscopy for Chemical Analysis = XPS
FRAP : Fluorescence Recovery After Photobleaching
FTIR-ATR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion totale atténuée
LB : Langmuir-Blodgett, procédé de déposition de monocouche de tensio-actifs
LbL : Layer-by-Layer : technique d'assemblage « couche par couche »
OWLS : Optical Waveguide Lightmode Spectroscopy : spectroscopie par guide d'onde
SAXS : diffusion de rayons X aux petits angles
SEEC : Surface Enhanced Ellipsometric Contrast
SSCIS : Simultaneous Spray Coating of Interacting Species : Revêtement par pulvérisation Simultanée d'Espèces en Interaction
SSLbL : spin-spray layer-by-layer
XPS : Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X

Grandeurs physiques :

ζ : potentiel zeta
 λ : conductivité de la solution
 ε_0 : permittivité diélectrique de l'eau
 η : viscosité de la solution
 $\Delta E/\Delta P$: rapport de la différence de potentiels sur la différence de pression représentant le potentiel d'écoulement.
 D = coefficient de diffusion
 E_L : énergie de liaison
 E_c : énergie cinétique électronique
 h : constante de Planck
 ν : fréquence de radiation
 n : indice de réfraction ou nombre de cycle de pulvérisation
 P : pression
 P : fraction mobile des composés (en pourcentage)
 pK_a : constante d'acidité
 r_p : coefficient de réflectivité en amplitude des ondes polarisées dans le plan perpendiculaire au plan d'incidence
 r_s : coefficient de réflectivité en amplitude des ondes polarisées dans le plan d'incidence
 T : température
 Δ : paramètre utilisé par l'ellipsomètre
 ΔG : variation d'enthalpie libre
 ΔH : variation d'enthalpie
 ΔS : variation d'entropie
 φ : travail d'extraction
 Ψ : paramètre utilisé par l'ellipsomètre

Introduction générale

Les revêtements de surface jouent un rôle majeur pour contrôler les interactions entre un matériau et son environnement. De nombreuses méthodes de dépôt ont été développées pour obtenir des revêtements inorganiques et organiques. Parmi ces méthodes, le dépôt couche-par-couche de polycations et de polyanions est certainement l'une des plus étudiées durant ces dernières années. Introduite par Decher en 1991, elle permet de recouvrir de manière contrôlée pratiquement tout support quelles que soient sa nature et sa géométrie. Initialement, la méthode consistait à tremper alternativement le substrat dans des solutions de polycations et de polyanions. La technique souffrait du temps très long requis pour la construction des films. C'est une des raisons pour laquelle d'autres méthodes de dépôts alternés ont été développées : recouvrement par centrifugation (spin-coating), dépôts par pulvérisation alternée (spray-assisted LbL). La pulvérisation simultanée de composés en interaction (SSCIS : Simultaneous Spray Coating of interacting Species), sujet de cette thèse, est en partie motivée par le souci de réduction du temps nécessaire à l'élaboration d'un film organique sur un substrat.

Le procédé de pulvérisation simultanée de composés en interaction est donc historiquement relié au domaine des multicouches même si les films obtenus par ce procédé s'avèrent finalement très différents de ceux obtenus en « couche-par-couche ». En effet, l'idée de la pulvérisation simultanée repose sur trois études menées dans le domaine des multicouches. La première traite de l'introduction de la pulvérisation alternée par Schlenoff *et al.* en 2000 (Schlenoff *et al.* 2000) bien que cette technique était utilisée industriellement depuis 1998. La seconde expose la démonstration faite par Schuetz *et al.* que la construction de films par trempage alterné dans une solution de complexes de polyélectrolytes et d'une solution de polyélectrolytes était possible (Schuetz and Caruso 2002). Enfin, Izquierdo *et al.* ont montré que l'on pouvait construire des films sans trop modifier leurs propriétés (épaisseur, rugosité) en omettant l'étape de rinçage. Il a également été montré que l'on pouvait diminuer le temps de pulvérisation lors de chaque étape de dépôt tout en continuant à faire croître le film (Izquierdo *et al.* 2005). La pulvérisation simultanée est donc la suite logique du développement de la pulvérisation alternée. De plus, les composés utilisés au début de la pulvérisation simultanée (polyélectrolytes : PAH/PGA, PAH/PSS) sont

les composés « classiquement » utilisés en construction « couche-par-couche ». La pulvérisation simultanée de polyélectrolytes a été pour la première fois testée avec succès sur le système PAH/PGA par Porcel *et al.* (Porcel et al. 2005). Ce n'est cependant qu'en 2009 que les équipes de Schaaf et de Decher ont repris ces études de formation de films (organiques et inorganiques) par pulvérisation simultanée. Ce procédé est industriellement beaucoup plus facile d'utilisation que la méthode couche-par-couche et permet un gain de temps important.

Le sujet de cette thèse traite de la construction de films organiques par pulvérisation simultanée de composés cationiques et anioniques qui interagissent pour former des films minces sur un substrat. Nous nous intéresserons aux cinétiques de construction des films, à leur morphologie et dans une moindre mesure à leur composition. Après une revue bibliographique (chapitre I) essentiellement consacrée aux multicouches de polyélectrolytes, domaine dont est issue notre technique et une description du matériels et méthodes (chapitre II), nous étudierons la construction de films par pulvérisation simultanée de polycations et de polyanions (chapitre III). Nous étendrons ensuite le concept à la pulvérisation simultanée de polyélectrolytes et de petites molécules multichargées de signe opposé (chapitre IV). Nous montrerons que là encore, la formation de films est possible mais que les règles qui s'appliquent à ces systèmes ne sont pas totalement similaires à celles trouvées dans le cas des polycations/polyanions. Enfin, nous aborderons brièvement le cas de la pulvérisation simultanée de trois composés en interaction (chapitre V). Ces films tri-composés permettent le début d'une généralisation aux cas de systèmes constitués d'un grand nombre de composés, ce qui peut être avantageux en particulier dans le domaine des biomatériaux. Cette thèse est essentiellement un travail de défrichage. C'est pourquoi de nombreux systèmes sont abordés mais non approfondis. Pour chaque catégorie de systèmes (polycations/polyanions, polyélectrolytes/petites molécules multichargées, tri-composés) un ou deux exemples ont été étudiés plus en détails. Ce travail constitue une base pour explorer d'autres horizons, en particulier des systèmes à base de polysaccharides ou de protéines.

- Izquierdo, A., Ono, S. S., Voegel, J.-C., Schaaf, P. et Decher, G. (2005). "Dipping versus Spraying: Exploring the Deposition. Conditions for Speeding Up Layer-by-Layer Assembly." *Langmuir* **21**: 7558-7567.
- Porcel, C. H., Izquierdo, A., Ball, V., Decher, G., Voegel, J.-C. et Schaaf, P. (2005). "Ultrathin Coatings and (Poly(glutamic acid)/ Polyallylamine) Films Deposited by Continuous and Simultaneous Spraying." *Langmuir* **21**: 800-802.
- Schlenoff, J. B., Dubas, S. T. et Farhat, T. (2000). "Sprayed Polyelectrolyte Multilayers." *Langmuir* **16**: 9968-9969.
- Schuetz, P. et Caruso, F. (2002). "Multilayer thin films based on polyelectrolyte-complex nanoparticles." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **207**: 33-40

Chapitre I. Revue bibliographique

Les polyélectrolytes sont des polymères chargés. Il en existe un très grand nombre qui peuvent être synthétiques (comme le poly(chlorure d'allylamine) (PAH) ou le poly(styrène sulfonate de sodium) (PSS)) ou naturels (polysaccharides, polypeptides, ADN). Les polyélectrolytes forts portent des groupements totalement dissociés quel que soit le pH. Les polyélectrolytes faibles sont des polyions dont la densité de charge dépend du pH par protonation ou déprotonation. Ce type de polyélectrolytes possède ainsi une constante d'acidité (pKa). Certains polyélectrolytes sont des ampholytes : ils présentent à la fois des charges négatives et des charges positives distribuées le long de leur chaîne. Les charges sont compensées par des contre-ions pour assurer l'électroneutralité de leur solution.

En solution, ces contre-ions écrantent plus ou moins les charges portées par les chaînes de polyélectrolytes. Cet écrantage peut être ajusté en jouant sur plusieurs paramètres (pH, force ionique, type de sel) (Siegel and Firestone 1988; Antipov *et al.* 2003) qui modifient la longueur de Debye (De Gennes *et al.* 1976; Manning 1978; Dobrynin *et al.* 1995; Tadmor *et al.* 2002). Plus l'écrantage réalisé par les contre-ions sur les charges portées par les chaînes de polyélectrolyte est efficace, plus ces dernières tendent à adopter une conformation en boucle que permet la faible répulsion électrostatique intra-chaîne (De Gennes *et al.* 1976; Shiratori and Rubner 2000).

Les polyélectrolytes ont un vaste domaine d'application : dans le traitement des eaux comme initiateurs de floculation ou encore dans la récupération de pétrole, dans l'agro-alimentaire comme épaississants (Karel and Langer 1988), dans les cosmétiques comme émulsifiants, dans le bâtiment en tant que super-plastifiants pour le béton et le ciment (Lewis *et al.* 2000) ou encore dans le domaine de la microfluidique pour contrôler au mieux le diamètre des microcanaux (Barker *et al.* 2000). Les polyélectrolytes biocompatibles semblent prometteurs pour recouvrir des implants chirurgicaux pour une meilleure acceptation biologique (Pruitt *et al.* 2008) même si actuellement ces implants sont encore en phase de test. Une méthode particulièrement simple pour élaborer des recouvrements de surfaces avec des polyélectrolytes est la méthode couche-par-couche (layer-by-layer, LbL) (Decher and Hong 1991; Decher and Schmitt 1992; Decher 1997) conduisant à la formation de multicouches de polyélectrolytes (MPE).

I.2 Complexes de polyélectrolytes

Les complexes de polyélectrolytes (CPE) peuvent se présenter sous forme de complexes solubles (Tsuchida and Abe 1982; Kabanov 1994a; Kabanov 1994b), de coacervats liquides (Burke et al. 2007) ou de précipités solides (Michaels and Miekka 1961). Nous nous intéresserons dans cette partie aux complexes solubles et aux coacervats liquides.

I.2.1 Constante de complexation

Un polyélectrolyte faible, ayant une constante d'acidité pK_a comprise entre 1 et 14, présente une densité de charge qui dépend du pH. Cette constante d'acidité est différente de celle du monomère : par exemple le pK_a du poly(acide acrylique) est de 4,75 alors que celui de l'acide acrylique est de 4,35 (Dippy *et al.* 1959). En réalité, pour un polyélectrolyte, il y a une distribution de pK_a . Ceci est dû à un phénomène d'ionisation locale sur chaque monomère induit par les motifs monomériques voisins lors du repliement de la chaîne de polyélectrolyte (Manning 1978).

La formation de complexes de polyélectrolytes (CPE : complexes de polyélectrolytes, PECs en anglais pour PolyElectrolyte Complexes) se fait par expulsion des contre-ions liés aux chaînes de polyélectrolytes et des molécules d'eau qui solvatent ces molécules (Bucur *et al.* 2006; Sukhishvili *et al.* 2006; von Klitzing 2006; Schlenoff *et al.* 2008). Cette expulsion s'accompagne d'une augmentation d'entropie, favorisant alors fortement le rapprochement de chaînes de polyélectrolytes de charges opposées. Une fois que les polyélectrolytes sont suffisamment proches (de l'ordre de la longueur de Debye), les interactions électrostatiques entre polyélectrolytes de charges opposées permettent la cohésion du complexe. L'augmentation d'entropie constitue donc la force motrice de la complexation entre polycations et polyanions en solution aqueuse. L'importance de l'entropie dans la réalisation de la complexation de chaînes polymériques de charges opposées peut être évaluée par microcalorimétrie. Les travaux de Laugel *et al.* ont, par exemple, montré que pour certains couples polycation/polyanion, le phénomène de complexation était endothermique. Dans ce cas, seule l'augmentation de l'entropie, que l'on attribue à la libération des contre-ions et des molécules d'eau solvatant les chaînes de polyélectrolytes, favorise la formation de complexes. Les interactions sont alors faibles. Lorsque l'enthalpie de complexation est

négative (réaction exothermique), l'entropie mais également l'enthalpie du processus sont favorables à la complexation. Les interactions entre polycations et polyanions sont alors fortes. C'est en particulier le cas du système poly(allylamine) (PAH)/poly(styrène sulfonate) (PSS) à pH 7,4 (Laugel et al. 2006).

De par le très grand nombre de liaisons électrostatiques mises en jeu, la complexation entre deux polyélectrolytes de charges opposées, ainsi que l'adsorption d'un polyélectrolyte sur une surface de charge opposée, est irréversible en l'absence de sel. En effet, il faut que toutes les liaisons électrostatiques se rompent simultanément pour dissoudre le complexe (ou désorber la chaîne de polyélectrolyte de la surface), ce qui est hautement improbable (Sukhishvili *et al.* 2006). A partir d'une certaine concentration en sel (qui varie selon les systèmes chimiques utilisés), il existe un écrantage suffisant des charges des polyélectrolytes par les ions du sel, qui a pour effet de diminuer la densité de charges effectives portées par le polyélectrolyte participant de manière active à la complexation (ou à l'adsorption) et ainsi de permettre sa désorption.

1.2.2 Paramètres influençant la complexation de polyélectrolytes

Les interactions électrostatiques mises en jeu et les propriétés des CPE dépendent de plusieurs paramètres comme le ratio de charges, le pH (contrôlant la densité de charge dans le cas des polyélectrolytes faibles), la force ionique, la température, la concentration des polymères, la densité de charge et la structure des polymères (Tsuchida and Abe 1982; Philipp *et al.* 1989; Kabanov 1994a; Hubbe *et al.* 2005; Sukhishvili *et al.* 2006). La longueur de chaîne, la ramification du polyélectrolyte ainsi que la longueur de chaîne relative entre les deux composés complémentaires jouent également un rôle important (Thunemann et al. 2004).

1.2.3 Mécanisme d'échange

Il a été montré que les CPE solubles étaient des structures stables thermodynamiquement, mais des phénomènes d'échanges peuvent exister entre le complexe (chaînes concentrées) et le milieu (chaînes diluées) (Bakeev et al. 1992). Ainsi,

Bakeev *et al.*, en étudiant les interactions entre poly(4-vinylpyridine) (PVP) et poly(acide méthacrylique) (PMA), ont montré que ce phénomène d'échange possédait une constante d'échange qui augmentait avec l'augmentation de la force ionique de la solution, la diminution de la longueur de chaîne et la diminution de la densité de charge.

I.3 Films multicouches de polyélectrolytes

La surface d'un matériau est le lieu des interactions de ce matériau avec son environnement. Pour contrôler ces interactions, il est crucial de maîtriser les propriétés de cette interface. Ceci peut se faire en déposant un revêtement dont les propriétés sont maîtrisées et contrôlées. Les multicouches de polyélectrolytes, de par leur facilité de mise en œuvre et de part la vaste gamme de composés disponibles, sont toutes indiquées pour réaliser ces revêtements. Nous verrons ci-dessous brièvement l'état actuel des connaissances dans ce domaine.

I.3.1 Historique des films multicouches

Les revêtements de matériaux peuvent être subdivisés en deux grands domaines : les revêtements inorganiques et les revêtements organiques. L'obtention de revêtements inorganiques met en jeu des procédés comme par exemple l'évaporation (Choy 2003), le dépôt par pyrolyse d'aérosol (spray-pyrolysis) (Patil 1999), l'ablation laser et la pulvérisation cathodique (Mahan 2000), nécessitant un vide plus ou moins poussé. Le dépôt sol-gel (Klein 1988; Ichinose et al. 1997) est un procédé moins contraignant de ce point de vue.

Les premiers revêtements organiques ont été obtenus au début du XX^{ème} siècle par Langmuir et Blodgett qui ont décrit la fabrication de films minces nano-structurés, maintenant appelés films de « Langmuir-Blodgett » (LB). Ces films sont construits par trempage du substrat dans une cuve où a été réalisée, au préalable, une monocouche de molécules tensioactives ou amphiphiles à une interface air/eau (Blodgett 1934; Blodgett and Langmuir 1937) (voir figure 1). L'adsorption du film est basée sur des interactions de type hydrophile/hydrophobe. Une deuxième immersion du substrat recouvert de la monocouche conduit à l'adsorption d'une seconde couche. La méthode peut être répétée plusieurs fois en faisant varier les espèces à chaque étape de dépôt. L'épaisseur de ces films peut varier de

quelques dixièmes de nanomètres à plusieurs nanomètres. La méthode de Langmuir-Blodgett est principalement utilisée dans l'étude des bicouches lipidiques, mimant la paroi cellulaire.

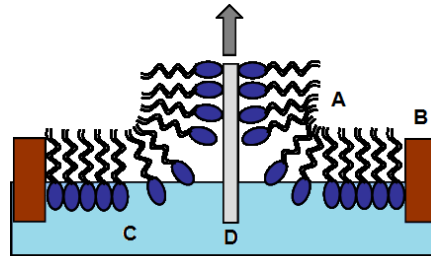


Figure 1 : Méthode de Langmuir-Blodgett : adsorption d'une monocouche lipidique sur une surface solide par passage du substrat au travers d'une monocouche lipidique créée à une interface air-eau. A : molécules, B barrière, C cuve, D substrat.

Cependant, cette méthode présente de nombreux inconvénients : instabilité des films, limitation sur la forme du substrat, présence de réactions parasites non contrôlées entre les solvants et les molécules contenues dans le film. De plus, non seulement les composés chimiques sont limités à des tensioactifs ou des amphiphiles mais, après quelques couches de composés, la désorption devient plus favorable que l'adsorption d'un point de vue énergétique, d'où la limitation à des films de faible épaisseur.

Une autre méthode pour l'obtention de films nano-structurés a été proposée dès 1966 par Iler (Iler 1966). Elle repose sur les interactions électrostatiques entre particules colloïdales anioniques et cationiques pour créer des films multicouches. Après son introduction, cette méthode est cependant tombée dans l'oubli. En 1980, Fromherz a été le premier à mentionner des assemblages, à des interfaces, basés sur des interactions électrostatiques par alternance de protéines et de polyélectrolytes de charges opposées. Il mentionna également que chaque dépôt devait s'accompagner d'un changement de signe de la charge de surface, ce que l'on interprète aujourd'hui par une surcompensation de charge. Fromherz n'a cependant pas apporté la preuve de la construction d'un tel film (Fromherz 1980; Gölander et al. 1982).

Dans les années 1980, d'autres méthodes d'auto-assemblage ont été proposées pour former des films organiques structurés comme la chimie de coordination des systèmes métal/phosphonate (Cao et al. 1992). Des molécules composées d'une tête phosphonate et d'une queue hydrophobe s'auto-assemblent en couche par la fixation des têtes

phosphonates à un métal par chimie de coordination et par interaction hydrophobe par rassemblement de leur chaîne carbonée. La chimie covalente a également été utilisée (Netzer and Sagiv 1983). Ces procédés sont cependant limités à certains systèmes chimiques très précis et ne permettent pas d'obtenir des films homogènes. Ces films souffrent aussi d'un manque de reproductibilité.

Ce n'est qu'au début des années 1990 que les travaux de Decher, adaptant les travaux d'Iler aux polyélectrolytes, ont véritablement mis en lumière les potentialités de la méthode d'assemblage couche par couche (Decher and Hong 1991; Decher and Schmitt 1992; Decher 1997). La technique "couche par couche" (LbL, layer-by-layer) appliquée aux polyélectrolytes conduit à la formation de films appelés multicouches de polyélectrolytes (MPE) (polyelectrolyte multilayers : PEMs). Dans cette technique, des polycations et des polyanions sont alternativement adsorbés, chaque étape du dépôt étant suivie d'une étape de rinçage avec une solution tampon ou de l'eau (voir figure 2).

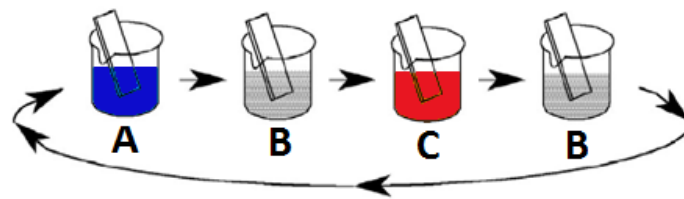


Figure 2 : Schéma illustrant la méthode de trempage pour l'obtention de multicouches de polyélectrolytes : A/ solution de polycations, B/ solution de rinçage (tampon ou eau), C/ solution de polyanions (Decher 1997).

I.3.2 Propriétés physico-chimiques des films multicouches de polyélectrolytes

Au cours de sa construction, la masse et l'épaisseur d'une multicouche augmentent avec le nombre de dépôts. Pour les premiers films étudiés, l'augmentation de la masse du film était linéaire avec le nombre de dépôts effectués. Cela n'est cependant pas toujours le cas. En effet, il s'est avéré, au cours des différentes études, qu'il existait deux modes de croissance des multicouches de polyélectrolytes : la croissance linéaire et la croissance exponentielle. La différence de croissance s'explique par la sensibilité de leurs interactions aux conditions du milieu : pH, force ionique, température.

1.3.2.1 Mode de croissance linéaire et exponentielle

Deux modes de croissance des films multicouches ont été mis en évidence (voir figure 3) : une construction linéaire (Decher 1997) et une croissance exponentielle (Elbert et al. 1999; Picart et al. 2001; Picart et al. 2002). Lors d'une construction linéaire, les polyélectrolytes de la solution n'interagissent qu'avec ceux constituant la surface externe du film qui sont de charge opposée (Decher 1997). Après chaque étape de dépôt, la charge de surface est inversée : il y a surcompensation de charge à chaque dépôt (Caruso et al. 1998; Ladam et al. 2000). La structure stratifiée de ces films ainsi que l'interpénétration des couches pour ce type de croissance ont été mises en évidence par des mesures de diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) (Decher and Schmitt 1992) et de diffusion de neutrons (Decher 1997) sur des films PAH/PSS. Dans l'expérience de diffusion de neutrons, certaines étapes de construction avaient été effectuées avec des polymères deutérés qui a conduit à la formation de franges de Bragg dans le digramme de diffusion, reflet de la structuration du film.

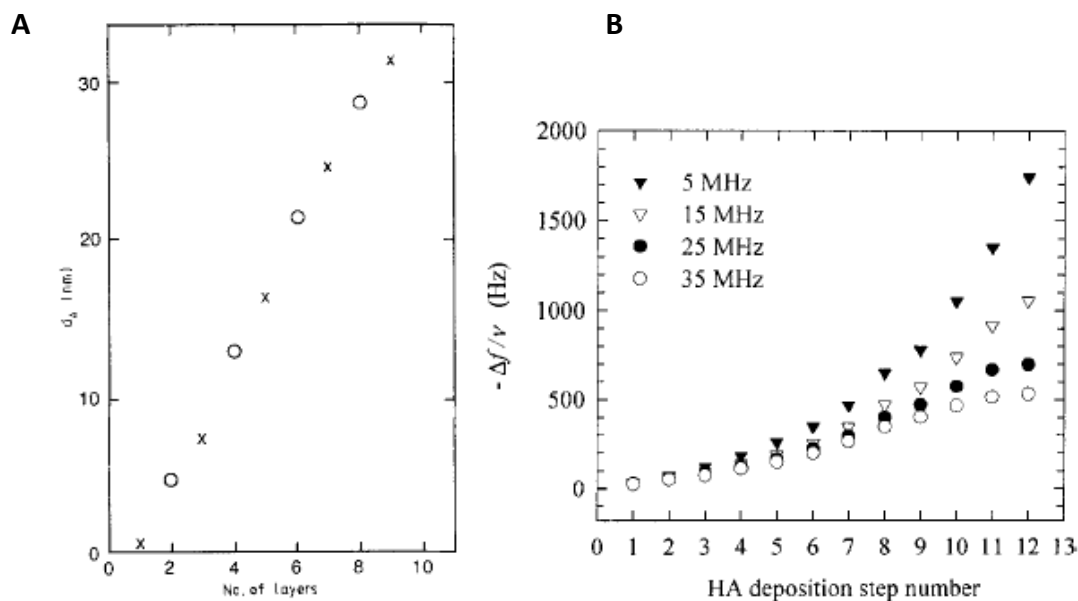


Figure 3: Illustration des deux modes de croissance des multicouches de polyélectrolytes : A/ Croissance linéaire obtenue pour un film poly(allylamine)/poly(styrène sulfonate) (PAH/PSS) : évolution de l'épaisseur du film en fonction du nombre de dépôts mesurée par ellipsométrie, l'incrément d'épaisseur est le même à chaque étape. x PAH, o PSS. (Ramsden et al. 1995). B/ Croissance exponentielle obtenue pour un film poly(L-lysine)/acide hyaluronique (PLL/HA) : évolution du changement de fréquence de résonance en fonction du nombre de dépôts mesurée par microbalance à cristal de quartz et reliée en première approximation à la masse adsorbée. L'incrément de masse est proportionnel à l'épaisseur du film à chaque étape (Picart et al. 2001).

Dans le film à croissance linéaire, l'interpénétration des polycations et des polyanions ne dépasse pas quelques couches (Decher 1997). On observe le phénomène opposé pour les films dont la croissance avec le nombre de dépôt n'est plus linéaire mais exponentielle. De tels films à croissance exponentielle ont été mis en évidence pour des systèmes à base de polypeptides et de polysaccharides tels que PLL/alginate (Elbert et al. 1999) et PLL/HA (Picart et al. 2001). Pour expliquer ce mode de croissance, prenons le cas du système le mieux étudié jusqu'à présent, à savoir le système PLL/HA. Il a été montré que dans ce cas la PLL pouvait diffuser dans et hors du film lors de chaque étape de construction. Lors de la mise en contact de la solution de polycations (PLL) avec un film chargé négativement (qui était préalablement au contact avec la solution de polyanions HA), les chaînes de polycations vont à la fois interagir avec les charges négatives en surface et diffuser à l'intérieur du film en formant un réservoir de polycations libres. Lors de l'étape de rinçage, le contact du film avec la solution tampon induit la diffusion d'une partie seulement des chaînes de polycations libres hors du film. Le fait que seule une partie des polycations libres emmagasinés dans le film puisse en sortir lors de l'étape de rinçage résulte de l'excès de charges positives en surface du film qui créent une barrière de potentiel qui empêche la totalité des chaînes de polycations de diffuser hors du film. Lors de l'étape suivante, le contact du film avec la solution de polyanions inverse la charge de surface du film par surcompensation de charge. La barrière de potentiel empêchant la diffusion des polycations hors du film disparaît. Les polycations libres restant dans le film diffusent alors vers l'interface film/solution : ces chaînes sont ensuite complexées par celles de polyanions à cette interface. Ces complexes peuvent interagir fortement avec l'interface et font alors partie intégrante de la nouvelle couche du film. A l'augmentation d'épaisseur due à l'adsorption en surface (augmentation constante, linéaire) s'ajoute donc celle liée à la formation des complexes polycations/polyanions qui résulte de la diffusion des polycations libres hors du film. A chaque étape d'adsorption, l'incrément d'épaisseur est ainsi proportionnel à l'épaisseur du film (jouant le rôle de réservoir de chaînes de polymères) : la croissance du film est donc exponentielle (voir figure 3 B).

Les multicouches à croissance linéaire ne permettent pas la diffusion de polyélectrolytes ou de protéines à travers le film. De tels films peuvent donc jouer le rôle de barrière alors que les films à croissance exponentielle peuvent servir de réservoir pour des

principes actifs. Ces propriétés peuvent être mises à profit pour réaliser des films à compartiments en alternant des domaines à croissance linéaire et d'autres à croissance exponentielle. De telles architectures ont été réalisées en déposant des films PAH/PSS sur des films PLL/HA (Garza et al. 2004). Des architectures comprenant deux films PLL/HA « réservoirs » séparés par un film PAH/PSS ou PDADMAC/PSS « barrière » ont été construites et étudiées. La figure 4 représente une image de microscopie confocale de cette architecture en vue transversale : les films exponentiels servant de réservoirs sont marqués avec la PLL^{FITC} ou PLL^{Rho}. Les films barrières empêchent la diffusion de PLL marquées entre les deux films réservoirs (Mertz et al. 2007). L'application d'un étirement mécanique sur de tels assemblages crée des fissures dans la barrière qui permettent la diffusion des molécules marquées d'un réservoir à l'autre (voir figure 4) (Mertz et al. 2007).

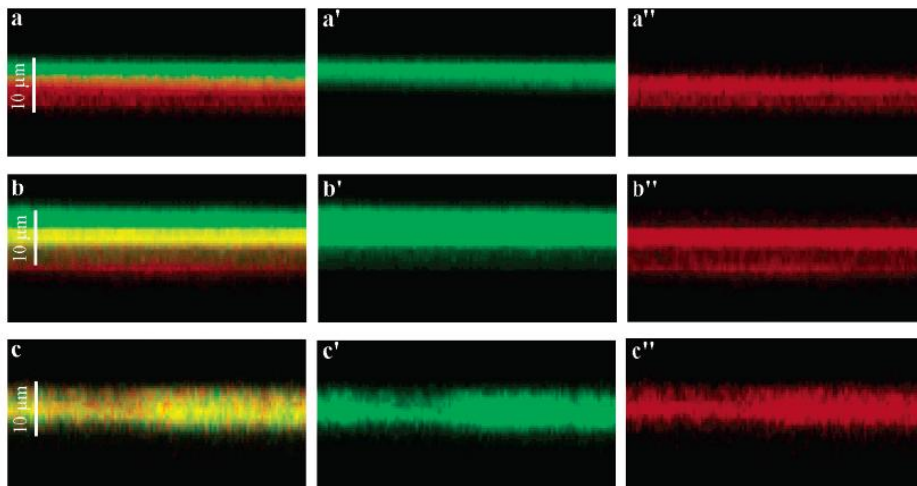


Figure 4 : Sections en z d'images de microscopie confocal en solution (Eau NaCl 0,15 M) d'un film multicouche $(\text{PLL}/\text{HA})_{30}/\text{PLL}^{\text{Rho}}/(\text{HA}/\text{PLL})/(\text{PSS}/\text{PDADMA})_5/(\text{HA}/\text{PLL})_{30}/\text{HA}/\text{PLL}^{\text{FITC}}$ correspondant à 2 réservoirs séparés par une barrière. Les images ont été réalisées pour un taux d'étirement de 90 % après (a) 1 minute, (b) 240 minutes et (c) 480 minutes. a, b et c correspondent aux sections pour le filtre rouge et vert ; a', b' et c' au filtre vert ; a'', b'' et c'' au filtre rouge. L'épaisseur totale de la multicouche est de 10 µm environ. La taille des images est de $55 \times 28 \mu\text{m}^2$ (Mertz et al. 2007).

Cette fragilisation de la barrière par étirement mécanique a été mise à profit pour créer des films qui déclenchent une réaction enzymatique sous étirement. Une enzyme, l'alkaline phosphatase, a été introduite dans un réservoir PLL/HA. Le film a ensuite été recouvert d'une barrière de type PDADMAC/PSS. Lorsque ce système a été mis au contact d'une solution de fluorescéine diphosphate (FDP), un substrat de l'alkaline phosphatase, aucune réaction n'a été observée. Lorsque le film a été étiré à plus de 70%, une brusque augmentation de la fluorescéine dans la solution a été observée, signe de la réaction de la

déphosphorylation de la FDP induite par l'enzyme. Cette réaction a pu être arrêtée lorsque le film a été remis dans son état non étiré puis recommencée par un nouvel étirement. Cela démontre la réversibilité du processus (Mertz et al. 2010).

1.3.2.2 Transition de la croissance exponentielle à la croissance linéaire

Des travaux ont montré que, pour des films à croissance exponentielle, une transition s'opérait de la croissance exponentielle à la croissance linéaire après un certain nombre d'étapes de dépôt. Hübsh et al. ont observé ce phénomène en étudiant la croissance d'un film multicouche de PAH et d'un mélange binaire de polyanions (PGA, PSS) (Hübsch et al. 2004). Le choix des polyanions a été guidé par le fait que le système PAH/PGA conduit à une croissance exponentielle des films alors que le système PAH/PSS est à croissance linéaire. Ces auteurs ont trouvé qu'après environ 30 étapes de dépôt, l'augmentation exponentielle de l'épaisseur avec le nombre de dépôts disparaissait au profit d'une augmentation linéaire (voir figure 5).

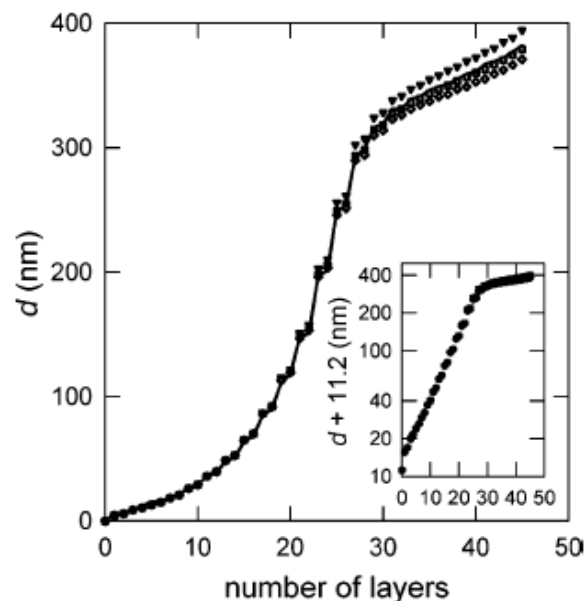


Figure 5 : Illustration de la transition de la croissance exponentielle à la croissance linéaire sur le système PAH/(mélange PSS_{0,5} – PGA_{0,5}) : évolution de l'épaisseur mesurée par microbalance à cristal de quartz (Hübsch et al. 2004).

Des travaux ultérieurs ont montré que cette transition exponentielle/linéaire était générale et qu'elle semblait observée pour tous les films à croissance exponentielle et en particulier pour le système PLL/HA (Porcel et al. 2006). Cependant, pour le système PLL/HA,

aucune rupture de pente n'est observée en fonction du nombre de couches comme c'est le cas pour le système PAH/(PSS,PGA) étudié par Hübsch *et al.*. La première explication qui venait alors à l'esprit était la suivante : comme les films deviennent très épais et que la diffusion des polyélectrolytes dans et hors des films se fait sur un temps fini, généralement quelques minutes, la quantité de polyélectrolytes qui peut diffuser dans et hors des films atteint une limite liée au temps d'exposition. Cette idée fut cependant rapidement abandonnée car il a été démontré que la diffusion des polyélectrolytes dans le film est extrêmement rapide. Il semblerait en fait que lors de la diffusion des polyélectrolytes hors du film, seules les premières chaînes qui atteignent l'interface film/solution conduisent à des complexes qui restent liés au film. Les complexes qui se forment ultérieurement n'ont pas une interaction suffisante pour rester accrochés au film et diffusent donc vers la solution. Cette explication n'est cependant pas encore totalement prouvée et la question reste ouverte.

Pour d'autres systèmes (PDADMAC/PSS), la croissance exponentielle, ou plutôt super linéaire, est reliée à la rugosité du film qui croît avec le nombre de dépôt, augmentant ainsi la surface du film. D'autre part, plus la température de construction des films est faible, plus vite le régime linéaire apparaît sur le système PDADMAC/PSS d'après Salomäki *et al.* (Salomäki *et al.* 2005).

1.3.2.3 Le modèle des trois zones

Le modèle dit « des trois zones » permet de mieux comprendre la construction d'une multicouche (Ladam *et al.* 2000). Au début de la construction, l'épaisseur du film est très faible. La structure du film est donc très influencée par la densité surfacique de charge et le caractère hydrophile/hydrophobe du substrat (Castelnovo and Joanny 2000). Après le dépôt de quelques bicouches de polycations/polyanions, l'influence du substrat s'estompe. Les propriétés du film ne varient alors plus avec le numéro de la couche déposée. C'est la zone II du film. Enfin, on s'attend à ce que la région de l'interface film/solution présente une structure différente par rapport à l'intérieur du film en raison de l'influence du milieu extérieur (solution de polyélectrolyte ou tampon) (zone II). C'est la zone III du film (voir figure 6).

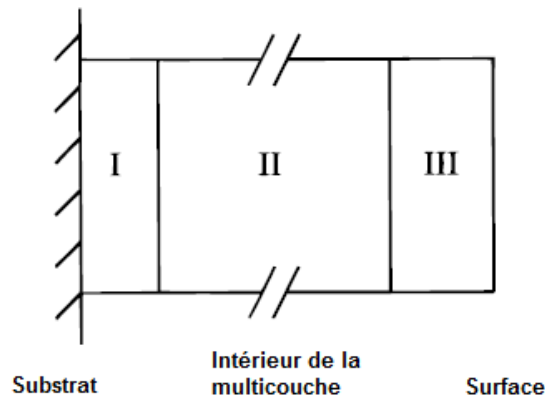


Figure 6: Représentation du modèle dit « des trois zones » lors de la construction d'une multicouche. Zone I : partie de la multicouche subissant l'influence du substrat, Zone II : partie de la multicouche indépendante du substrat ou de l'interface avec l'environnement extérieur, Zone III : partie de la multicouche subissant l'influence de l'environnement extérieur (Ladam et al. 2000)

En résumé, les zones I et III sont influencées respectivement par le substrat et la solution ou l'air, la zone II est obtenue à partir d'une certaine épaisseur du film et est indépendante du substrat.

1.3.2.4 Paramètres influençant la croissance des films multicouches

De nombreux paramètres permettent de contrôler l'épaisseur des films multicouches, leur morphologie ou leur régime de croissance. C'est ce qui fait la richesse de ces films «paramétrables» à façon. Nous passons ici en revue différents paramètres permettant de contrôler le comportement des multicouches.

1.3.2.4.1 Influence de la température

La température possède une influence sur la croissance des films multicouches de polyélectrolytes. Büscher *et al.* (Büscher et al. 2002) ont montré sur le système PAH/PSS que l'épaisseur augmentait avec la température imposée lors de la construction. Cette tendance se retrouve aussi pour le système PDADMAC/PSS où l'épaisseur pour un même nombre de dépôts est différente selon la température de construction. Cette épaisseur augmente avec la température de construction dans un intervalle de 10°C à 70°C (voir figure 7) (Salomäki et al. 2005). Ces auteurs ont montré que selon la température imposée au cours de la construction du film PDADMAC/PSS, la croissance était soit linéaire, soit exponentielle. A

25°C, ce type de film présente une croissance linéaire avec le nombre de couches déposées. Par contre, à partir de 45°C, la croissance devient exponentielle. Cela est lié au phénomène de diffusion des chaînes de polyélectrolytes. Si elle n'est pas assez rapide (à température basse), la construction est linéaire. Si elle est rapide (température plus élevée), la construction est exponentielle. L'effet de la température est par contre négligeable sur les premières étapes de construction (à cause de l'influence du substrat, zone I de la multicouche). L'influence de la température sur la construction des films est dépendante du type de polyélectrolytes utilisés. L'effet est plus prononcé pour le système PDADMAC/PSS que pour PAH/PSS. Ce phénomène a également été montré par Tan *et al.* (Tan et al. 2003).

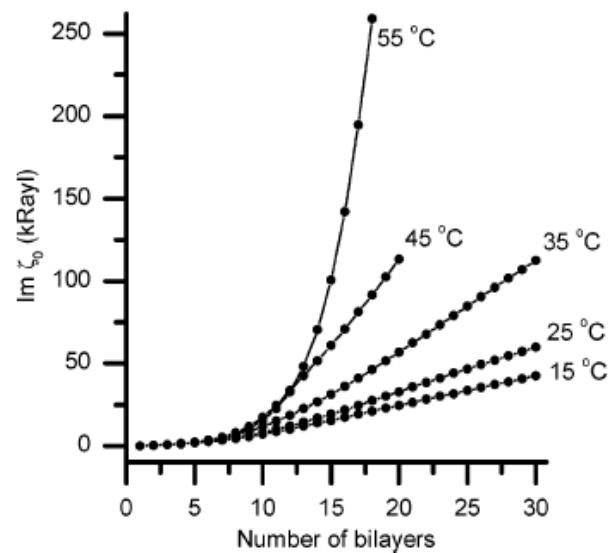


Figure 7 : Effet de la température sur le régime de croissance d'un film multicouche de PDADMAC/PSS en solution 0,1 M NaBr montré par l'évolution de l'impédance d'un substrat de quartz plaqué d'or (Salomäki et al. 2005).

I.3.2.4.2 Influence de la densité de charge des polyélectrolytes : force ionique et pH

Pour réaliser la construction de films multicouches, plusieurs types d'interaction interviennent : les liaisons hydrogène (Stockton and Rubner 1997; Wang *et al.* 1997), les interactions hydrophobes (Cochin and Laschewsky 1999; Kotov 1999) et les interactions électrostatiques. Le type d'interaction dépend de la nature des molécules utilisées ainsi que des conditions de dépôt.

Schlenoff et *al.* (Farhat and Schlenoff 2001; Schlenoff and Dubas 2001) ont défini précisément la nature de l'appariement des charges polyélectrolytiques au sein des films multicouches. Ils ont montré que, dans les films multicouches, les charges étaient soit intrinsèques (portées par les polyélectrolytes), soit extrinsèques (apportées par les contre-ions présents dans la solution). Schlenoff a suggéré qu'il y avait quasi compensation de charge entre polycations et polyanions dans le cas où les deux sont des polyélectrolytes forts (très favorable du point de vue entropique grâce à l'expulsion des contre-ions). Ce phénomène est appelé « compensation intrinsèque des charges ». Lorsque les charges d'un polyélectrolyte ne sont pas totalement appariées avec celles d'un polyélectrolyte complémentaire, ce sont les contre-ions qui vont les compenser. On parle alors de compensation extrinsèque des charges. L'excès de charges porté par l'un des polyélectrolytes est équivalent à des charges fixes présentes dans un milieu poreux. Cela conduit à un potentiel de Donnan. Ce potentiel peut être mesuré par des expériences d'électrochimie (Liu *et al.* 1997; Harris 2000; Krasemann and Tieke 2000). Il est également à l'origine de propriétés de membrane semi-perméable de ces films (Papp ; Krogman *et al.* 2008a).

Il apparaît donc de manière évidente que la densité de charges sur les polyélectrolytes est un paramètre crucial contrôlant la construction de la multicouche. Cette densité de charges le long de la chaîne du polyélectrolyte a un impact direct sur sa conformation. Celle-ci résulte d'un équilibre entre les forces électrostatiques de répulsion favorable à l'élongation (minimisation de l'énergie d'interactions entre monomères) et les forces élastiques qui s'opposent aux précédentes (maximisation de l'entropie de configuration). Le rôle des contre-ions dans la conformation d'une chaîne de polyélectrolyte est donc essentiel (Ariel and Andelman 2003). En effet, la longueur de Debye est définie par la force ionique de la solution dans laquelle le polyélectrolyte a été dissout. Ainsi plus la force ionique est importante, plus l'écrantage dû aux contre-ions est efficace conduisant à une longueur de Debye faible. La chaîne polymérique adopte alors une conformation en pelote. À l'inverse, à force ionique faible, la longueur de persistance de la chaîne augmente fortement. Ainsi les épaisseurs des films obtenus avec des chaînes de polyélectrolyte en conformation pelote sont plus importantes qu'avec des chaînes à grande longueur de persistance. Les épaisseurs des films augmentent avec la force ionique des solutions de

polyélectrolytes. Une loi de puissance empirique a pu être déterminée entre les quantités adsorbées et la concentration en sel de la solution pour le système PAH/PSS (Ladam et al. 2000).

L'utilisation de polyélectrolytes faibles a permis de mieux comprendre l'influence de la densité de charge. En effet, la densité de charge de ces polyélectrolytes dépend du pH. Dans le cas d'un polyacide faible, sa densité de charge augmente avec le pH (ses groupements acides perdant progressivement un proton H^+). Inversement pour les polybases faibles, elles deviennent neutres avec l'augmentation du pH. Pour ce genre de système, l'étude de l'influence de l'écrantage et de la densité de charges sur l'épaisseur est possible par simple variation de pH (Yoo *et al.* 1998; Mendelsohn *et al.* 2000; Shiratori and Rubner 2000). Yoo *et al.* ont étudié cette influence sur le système PAH/PAA et ont montré qu'un film constitué de 30 bicouches de PAH (pH 2,5)/PAA (pH 4,5) présentait une épaisseur de 70 nm et de 200 nm si les solutions de PAH et de PAA étaient toutes les deux à pH 4,5.

I.3.2.4.3 Influence de la nature du contre-ion

La nature des contre-ions des chaînes de polyélectrolytes joue aussi un rôle important dans les interactions électrostatiques. Salomäki *et al.* (Salomäki et al. 2004) ont montré que la nature de l'anion (le cation étant toujours le sodium) possédait une influence sur l'épaisseur de la multicouche PDADMAC/PSS lors de la construction. La série de Hofmeister classe les ions dans l'ordre des plus cosmotropes (grande sphère de solvation) aux plus chaotropes (petite sphère de solvation). En suivant la série de Hofmeister (Hofmeister 1888; Hofmeister 1890), la multicouche PDADMAC/PSS a une épaisseur plus élevée si l'anion est plus chaotrope, c'est-à-dire si sa sphère de solvation est plus petite (voir figure 8).

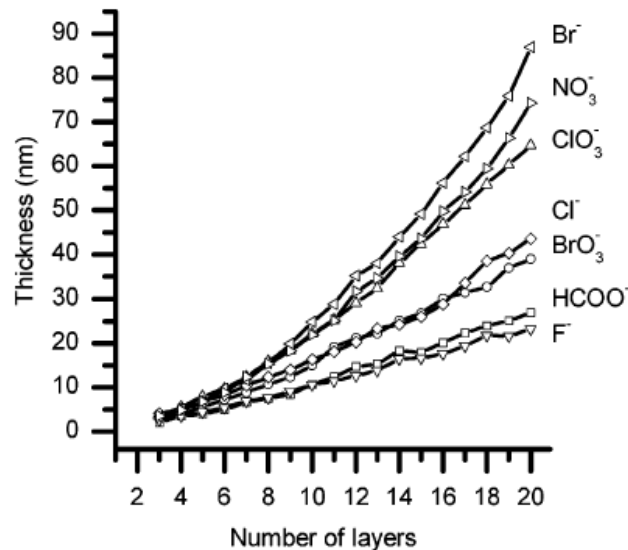


Figure 8 : Illustration de l'effet du contre ion selon la série d'Hofmeister sur des films de Poly(chlorure de diallyldiméthyle ammonium)/Poly(styrène sulfonate) PDADMAC/PSS : l'épaisseur du film augmente avec la chaotropie de l'anion (Salomäki et al. 2004).

Un travail similaire effectué par El Haitami *et al.* (El Haitami *et al.* 2009) sur le système PAH/PSS confirme ces résultats. De plus, le travail sur le système PAH/PSS a permis de relier le potentiel de Donnan (les charges électrostatiques de l'intérieur du film) et la chaotropie du contre-ion. Par voltampérométrie cyclique, un potentiel de Donnan positif dans le film a été mis en évidence et expliqué par un excès de charges positives provenant des groupements ammonium du PAH compensés par les contre-ions. Ce potentiel de Donnan est d'autant plus positif que le contre-ion anionique est chaotrope. Ceci résulte du fait qu'un ion chaotrope possède une petite sphère de solvation. Il peut donc s'approcher davantage des charges positives du PAH et interagir plus fortement avec celle-ci c'est-à-dire l'écranter. En solution, lors de la construction de la multicouche, une chaîne de PAH apparaît donc moins fortement positivement chargée. Une fois intégrés dans le film ces contre-ions sont labiles et il apparaît des charges « fixes » positives à l'origine du potentiel de Donnan.

D'autres facteurs influencent aussi la croissance des films multicouches comme la masse molaire des polyélectrolytes (Porcel et al. 2007). Dans un premier temps, le film est construit avec des solutions de HA (130 kDa) et de PLL (360 kDa). Puis la construction du film est poursuivie en utilisant des solutions de HA (400 kDa) et de PLL (360 kDa). On observe alors une diminution de la vitesse de construction (la pente de la courbe d'épaisseur en

fonction du nombre de couches diminue). Cela est dû à l'augmentation de la masse molaire du HA qui a alors plus de mal à diffuser dans le film (qui est à croissance exponentielle).

La concentration des solutions joue aussi un rôle sur l'épaisseur du film. Dubas *et al.* ont montré que l'épaisseur d'un film PDADMAC/PSS de 5 bicouches est de 55 nm avec des solutions de polymères allant de 1 mmol/L à 71 nm avec des solution de 30 mmol/L pour un même temps de dépôt de 5 min à 600 rpm par « spin-coating » et 3 rinçages entre chaque couche. Les solutions avaient toutes une concentration en sel de 1,0 mol/L NaCl (Dubas and Schlenoff 1999).

1.3.2.5 Mobilité des polyélectrolytes dans les films multicouches

Une première étude sur la mobilité de l'albumine à la surface d'une multicouche PAH/PSS a été réalisée en 2002 (Szyk et al. 2002). Il a été montré que, a faible concentration d'albumine de sérum humain (HSA) dans le surnageant ($0,04 \mu\text{g}/\text{cm}^2$), la HSA avait un coefficient de diffusion latérale de $6,2 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ et de $2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ selon que la multicouche était respectivement terminée par PSS ou PAH. Cela s'explique par le fait que l'albumine est globalement chargée négativement (et s'adsorbe en plus grande quantité sur un film terminé par PAH que par PSS). L'interaction PAH/HSA étant forte, il y a un phénomène de pontage entre ces deux composés, la HSA étant alors enveloppée par le PAH. Il y a alors répulsion électrostatique de cet agrégat HSA/PAH chargé positivement et le PAH de la couche terminale du film ce qui augmente la mobilité de la HSA sur une multicouche terminée par PAH comparé au cas d'une multicouche terminée par PSS. Cette étude s'intéressait à la mobilité d'un composé ne faisant pas partie intégrante du film. En 2005, la diffusion d'un polyélectrolyte poly(L-lysine) (PLL) marquée par la FITC au sein d'une multicouche de poly(L-lysine)/acide hyaluronique (PLL/HA) a été mesurée par Picart *et al.* (Picart et al. 2005) en utilisant la technique de recouvrement de fluorescence après photoblanchiment (FRAP). Deux populations de PLL marquée ont été observées : une population mobile et une population qui, à l'échelle du temps de l'expérience, peut être considérée comme immobile (le coefficient de diffusion D est inférieur à $10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Pour l'espèce mobile, D est de l'ordre de $2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ en surface du film et cinq fois plus petit si la PLL^{FITC} est dans le film. Il est aussi intéressant d'observer que le paramètre p (pourcentage de polyélectrolytes mobiles) est insensible à la position de la molécule en surface ou dans le

film ($p = 0,40$). Une deuxième étude (Jourdainne et al. 2008), réalisée avec un protocole différent sur le même film (PLL/HA), a montré des résultats similaires. Un autre travail portant sur la mobilité de PAH^{FITC} en surface du système PDADMAC/PSS (Nazaran et al. 2007) montre que le coefficient de diffusion dépend du taux de charges, de l'hydrophilicité et de la rigidité de la chaîne de polyelectrolyte. Il ressort de cette étude que la densité de charges est le paramètre le plus important, contrôlant la formation des complexes. Pour cela, une étude a été réalisée sur le système à base de PDADMAC et de PSS où la densité de charges du polycation a été variée. Le polycation à forte densité de charge est le PDADMAC (noté PDADMAC₁₀₀) et celui à plus faible densité de charges est un copolymère statistique composé à 75% de monomères positifs, le chlorure de diallyldiméthylammonium (DADMAC) et à 25 % de monomères neutres de *N*-méthyl-*N*-vinylacétamide (NMVA) et est noté PDADMAC₇₅. Il s'avère que le coefficient de diffusion D de PAH^{FITC} en surface de la multicouche diminue lorsque la densité de charge du polycation de la multicouche augmente. Ceci s'explique par le fait que le PDADMAC₁₀₀/PSS est à croissance linéaire et que le PDADMAC₇₅/PSS est à croissance exponentielle. Les films à croissance exponentielle ont une structure plus liquide comparée au caractère généralement vitreux des systèmes à croissance linéaire. Cela confère une mobilité plus grande à un composé inclus au sein ou déposé à la surface d'une multicouche à croissance exponentielle. Nazaran *et al.* ont effectivement observé une diminution de la mobilité latérale d'un ordre de grandeur lors de l'augmentation de la densité de charge du PDADMAC.

I.3.3 Différentes techniques de construction des multicouches de polyelectrolytes

1.3.3.1 Principe du dépôt couche par couche

Le principe du dépôt couche par couche est décrit schématiquement dans la figure 9. Un substrat, généralement chargé négativement, est d'abord mis au contact d'une solution de polycations pendant un temps donné (5 à 20 min) permettant l'adsorption du composé (Ramsden et al. 1995; Advincula et al. 1996; Hoogeveen et al. 1996). Les polycations s'adsorbent sur la surface et le surplus est éliminé par une étape de rinçage (Caruso et al. 1998; Lvov et al. 1999). Après ces deux étapes, la surface n'est plus chargée négativement mais chargée positivement : il y a surcompensation de charge lors de l'adsorption (Caruso et

al. 1998; Ladam et al. 2000). Cette surcompensation de charge, mise en évidence par des mesures du potentiel zêta (Hoogeveen et al. 1996; Caruso et al. 1998; Ladam et al. 2000), est la force motrice de la construction des films multicouches de polyélectrolytes. On peut donc ensuite exposer cette surface nouvellement chargée positivement à une solution de polyanions qui vont également s'adsorber électrostatiquement. Le rinçage permet d'éliminer le surplus de polyanions.

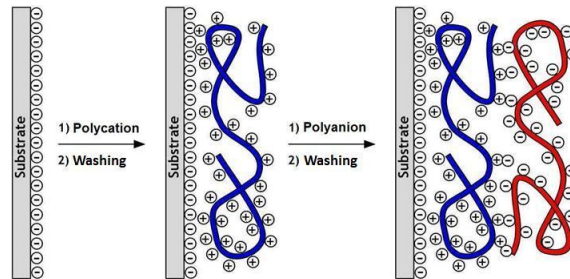


Figure 9 : Représentation de la construction d'une multicouche de polyélectrolytes par adsorptions successives de polycations et de polyanions (Decher and Hong 1991; Decher and Schmitt 1992; Decher 1997).

1.3.3.2 Différentes méthodes de dépôt

Il existe aujourd'hui plusieurs méthodes de dépôt pour la réalisation de multicouches de polyélectrolytes, chacune présentant des avantages et des inconvénients : le trempage, la centrifugation et la pulvérisation.

1.3.3.2.1 Trempage, « dipping »

Le procédé de trempage, introduit par Decher *et al* (Decher and Hong 1991; Decher and Schmitt 1992; Decher 1997) dans les années 1990, fut le premier utilisé pour le dépôt alterné de polyélectrolytes en vue de l'obtention de multicouches (voir figure 10). Ce procédé, très simple et permettant de recouvrir un substrat de n'importe quelle forme, consiste à tremper ce dernier dans une solution de polyélectrolytes chargés positivement puis de le tremper dans une solution de rinçage, ensuite de le plonger dans une solution de polyanions et ainsi de suite.

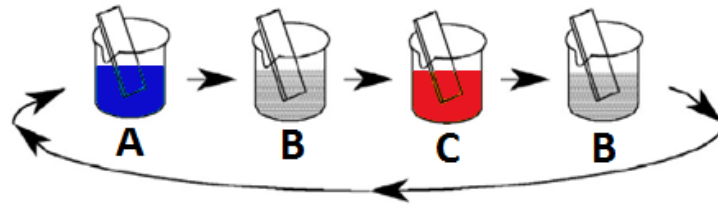


Figure 10 : Représentation de la méthode de trempage, ou « dipping ». A/ solution de polycations B/solution de rinçage C/ solution de polyanions (Decher and Hong 1991).

Le temps de trempage doit permettre l'adsorption des composés et est compris entre cinq et vingt minutes. A ce temps s'ajoute le temps de rinçage. Le temps nécessaire pour construire une bicouche est donc en moyenne de quarante minutes, ce qui fait de ce procédé une méthode de dépôt très lente. La méthode de trempage nécessite peu de solution car plusieurs dépôts peuvent être réalisés avec la même solution de polyélectrolytes. L'épaisseur et la rugosité des films obtenus dépendent du temps de trempage, de la concentration en polyélectrolytes, de la force ionique, du pH et de la température de construction. Une variante de cette technique et qui est utilisée pour certains types d'expériences consiste à faire couler une solution de polyélectrolytes au-dessus d'une surface. La même chose est ensuite réalisée mais avec une solution de rinçage et ainsi de suite. La différence entre la méthode de trempage et cette méthode de « flux » de solutions est que dans cette dernière la surface n'est jamais mise au contact de l'air. Cette méthode est utilisée lorsque le dispositif expérimental le requiert (comme pour la microbalance à cristal de quartz et la spectroscopie optique à guide d'onde)

I.3.3.2.2 Centrifugation, « spin coating »

Dans les années 2000, d'autres procédés de dépôt des films multicouches ont été développés principalement afin de réduire le temps nécessaire à la construction. Une des premières alternatives est le dépôt par centrifugation (ou « spin coating »). Cette technique est très utilisée dans l'industrie du semi-conducteur pour le dépôt de résines photorésistantes lors de la construction des circuits intégrés (Bakos and Rasile 1977). Dans le domaine des multicouches de polyélectrolytes, Lee et Hong ont été les premiers à utiliser ce procédé de centrifugation (Lee et al. 2001) qui consiste à déposer une solution de polyélectrolytes sur un substrat, préalablement mis en rotation. Sous l'effet de la force centrifuge, la goutte de solution déposée sur le substrat s'étale de manière uniforme.

L'excès de solvant est alors éjecté ou évaporé. La solution de polyélectrolyte de charge opposée est ensuite déposée sur le substrat de la même manière et ainsi de suite (voir figure 11).

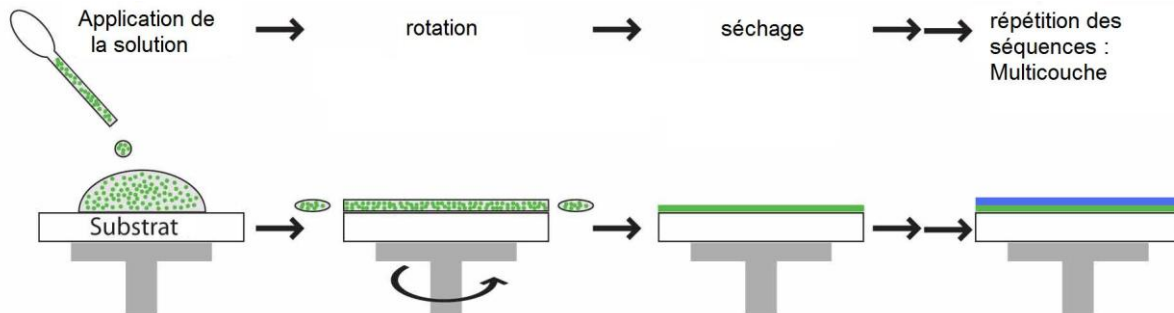


Figure 11 : Représentation du procédé de centrifugation ou « spin coating ».

Le temps nécessaire pour le dépôt d'une bicouche de polyélectrolytes est de l'ordre de 80 s. Les caractéristiques des films obtenus (épaisseur, rugosité) sont indépendantes de la quantité de solution déposée mais dépendent de la vitesse de rotation, de la viscosité de la solution et de la volatilité du solvant en plus des paramètres déjà évoqués dans le cas du trempage. Il a été remarqué que le mode de dépôt conduisait à des films qui avaient une meilleure tenue mécanique que les films obtenus par trempage (Jiang et al. 2004). Elle permet en particulier de détacher le film du substrat et d'obtenir des membranes auto-supportées.

I.3.3.2.3 Pulvérisation, « spray-assisted coating »

Le dernier procédé proposé est la pulvérisation ou « spray-assisted coating ». La pulvérisation est un procédé très utilisé dans l'industrie pour obtenir des revêtements inorganiques (Levy 1970; O'Brian *et al.* 2001; Kalberlah and Mollah 2005; Sakurai and Togasaki 2005) et organiques (Winterton et al. 1999).

Dans le domaine des multicouches, les solutions sont nébulisées de manière alternée sur un substrat maintenu verticalement ou légèrement incliné (Schlenoff et al. 2000), ce qui permet le drainage de l'excès de solution. Chaque pulvérisation de solution de polyélectrolytes est suivie par la pulvérisation d'une solution de rinçage (voir figure 12). Lors de la pulvérisation, la formation d'un film fin de liquide sur le substrat est observée. L'un des défauts majeurs de ce procédé est la forte consommation de solution de polyélectrolytes. En

effet, la majeure partie des solutions nébulisées est perdue par drainage et est inutilisable par la suite.

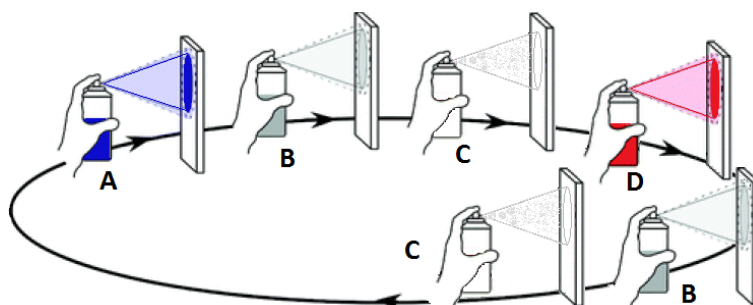


Figure 12 : Représentation de la méthode de pulvérisation, ou « spraying ». A/ solution de polycations B/solution de rinçage C/ séchage avec de l'air ou du diazote à 2 bars (étape facultative) D/ solution de polyanions.

Cette méthode n'est donc pas indiquée pour le revêtement de substrats par des composés coûteux. Par contre, le temps requis pour le dépôt d'une bicouche n'est que d'une minute environ. La rugosité et l'épaisseur des films obtenus sont comparables à celles des films obtenus par trempage. Les paramètres influençant la construction des films sont le flux des solutions pulvérisées, la distance de pulvérisation, les concentrations des solutions nébulisées, la force ionique, le pH et la température. Dans le cas de la pulvérisation alternée (« spray-assisted »), l'étape de rinçage entre chaque couche de polyélectrolytes peut être supprimée, avec pour contre-partie une augmentation de l'épaisseur et de la rugosité du film déposé (Izquierdo et al. 2005) .

Cette technique est utilisée industriellement par Ciba Vision© lors du traitement de surface de lentilles de contact afin de les rendre hydrophiles (Winterton et al. 1999; Winterton 2002).

I.3.3.2.4 Comparaison des méthodes

Ces différentes méthodes de dépôt présentent des avantages et des inconvénients qui sont répertoriés dans le tableau suivant :

Procédé	Temps requis pour une bicouche	Rugosité	Type de substrat	Consommation de solutions
trempage	2400 s	très faible	forme quelconque	négligeable
centrifugation	60 s	faible	substrat plat	très faible
Pulvérisation alternée	30 s	faible	substrat plat	grande

Tableau 1 : Tableau montrant les avantages et inconvénients des différents procédés de dépôt.

La principale différence entre ces procédés est le temps requis pour réaliser une bicouche. Si la centrifugation et la pulvérisation alternée s'avère rapide pour l'élaboration d'un film multicouches, ces méthodes ne permettent un dépôt que sur des substrats plats. Seul le trempage permet de réaliser des revêtements sur un substrat de forme quelconque. L'inconvénient majeur de la pulvérisation est la grande consommation de solution.

I.3.4 Multicouches versus complexes de polyélectrolytes

Les multicouches de polyélectrolytes peuvent être considérées comme un assemblage de complexes de polyélectrolytes. Il doit donc exister une relation entre les complexes de polyélectrolytes en solution et les propriétés des multicouches de polyélectrolytes (Sukhishvili *et al.* 2006).

1.3.4.1 Relation complexes (CPE) / films multicouche (MPE)

Plusieurs études ont été réalisées sur la relation entre complexes solubles de polyélectrolytes (CPE) et multicouches (MPE). Que ce soit pour les CPE en solution ou pour les multicouches, les charges opposées s'apparient de la même façon (Dautzenberg *et al.* 1994; Rodriguez *et al.* 2000; Smith *et al.* 2003). Ces observations démontrent que les polyélectrolytes sont gouvernés par les mêmes lois physico-chimiques qu'ils soient au sein de complexes solubles ou de multicouches. Ces résultats sont en accord avec ceux de Boulmedais *et al.* sur le système poly(L-lysine)/poly(acide glutamique) (PLL/PGA)

(Boulmedais et al. 2002): les CPE de polypeptides, se formant en solution ou sous forme de films multicouches, présentent des structures secondaires similaires.

1.3.4.2 Thermodynamique

A première vue, durant les cycles d'adsorption, les films multicouches sont exposés à un large excès de polyélectrolytes de charge opposée en solution à l'interface film/solution. D'un point de vue entropique, la formation de couches de polyélectrolytes et la formation de CPE solubles en solution est favorable. Dans les deux cas, lors de la complexation entre des chaînes de polyélectrolytes de charges opposées, il y a libération des contre-ions. La contribution entropique de cette libération de contre-ions est très importante et permet la construction de multicouches (von Klitzing 2006). En présence de fortes concentrations en sel, l'écrantage des charges des polyélectrolytes par celles du sel est très efficace et rend l'expulsion des contre-ions négligeable. L'augmentation d'entropie est alors insuffisante pour l'appariement des sites de charges opposés entre polyélectrolytes. On n'observe alors pas de formation de complexes (Sukhishvili *et al.* 2006). Ces conditions ne permettent également plus la construction de multicouches. Des travaux menés sur les CPE en solution ont montré que la force ionique (concentration en sel) et le ratio des charges (calculé comme le ratio des concentrations en unités de monomères du polycation à celui du polyanion) sont des paramètres critiques dans le diagramme de phase du système polycation/polyanion (Kabanov 1994b).

1.3.4.3 Relation complexation / régime de construction des films

Laugel *et al.* ont mis en évidence la relation qui existe entre le type de régime de croissance (exponentielle ou linéaire) de la multicouche et l'enthalpie de complexation (mesurée par microcalorimétrie) en solution des polyanions et polycations (Laugel et al. 2006). Il semble qu'une complexation endothermique entre deux composés engendre une croissance exponentielle lors de la construction d'une multicouche. A l'opposé, si la complexation est fortement exothermique, la croissance de la multicouche sera linéaire (voir figure 13).

polyelectrolyte combination ^a	temperature and ionic strength ^b	global enthalpy J.mol ⁻¹	dilution enthalpy J/mol	reaction enthalpy J/mol	growth regime of the polyelectrolyte multilayer film ^c
PSS(2)-PAH(2)	25 °C, Tris 10 mM, NaCl 150 mM, pH = 7.4	-1545	-29	-1516	linear ³⁵
PSS(2)-PAH(2)	40 °C, Tris 10 mM, NaCl 150 mM, pH = 7.4	-1593	-225	-1368	linear ³⁶
PSS(2)-PAH(2)	25 °C, Tris 10 mM, NaCl 2 M, pH = 7.4	-1649	-1544	-105	exponential ³⁷ $1/i_0 = (5.59 \pm 0.54) \times 10^{-2}$
PGA(1)-PAH(1)	25 °C, NaCl 160 mM, pH = 7.4	+2333	+479.6	+1853	exponential ¹¹ $1/i_0 = (0.39 \pm 0.01)$
PGA(2)-PAH(2)	25 °C, NaCl 1 mM, pH = 7.4	-372	+5693	-6065	linear (this study) $1/i_0 = (1.6 \pm 25) \times 10^{-3}$
PGA(1)-PAH(1)	35 °C, NaCl 160 mM, pH = 7.4	+2303	+446	+1857	exponential (this study)
PGA(1)-PAH (1)	35 °C, NaCl 10 mM, pH = 7.4	+1024	+1529	-505	exponential (this study) $1/i_0 = (0.18 \pm 0.04)$
PGA(2)-PAH(2)	35 °C, NaCl 1 mM, pH = 7.4	+1176	+3428	-2252	linear (this study)
PGA(1)-PAH(1)	45 °C, NaCl 160 mM, pH = 7.4	+2266	+857	+1409	not yet investigated ^d
PGA(1)-PAH(1)	45 °C, NaCl 10 mM, pH = 7.4	+1411	+1462	-51	not yet investigated ^d
PGA(2)-PAH(2)	45 °C, NaCl 1 mM, pH = 7.4	+767	+2730	-1963	not yet investigated ^d
PGA(1)-PLL(3)	25 °C, Tris 10 mM, NaCl 150 mM, pH = 7.4	+2908	-13	+2921	exponential ³⁸
PSS (2)-PDADMAC (2)	25 °C, Tris 10 mM, NaCl 150 mM, pH = 7.4	-1264	-225	-1039	linear ⁵
HA (3)-PAH (2)	25 °C, Tris 10 mM, NaCl 150 mM, pH = 7.4	+608	-32	+640	exponential ³⁹ $1/i_0 = (0.19 \pm 0.02)$
HA(3)-PLL (3)	25 °C, Tris 10 mM, NaCl 150 mM, pH = 7.4	+503	-32	+535	exponential ^{9,10} $1/i_0 = (0.175 \pm 0.005)$
HA(3)-PDADMAC(2)	25 °C, Tris 10 mM, NaCl 150 mM, pH = 7.4	+1571	-32	+1603	exponential (this study, data not shown) $1/i_0 = (0.20 \pm 0.02)$

Figure 13 : Tableau montrant la relation entre enthalpie de complexation et régime de croissance de la multicouche. Une complexation endothermique mène à une croissance exponentielle, une réaction exothermique à une construction linéaire (Laugel et al. 2006).

Une complexation légèrement exothermique conduit à une croissance légèrement exponentielle. Ce résultat provient du fait que la formation d'un complexe de polyélectrolytes est spontanée si la variation d'enthalpie libre (ΔG) qui accompagne cette réaction est négative. Or $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ avec ΔH , la variation d'enthalpie au cours de la réaction ; T , la température et ΔS , la variation d'entropie au cours de la réaction. On sait que $\Delta S > 0$ lors de la complexation principalement en raison de l'expulsion des contre-ions. Ainsi si $\Delta H < 0$ (réaction exothermique), l'interaction attractive entre polycations et polyanions sera très forte car favorisée d'un point de vue enthalpique et entropique. On peut donc s'attendre à des complexes très stables et denses. Les multicouches de polyélectrolytes correspondantes seront donc également denses et la diffusion d'un polyélectrolyte de la solution dans le film ne sera pas possible. Les polyélectrolytes en solution ne pourront donc interagir qu'avec ceux de charge opposée présents à l'interface film/solution. Cela conduit donc à des films à croissance linéaire. Inversement, si $\Delta H > 0$ (réaction endothermique), l'enthalpie aura un effet opposé à celui de l'entropie qui favorise la complexation entre polyélectrolytes complémentaires. Les interactions polycations/polyanions sont donc plus

faibles. La multicouche qui en résulte est donc moins dense et permet aussi la diffusion des polyélectrolytes de la solution dans ces films. Il en résulte une croissance exponentielle.

Il est donc possible de prévoir a priori le régime de croissance, connaissant la valeur de l'enthalpie libre de complexation entre les deux polyélectrolytes complémentaires.

1.3.4.4 Compétition entre formation de complexes et formation de films LbL

Nous avons vu que les interactions entre des polyélectrolytes de charges opposées menaient à la formation de complexes (CPE). La nature des interactions mises en jeu et les propriétés des CPE dépendent de plusieurs paramètres (comme décrit précédemment cf. paragraphe 1.2.2 Paramètres influençant la complexation de polyélectrolytes). Une densité de charge minimale des chaînes de polyélectrolytes est nécessaire pour la formation de complexes (CPE) ou la formation de la multicouche (MPE) (Steitz et al. 2001; Glinel et al. 2002). La capacité de complexation des chaînes est aussi liée à la concentration en sel (Dubas and Schlenoff 2001) et au pH dans le cas des polyélectrolytes faibles (Mendelsohn *et al.* 2000; Kharlampieva and Sukhishvili 2003; Kharlampieva *et al.* 2005). Lorsque le pH ne permet pas une ionisation suffisante des polyélectrolytes ou lorsque la concentration en sel est telle que toutes les charges des polyélectrolytes sont écrantées, le dépôt de polyélectrolytes n'a pas lieu. Certains travaux ont également montré la destruction d'un film au profit de la formation de CPE solubles (Hoogeveen *et al.* 1996; Sui *et al.* 2003; Ball *et al.* 2005; Hübsch *et al.* 2005). Dans le cas du système poly(diméthylaminoéthyl méthacrylate)/poly(acide acrylique), Kovacevic *et al.* ont mis en évidence la dissolution du film lorsqu'une solution concentrée d'un des polyélectrolytes était mise au contact du film (Kovacevic et al. 2002). Ces auteurs ont établi un diagramme de stabilité entre CPE solubles et multicouches (voir figure 14), qui représente la concentration en sel en fonction de la fraction f_+ du polycation dans le mélange polycation/polyanion (Kovacevic et al. 2002).

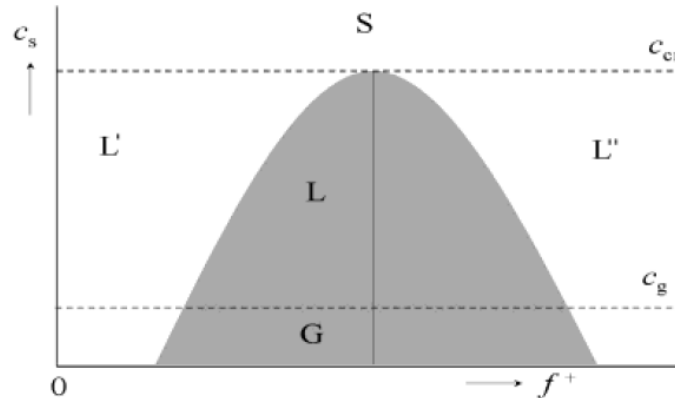


Figure 14 : Diagramme schématisé de la stabilité des complexes de polyélectrolytes. L'axe horizontal représente la fraction du polycation contenu dans le mélange polycation/polyanion, en solution. L'axe vertical indique la force ionique ou la concentration du sel. Les régions L et G indiquent, respectivement, l'état liquide et vitreux des multicouches. Les régions L' et L'' représentent les complexes de polyélectrolytes solubles. La région S est la partie du diagramme où aucune complexation entre les polyélectrolytes ne se produit (Kovacevic et al. 2002).

La figure 14 résume le comportement des CPE en solution et des films multicouches au contact d'une solution. Lorsque la force ionique dépasse une valeur critique C_{cr} (la région S), aucune complexation entre les polyélectrolytes ne se produit, que ce soit en solution ou dans les films multicouches. Cela s'explique par l'écrantage des charges intrinsèques des chaînes de polyélectrolytes par les charges extrinsèques du sel. L'écrantage réduit alors fortement l'attraction coulombienne (Dubas and Schlenoff 2001). En dessous de cette valeur critique de la force ionique, la complexation des polyélectrolytes se produit. Ainsi, nous observons deux régions L' et L'' correspondant, respectivement, à la formation de CPE solubles négatifs et positifs. Les régions L et G correspondent à la précipitation des CPE. La composition à l'intérieur de la région G, où la force ionique est inférieure à C_g (glassy concentration), conduit à la formation de complexes vitreux où la mobilité des polyélectrolytes est faible. Pour une force ionique située entre C_g et C_{cr} , la région L décrit des complexes passant d'un état vitreux à un état plus liquide sous l'effet de l'augmentation de la force ionique (Kovacevic et al. 2002).

I.4 Films de polyélectrolytes par pulvérisation

Dans le domaine des multicouches de polyélectrolytes, la pulvérisation comme procédé de construction a été essentiellement imaginée pour réduire le temps de construction. En effet, les premières études ont été réalisées par trempage et demandaient

un temps d'adsorption des polyélectrolytes compris entre 10 et 15 minutes, ce qui conduisait à des temps de mise en œuvre très longs.

I.4.1 Différentes techniques de pulvérisation : historique

La pulvérisation est un procédé très utilisé dans l'industrie et décliné sous différentes formes pour obtenir un revêtement ou une poudre.

Le **procédé de pulvérisation/séchage (Spray-drying)** (Richard and Benoît) permet d'obtenir des poudres ou des capsules (pour les polymères). Ce procédé est très utilisé dans l'industrie agro-alimentaire et pharmaceutique (He et al. 1999) par exemple pour l'encapsulation d'arômes par de l'amidon ou pour l'élaboration de capsules poreuses servant de vecteur de vaccin (Dierendonck et al. 2010). La technique consiste à nébuliser une émulsion de polymère avec le composé encapsulé puis à sécher immédiatement le « nébulisat » pendant le temps de vol (voir figure 15).

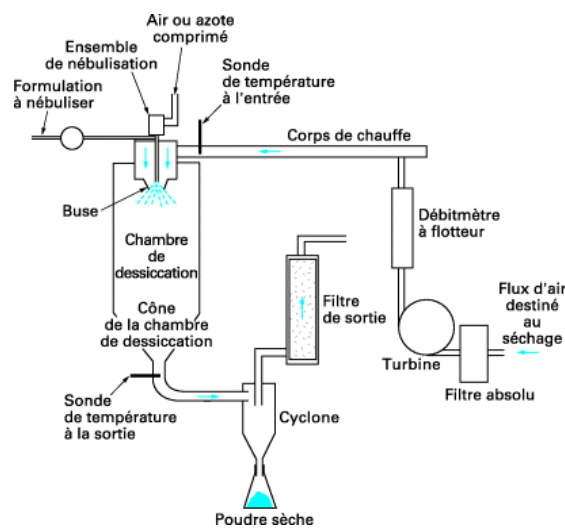


Figure 15: Principe du procédé pulvérisation/séchage (spray-drying) reposant sur le séchage du nébulisat juste après la sortie de la buse de pulvérisation (Richard and Benoît).

La **projection thermique (Thermal-spraying)** (Meldrum-Mechanical-Services 2004) consiste à chauffer plus ou moins fortement le composé (polymère, céramique ou poudre métallique, poudre d'alliage) pendant le temps de vol, pour obtenir un revêtement d'épaisseur allant du micromètre jusqu'au millimètre (voir figure 16). La **projection à froid (Cold-spraying)** (Alkimov et al. 1990) développé par Papyrin et son équipe (Alkimov et al. 1990b) est une variante « froide » de la projection thermique : le composé est accéléré très

fortement lors de la pulvérisation et se lie au substrat après déformation plastique due à l'impact. Ce procédé est utilisé pour des poudres de céramiques, d'alliages et de polymères pour obtenir des revêtements.

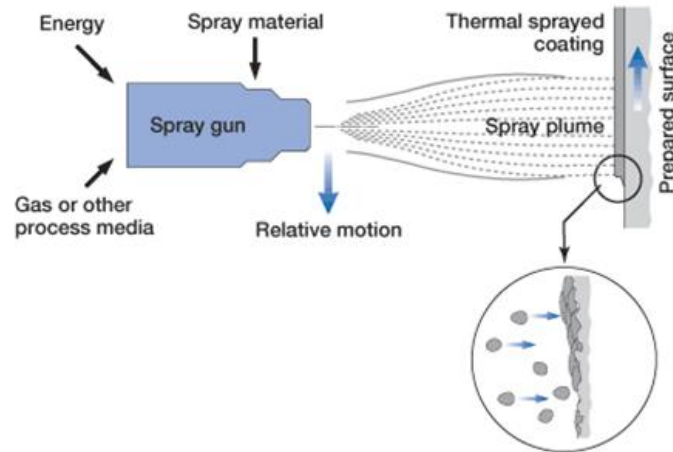


Figure 16: Schéma explicatif du procédé de "projection thermique" permettant l'obtention de revêtements de centaines de micromètres par fusion partielle du composé nébulisé (Meldrum-Mechanical-Services 2004).

La technique de **dépôt par pyrolyse d'aérosol (Spray pyrolysis)** (Patil 1999) consiste à nébuliser une solution (de polymère par exemple) sur un substrat chauffé de manière contrôlée pour obtenir un film mince (voir figure 17).

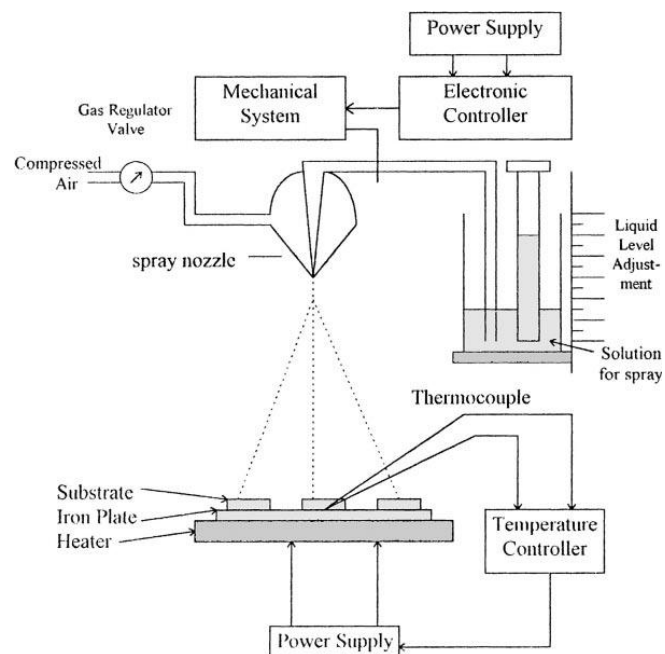


Figure 17 : schéma de fonctionnement du procédé de dépôt par pyrolyse d'aérosol (Spray pyrolysis) ou le nébulisat est chauffé sur le substrat. (Patil 1999)

Le procédé d'**ionisation par électronébuliseur (Electrospray)** (Monégier) permet d'obtenir des gouttelettes très petites chargées électriquement qui peuvent être analysées par spectrométrie de masse (voir figure 18). Le procédé est relativement proche de l'électrospinning (qui permet d'obtenir des fibres) : l'éjection de la matière se fait grâce à une tension électrique élevée entre le bout d'un capillaire et une contre-électrode placée devant l'entrée de l'analyseur (Cooley 1902; Morton 1902).

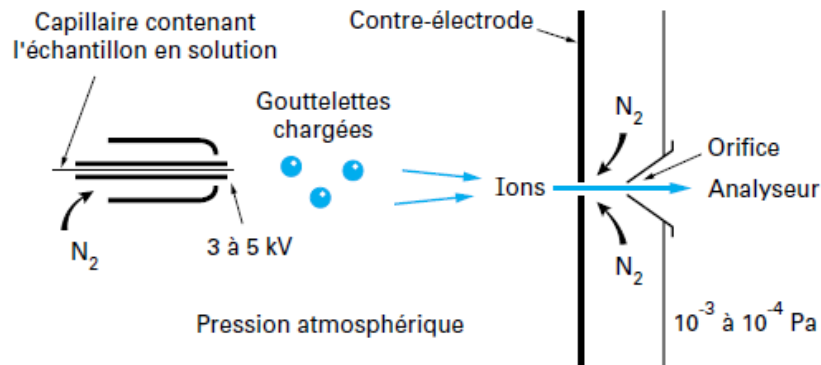


Figure 18: schéma de fonctionnement du procédé d'ionisation par électronébuliseur montrant l'éjection de la gouttelette sous l'effet de la tension électrique élevée (Monégier).

1.4.2 Construction de multicouches par pulvérisation alternée de polycations et de polyanions

Ce procédé consiste à pulvériser de manière alternée une solution de polycations et une solution de polyanions sur un substrat tenu verticalement. Cela permet d'éliminer l'excès de produit par drainage. Ce procédé fut publié pour la première fois par Schlenoff *et al.* (Schlenoff *et al.* 2000) pour le système poly(diallyldiméthylammonium)/poly(styrène sulfonate) (PDADMA/PSS). Chaque étape de dépôt était suivie par une étape de rinçage à l'eau ultra-pure. Les films obtenus avec ce procédé sont très homogènes et avec la même composition que ceux obtenus par trempage. Le principal avantage de ce procédé de pulvérisation alternée comparé au trempage est que la construction est plus rapide et est réalisable sur des surfaces plus grandes. Par contre, l'inconvénient majeur est que 99 % de la solution est perdue par drainage.

Malgré la rapidité de ce procédé, il n'a pas été étudié plus en détail avant 2005 quand notre équipe s'y est intéressée (Izquierdo *et al.* 2005). Izquierdo *et al.* ont comparé les procédés de trempage et de pulvérisation alternée pour construire des films

poly(allylamine)/poly(styrène sulfonate) (PAH/PSS). L'influence de paramètres tels que le temps de pulvérisation, la présence ou non d'une étape de rinçage et la concentration des solutions sur la construction des films a été étudiée. Le substrat était maintenu verticalement pour permettre l'élimination de l'excès de produit par drainage. Izquierdo *et al.* ont démontré que la pulvérisation alternée conduisait, comme dans le cas étudié par Schlenoff *et al.*, à des films très homogènes même pour des étapes de pulvérisation courte (2 s). Pour des temps de contact similaires entre solutions de polyélectrolytes et substrat, la pulvérisation alternée permet toujours d'obtenir des films d'épaisseur plus régulière, avec une rugosité plus faible comparés à ceux obtenus par trempage. Les films à croissance linéaire obtenus par pulvérisation montrent des franges de Kiessig en réflectivité des rayons X. De telles franges sont en effet la preuve d'un film lisse et homogène. Pour un temps donné de pulvérisation, les auteurs ont également montré que l'épaisseur d'une bicouche augmente quand la concentration des solutions de polyélectrolytes augmente. L'épaisseur du film est alors conditionnée par la plus petite concentration des solutions de PAH et de PSS. Il a également été trouvé que l'étape de rinçage n'est pas nécessaire. Son absence se manifeste seulement par une légère augmentation de l'épaisseur et de la rugosité du film comparées à celles des films obtenus par trempage. Felix *et al.* ont étudié la structure de films PAH/PSS obtenus par pulvérisation alternée par réflectivité de rayons X et de neutrons (Felix *et al.* 2009). En incorporant du PSS deutéré dans l'architecture du film, les auteurs ont montré que, comme pour les films PAH/PSS obtenus par trempage, les films obtenus par pulvérisation alternée sont stratifiés et au moins aussi lisses. Kolasinska *et al.* (Kolasinska *et al.* 2009) aboutissent, pour le même système, à des conclusions opposées quant à la rugosité. Les principales différences entre les deux études sont le temps de pulvérisation de chaque étape (5 s pour Felix *et al.* comparées à deux étapes de 2 s de pulvérisation séparées de 2 s de pause pour Kolasinska *et al.*) et la concentration en sel des solutions de polyélectrolytes pulvérisées (0,5M NaCl pour Felix *et al.*, 0,15M for Kolasinska *et al.*).

Köhler *et al.* (Köhler *et al.* 2009) ont étudié le gonflement de films de chlorure de poly(diallyldiméthylammonium) N-méthyl-N-vinylacétamide/poly(styrène sulfonate) (PDADMAC-NMVA)/PSS construits par pulvérisation alternée en fonction de l'humidité relative de l'air ambiant. En changeant la proportion de méthyle-vinylacétamide, les auteurs ont pu changer la densité de charges le long de la chaîne de polycation. Ils ont utilisé la

réflectivité de neutron et l'AFM pour montrer qu'il existait une limite inférieure de densité de charges en dessous de laquelle aucune formation de film continu n'est possible par pulvérisation alternée. Au-dessus de cette valeur critique, l'épaisseur du film mesurée à sec diminue lorsque la densité de charges augmente. Il a également été observé que le film gonflait quand l'humidité relative de l'air ambiant augmentait. Jusqu'à 60 % d'humidité relative, l'augmentation de volume est petite bien qu'elle dépende également de la densité de charges du polyélectrolyte (typiquement une augmentation de volume de 20 % en passant de 0% à 60% d'humidité relative). Au-dessus de 60 %, l'augmentation de volume devient plus importante mais est indépendante de la densité de charges des polyélectrolytes. Les auteurs ont aussi observé qu'une forte densité de charge le long de la chaîne de polyélectrolytes permet d'obtenir des films plus stables vis-à-vis de l'augmentation de la salinité des solutions. La rugosité de la multicouche augmente également avec l'augmentation de l'humidité relative et aussi avec la diminution de la densité de charges pour une humidité relative fixée.

En 2005, Michel *et al.* ont montré que la croissance exponentielle de films réalisés par pulvérisation alternée existait également, comme pour les films réalisés par trempage (Michel *et al.* 2006). Cela a été démontré sur le système poly(allylamine)/poly(acide glutamique). Les auteurs ont également montré que des vésicules (intactes) de phospholipides pouvaient être incorporées par pulvérisation au sein de la multicouche. Les vésicules étaient constituées de POPC (1-palmitoyl-2-oléoylsn-glycéro-3-phosphatidylcholine) et de POPG (1-palmitoyl-2-oléoyl-*sn*-glycéro-3-phosphatidyl-DL-glycérol) rigidifiées avec du cholestérol puis stabilisées par de la poly(lysine). Pour démontrer que les vésicules arrivaient intactes dans la multicouche après la pulvérisation, elles ont été remplies préalablement de ferrocène. Une fois la multicouche construite, la voltamétrie cyclique n'a montré quasiment aucun courant d'oxydation pour les 40 premières minutes suivant la construction du film, indiquant que les vésicules étaient toujours intactes au sein du film.

En 2006, Porcel *et al.* (Porcel *et al.* 2006) ont étudié en détail la construction de films par pulvérisation alternée du système à croissance exponentielle poly(L-lysine)/acide hyaluronique (PLL/HA). Grâce à la rapidité de construction des films en pulvérisation alternée, les auteurs ont pu construire des films de vingt bicouches dans un temps

raisonnable (50 minutes). Les expériences réalisées ont montré que la construction de ces films est exponentielle avant 12 ou 14 étapes de dépôt. Après, ce nombre de dépôt, la construction devient linéaire avec le nombre de dépôts.

Une telle transition était attendue sachant que chaque étape de dépôt se fait sur un temps fini. Si la diffusion des polyélectrolytes vers l'intérieur ou l'extérieur du film requiert plus de temps que le temps de contact entre le film et les solutions de polyélectrolytes, la croissance doit être linéaire. La pulvérisation alternée rendant le temps de construction (donc le temps de contact entre le film et les solutions) court, les auteurs ont pu étudier cette hypothèse. De manière surprenante, ils ont trouvé que la transition du régime de construction exponentielle au régime de construction linéaire du film n'était pas due au temps de diffusion nécessaire aux polyélectrolytes pour diffuser à travers l'architecture car ces phénomènes de diffusion sont extrêmement rapides (quelques secondes pour une diffusion sur plusieurs micromètres). La raison de la transition n'est actuellement toujours pas bien comprise même s'il semble qu'elle soit dû au fait que seulement une quantité donnée de complexes de polycations/polyanions, qui se forment durant la diffusion, atteignent l'interface film/solution s'y fixent (Porcel et al. 2007). Les complexes qui ne se fixent pas diffusent dans la solution.

Depuis 2005, l'intérêt pour ce procédé ne cesse de croître (Hammond-Cunningham *et al.* 2007; Mjahed *et al.* 2008; Bruening and Dotzauer 2009; Krogman *et al.* 2009). En 2005, Chen *et al.* (Chen et al. 2005) ont utilisé le procédé de pulvérisation alternée pour recouvrir des « stents » avec un revêtement de collagène/sirolimus. Ce travail constitue un exemple de pulvérisation alternée de petites molécules et de polyélectrolytes. Pour empêcher toute dissolution de la matrice polymérique, un composé naturel de réticulation, la génipine, a également été pulvérisée lors de la construction, pour réticuler le collagène. Les auteurs insistent sur le fait que ce revêtement homogène ne peut pas être obtenu par trempage et que l'utilisation de ce dernier procédé laisse des morceaux de collagène entre les mailles du « stent ». La pulvérisation était donc nécessaire pour obtenir le revêtement de qualité requise. En 2006, Fery et ses collaborateurs (Lu et al. 2006) avaient également joué sur la réticulation des revêtements. Ils ont décrit le premier film nanocomposite obtenu par pulvérisation de nanoparticules d'or et d'une résine photosensible polycationique

(nitrodiazorésine). Ces films ont ensuite été réticulés par irradiation UV permettant la transformation des liaisons électrostatiques en liaisons covalentes.

La pulvérisation alternée a aussi permis le développement d'un nouveau concept appelé pulvérisation alternée réactive. Ce procédé permet la formation de films nanocomposites formés de polyélectrolytes et de nanoparticules d'oxyde. Le concept fut introduit par l'équipe de Caruso (Caruso 2001; Shi et al. 2002) puis étendu au concept de pulvérisation alternée réactive par Ball et collaborateurs (Laugel et al. 2007; Laugel et al. 2008). Le procédé consiste à pulvériser de manière alternée un précurseur d'oxyde (en particulier des alkoxydes) et des polyélectrolytes. La sensibilité à l'eau des alkoxydes permet leur hydrolyse rapide puis leur condensation en nanoparticules d'oxyde conduisant ainsi à la formation *in situ* de films nanocomposites formés par des polyélectrolytes et des nanoparticules d'oxyde. Ce concept a été utilisé pour la première fois (Laugel et al. 2007) pour créer un nanocomposite de polyamine et de silice après pulvérisation alternée d'une solution de polyamine et d'une solution d'acide silicique. Il a ensuite été testé avec succès pour la formation d'un film de polyamine/nanoparticules de titane.

De plus en plus d'applications, encore à l'étude, et de techniques utilisent le procédé de pulvérisation alternée. C'est le cas par exemple dans le cadre de l'ingénierie tissulaire : création de cartilage artificiel (Mjahed et al. 2008; Mhanna et al. 2011), réalisation de substrats 3D en (PLL-HA) pour la culture cellulaire (Mjahed et al. 2008). Une microbalance à cristal de quartz a également été adaptée pour permettre de réaliser une étude de l'évolution de l'épaisseur du film construit par pulvérisation alternée (Fukao et al. 2011).

L'étude réalisée par Krogman *et al.* en 2008 (Krogman *et al.* 2008a) est aussi prometteuse en termes d'application. Les auteurs ont développé des "films réactifs à ions métalliques". Ces multicouches ont été obtenues par pulvérisation alternée de solutions de poly(allylamine) et de poly(acide acrylique) contenant des ions métalliques tels que Cu^{2+} , Fe^{2+} or Ag^+ . Ces ions métalliques sont des acides faibles et interagissent avec les bases faibles telles que les groupements carboxylates. Krogman *et al.* ont montré que les multicouches poly(allylamine)/poly(acide acrylique) construites par trempage en présence d'ions métalliques contenaient moins d'ions métalliques en leur sein que celles réalisées par pulvérisation alternée. Cette observation est expliquée par le fait que lors du trempage, les

polyélectrolytes qui se déposent sur le film diffusent de la solution vers l'interface film/solution. La diffusion n'étant pas instantanée, la chaîne de polyélectrolyte tout juste adsorbée a le temps de se fixer correctement à la surface du film avant d'interagir avec une nouvelle chaîne venant s'adsorber. Si les chaînes qui s'adsorbent sont des chaînes de poly(acide acrylique) (PAA) avec des ions métalliques liés aux chaînes, ces derniers sont libérés lorsque les interactions avec les charges positives de la poly(allylamine) (PAH) sont établies. Dans le cas des multicouches obtenues par pulvérisation alternée, la solution de polyélectrolytes près de l'interface est constamment renouvelée. La concentration en polyélectrolytes des solutions près de l'interface n'est plus limitée par la diffusion. Ainsi les chaînes de PAA qui atteignent le film n'ont pas le temps de s'y ancrer correctement (en réalisant un grand nombre de liaisons électrostatiques) avant qu'une nouvelle chaîne s'adsorbe à son tour à sa proximité. Chaque chaîne de PAA réalise donc moins de liaisons électrostatiques avec la couche de PAH, expulsant donc moins d'ions métalliques. Les charges des polyélectrolytes de la multicouche sont donc plus compensées extrinsèquement et le film contient plus d'ions métalliques. Bien que la structure des multicouches obtenues par pulvérisation alternée soit proche de celle des multicouches obtenues par trempage, la conformation des chaînes et la compensation des charges dans le film sont très différentes dans les deux cas. Ces multicouches PAH/PAA avec des ions métalliques ont été utilisées pour complexer des ligands qui sont des bases faibles. Ce procédé est la base d'une application pour filtrer des composés toxiques. Les auteurs ont montré en particulier que les films contenant du Cu^{2+} pouvait filtrer les vapeurs d'ammoniaque, ceux contenant du Fe^{2+} capturent les ions cyanures du cyanure d'hydrogène quand l'air est saturé d'humidité. Quant aux films contenant des ions Ag^+ (réduits en nanoparticule $\text{Ag}(0)$ par traitement réducteur au dihydrogène), ils filtrent les molécules de chloroéthyl-éthyle-sulfure qui est un composé du gaz moutarde. Ces filtres sont stables dans le temps et peuvent être régénérés. Ce concept de filtre à composés toxiques pourrait être étendu et efficace contre le benzène, le monoxyde de carbone et à d'autres composés tels que les gaz innervants organophosphorés (Krogman *et al.* 2008a).

Le même groupe a également développé un revêtement multicouche photocatalytiquement actif pour la dégradation d'agents toxiques (Krogman *et al.* 2008b). Ces revêtements, destinés à recouvrir des combinaisons de protection, sont réalisés par

pulvérisation alternée d'une solution de nanoparticules de dioxyde de titane et d'une solution de poly(chlorure de diallyldiméthyle ammonium). Les revêtements sont mécaniquement stables. Sous exposition UV, les nanoparticules de dioxyde de titane décomposent, par dégradation photocatalytique radicalaire, les molécules organiques toxiques telles que celles contenues dans les agents innervants. De plus, la nature (complexe ionique) des multicouches permet un transport de la vapeur d'eau plus important au sein du matériau, conférant un meilleur confort à l'utilisateur de la combinaison protectrice, comparés aux matériaux (caoutchouc) actuellement utilisés pour ce type d'application.

En 2009, l'équipe de Hammond a également élaboré un tissu photocatalytiquement actif grâce au TiO_2 . Réalisé à l'aide de fibres de nylon obtenues par électrospinning, ce tissu a été fonctionnalisé par pulvérisation alternée de nanoparticules de TiO_2 et de poly(chlorure de diméthyldiallylammonium) (PDADMAC) pour la fonctionnalisation catalytique. Une dernière étape de pulvérisation de poly(amidoamine) (PAMAM) et de PAA a été réalisée pour créer une matrice polymérique protectrice (voir figure 19) (Krogman et al. 2009).

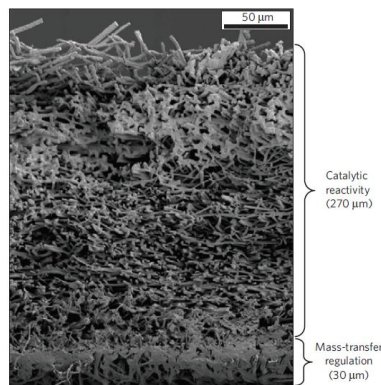


Figure 19: Micrographie d'une section du tissu de fibres de nylon actives photocatalytiquement réalisées par électrospinning et pulvérisation alternée (Krogman et al. 2009).

Pour améliorer l'activité photocatalytique des nanoparticules, Grandcolas *et al.* ont développé des nanotubes de titanate (TiNT) imprégnés avec WO_3 (Grandcolas et al. 2009). L'absorbance de ces nanotubes WO_3/TiNT s'étend davantage dans le domaine visible que celle des TiNT seuls, sans WO_3 . Ces nanotubes ont été incorporés dans des multicouches de poly(éthylèneimine)/TiNT (PEI/TiNT) construites par pulvérisation alternée des solutions sur des textiles. L'utilisation de la pulvérisation alternée a permis l'obtention de revêtements homogènes sur les fibres textiles, ce qui n'est pas réalisable par trempage. Comme pour le

groupe de Hammond (Krogman et al. 2008b), la multicouche montre alors une bonne tenue mécanique à la friction sur le textile fonctionnalisé. Le textile fonctionnalisé a été testé avec de l'ypérite (gaz moutarde) et du M-diméthylméthylphosphonate (DMMP), un composé proche de l'ypérite. Les agents toxiques se déposent sous forme de gouttelettes sur le textile. Le substrat est alors éclairé pendant différentes durées et le matériel restant sur le textile est analysé. Les textiles fonctionnalisés ont montré des propriétés d'auto-décontamination avec une disparition complète du DMMP après sept minutes pour un temps d'exposition de 20 minutes. Cette propriété résulte à la fois de l'évaporation du DMMP et de la dégradation photocatalytique liée à la présence des nanotubes de TiNT. La décontamination est plus rapide pour les textiles recouverts par 10 bicouches par rapport à ceux recouverts par 5 bicouches. Cela montre qu'avec au moins 10 bicouches PEI/TiNT tous les nanotubes TiNT participent à l'activité photocatalytique. Après 2 heures d'éclairement des textiles fonctionnalisés imprégnés de DMMP, des mesures XPS ont montré la présence de phosphate comme stade ultime de l'oxydation de l'atome de phosphore par la photocatalyse par blocage du site actif. Le textile fonctionnalisé peut être régénéré totalement par lavage dans une solution à pH 12. Cela démontre également la bonne tenue mécanique de la multicouche PEI/TiNT. Il est à noter qu'aucune photodégradation de la PEI n'a été observée.

Il existe encore bien d'autres études sur des applications potentielles utilisant le procédé de pulvérisation simultanée pour former des revêtements « antisalissure » (antifouling) ou anti-accrochement d'organismes vivants (sur les coques des bateaux par exemple). Dans ce cas, c'est la morphologie et la rugosité du film qui sont importantes. En effet, il faut un minimum de points de contact entre les micro-organismes et la surface pour minimiser l'interaction. L'équipe du professeur Grunze (Cao et al. 2010) a proposé une architecture multicouche à base de poly(éthylène imine)/poly(acide acrylique) (solution de PEI à pH allant de 5 à 9 et solution de PAA à pH 2,9). Le changement de pH permet la microstructuration du film. A la fin du procédé, le film est chauffé sous vide à 160°C pendant 6 heures pour le réticuler et permettre ainsi une meilleure tenue mécanique. Pour de futures applications industrielles, la pulvérisation alternée sera utilisée.

Le procédé de pulvérisation alternée est également utilisé pour réaliser des revêtements pour lutter contre la corrosion. L'équipe de Shchukin et Möhwald ont

développé des systèmes anticorrosion actifs basés sur les multicouches de polyélectrolytes. Les processus de corrosion sont généralement empêchés par le revêtement des surfaces métalliques avec un film protecteur contenant des inhibiteurs de corrosion. Ces inhibiteurs sont contenus dans les nanopores de la couche protectrice et libérés lors de la dégradation par la corrosion. Cependant, l'utilisation des pièces recouvertes par ce type de protection conduit également à la rupture des nanopores par frottements. Il s'avère également que le pH varie localement (vers des pH acides ou basiques) lors de la corrosion. Il est donc préférable de développer des revêtements actifs qui conservent l'inhibiteur de corrosion au sein du film lors d'exposition à des pH neutre et le libère uniquement lors de la corrosion lorsque le pH local est acide ou basique. C'est cette stratégie que l'équipe de Shchukin et Möhwald a choisie (Andreeva et al. 2008; Grigoriev et al. 2009; Lamaka et al. 2009).

En 2009, Merrill et Sun ont combiné deux procédés, celui de la centrifugation (*spin-coating*) et celui de la pulvérisation alternée (*spray-assisted LbL*) pour obtenir un procédé hybride (*spin-spray layer-by-layer : SSLbL*). Dans ce procédé le substrat est sous rotation continue (à 3000 rpm) et les solutions sont pulvérisées sur ce dernier pendant une durée précise. Après un temps court d'attente une solution de rinçage (généralement de l'eau) est pulvérisée. Le substrat sèche ensuite sous rotation et le processus est répété avec la seconde solution de polyélectrolyte. Le rendement de cette technique est de 50 % en comparaison de 1 % obtenu par Schlenoff *et al.* (Schlenoff et al. 2000) lors de la première pulvérisation alternée. La méthode hybride repose sur le fait que le liquide pulvérisé sur le substrat s'étend radialement et atteint une épaisseur critique où l'amincissement n'est plus dû à la rotation du substrat mais à l'évaporation du solvant. Le but du procédé SSLbL est d'atteindre plus rapidement cette épaisseur critique.

I.4.3 Construction de films par pulvérisation simultanée

En pulvérisation alternée, l'étape de rinçage entre les couches ne s'avère pas nécessaire à cause du drainage de l'excès de solution (Izquierdo et al. 2005): la rugosité ainsi que l'épaisseur subissent alors une légère augmentation comparé à celles d'un film obtenu par pulvérisation alternée avec étape de rinçage. De plus, Schuetz *et al.* ont montré que des multicouches construites à partir de CPE pulvérisés en alternance avec un polyélectrolyte sont réalisables (Schuetz and Caruso 2002). La pulvérisation simultanée de polycations et de

polyanions doit former des complexes de polyélectrolytes qui constituent une couche de CPE assemblés les uns aux autres. Le premier couple qui fut étudié par pulvérisation simultanée était le système PAH/PGA. Cette étude a montré que le système PAH/PGA, qui possède une croissance exponentielle en construction alternée, présentait une croissance linéaire en fonction du temps de pulvérisation simultanée (Porcel et al. 2005). Ce n'est cependant qu'en 2009 que les équipes de Schaaf et de Decher ont repris ces études de formation de films par pulvérisation simultanée. Le sujet de cette thèse traite de la construction de films organiques par pulvérisation simultanée de composés cationiques et anioniques qui interagissent pour former des films minces. Ces films seront comparés à ceux obtenus par pulvérisation alternée.

Le chapitre suivant expose les matériels et méthodes utilisés durant la thèse.

I.5 Références bibliographiques

- Advincula, R., Aust, E., Meyer, W. et Knoll, W. (1996). "In Situ Investigations of Polymer Self-Assembly Solution Adsorption by Surface Plasmon Spectroscopy." *Langmuir* **12**: 3536–3540.
- Alkhimov, A. P., Kosarev, V. F., Papyrin, A. N. et (1990b). "A Method of Cold Gas-Dynamic Deposition." *Sov. Phys. Dokl.* **35**: 1047–1049.
- Alkimov, A. P., Kosarev, V. F., Nesterovich, N. I. et Papyrin, A. N. (1990). Method of Applying Coatings. **Russian Patent No. 1618778**.
- Andreeva, D. V., Fix, D., Möhwald, H. et Shchukin, D. G. (2008). "Self-Healing Anticorrosion Coatings Based on pH-Sensitive Polyelectrolyte/Inhibitor Sandwichlike Nanostructures." *Advanced Materials* **20**: 2789–2794.
- Antipov, A. A., Sukhorukov, G. B. et Möhwald, H. (2003). "Influence of the Ionic Strength on the Polyelectrolyte Multilayers' Permeability." *Langmuir* **19**: 2444-2448.
- Ariel, G. et Andelman, D. (2003). "Polyelectrolyte persistence length : Attractive effect of counterion correlations and fluctuations." *Europhysics Letters*, *61*, 67-73 **61**: 67-73.
- Bakeev, K. N., Izumrudov, V. A., Kuchanov, S. I., Zezin, A. B. et Kabanov, V. A. (1992). "Kinetics and Mechanism of Interpolyelectrolyte Exchange and Addition Reactions." *Macromolecules* **25**: 4249-4254.
- Bakos, P. et Rasile, J. (1977). Endicott. **US N° 4009033**.
- Ball, V., Hübsch, E., Schweiss, R., Voegel, J.-C., Schaaf, P. et Knoll, W. (2005). "Interactions between Multivalent Ions and Exponentially Growing Multilayers: Dissolution and Exchange Processes." *Langmuir* **21**: 8526-8531.
- Barker, S. L. R., Ross, D., Tarlov, M. J., Gaitan, M. et Locascio, L. E. (2000). "Control of Flow Direction in Microfluidic Devices with Polyelectrolyte Multilayers." *Analytical Chemistry* **72**: 5925-5929.
- Blodgett, K. B. (1934). "Monomolecular films of fatty acids on glass." *Journal of American Chemical Society* **56**: 495.

- Blodgett, K. B. et Langmuir, I. (1937). "Buildup films of barium stearate and their optical properties." *Physical Review* **51**: 964-982.
- Boulmedais, F., Schwinté, P., Gergely, C., Voegel, J.-C. et Schaaf, P. (2002). "Secondary structure of polypeptide multilayer films : An example of locally ordered polyelectrolyte multilayers." *Langmuir* **18**: 4523-4525.
- Bruening, M. et Dotzauer, D. (2009). "Just spray it." *Nature materials* **8**: 449-450.
- Büscher, K., Graf, K., Ahrens, H. et Helm, C. A. (2002). "Influence of Adsorption Conditions on the Structure of Polyelectrolyte Multilayers." *Langmuir* **18**: 3585-3591.
- Burke, N. A. D., Mazumder, M. A. J., Hanna, M. et Stöver, H. D. H. (2007). "Polyelectrolyte Complexation Between Poly(methacrylic acid, sodium salt) and Poly(diallyldimethylammonium chloride) or Poly[2-(methacryloyloxyethyl)trimethylammonium chloride]." *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry* **45**: 4129-4143.
- Cao, G., Hong, H. G. et Mallouk, T. E. (1992). "Layered metal phosphates and phosphonates: from crystals to monolayers." *Accounts of Chemical Research* **25**: 420-427.
- Cao, X., Pettitt, M. E., Wode, F., Pilar Arpa Sancet, M., Fu, J., Ji, J., Callow, M. E., Callow, J. A., Rosenhahn, A. et Grunze, M. (2010). "Interaction of Zoospores of the Green Alga *Ulva* with Bioinspired Micro- and Nanostructured Surfaces Prepared by Polyelectrolyte Layer-by-Layer Self-Assembly." *Advanced functional Materials* **20**: 1984-1993.
- Caruso, F. (2001). "Nanoengineering of Particle Surfaces." *Advanced Materials* **13**: 740.
- Caruso, F., Furlong, D. N., Ariga, K., Ichinose, I. et 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.
- Castelnovo, M. et Joanny, J.-F. (2000). "Formation of Polyelectrolyte Multilayers." *Langmuir* **16**: 7524-7532.
- Chen, M.-C., Liang, H.-F., Chiu, Y.-L., Chang, Y., Wei, H.-J. et Sung, H.-W. (2005). "A novel drug-eluting stent spray-coated with multi-layers of collagen and sirolimus." *Journal of controlled release* **108**: 178-189.

- Choy, K. L. (2003). "Chemical vapour deposition of coatings." *Progress in Materials Science (2003)* –170 **48**: 57–170.
- Cochin, D. et Laschewsky, A. (1999). "Layer-by-layer." *Macromolecular Chemistry and Physics* **200**: 609-615.
- Cooley, J. F. (1902). **U.S. Patent 692,631**.
- Dautzenberg, H., Jaeger, W., Kotz, J., Philipp, B., Seidel, C. et Stscherbina, D. (1994). Polyelectrolytes : formation; characterization and application. München, Hanser and Gardner.
- De Gennes, P. G., Pincus, P., Velasco, R. M. et Brochard, F. (1976). "Remarks on polyelectrolyte conformation." *Le Journal de Physique* **37**: 1461.
- Decher, G. (1997). "Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites." *Science* **277**: 1232-1237.
- Decher, G. et Hong, J. D. (1991). "Build-up of ultrathin multilayer films by self-assembly process : II Consecutive adsorption of ionic and cationic bipolar amphiphiles and polyelectrolytes on charged surfaces." *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **95**: 1430-1434.
- Decher, G. et Schmitt, J. (1992). "Fine-tuning of the film thickness of ultrathin multilayer films composed of consecutively alternating layers of ionic polyelectrolytes." *Progr. Colloid. Polym. Sci.* **89**: 160-164.
- Dierendonck, M., De Koker, S., Cuvelier, C., Grooten, J., Vervaet, C., Remon, J.-P. et De Geest, B. G. (2010). "Facile Two-Step Synthesis of Porous Antigen-Loaded Degradable Polyelectrolyte Microspheres." *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**: 8620 – 8624.
- Dobrynin, A. V., Colby, R. H. et Rubinstein, M. (1995). "Scaling Theory of Polyelectrolyte Solutions." *Macromolecules* **28**: 1859-1871.
- Dubas, S. T. et Schlenoff, J. B. (1999). "Factors Controlling the Growth of Polyelectrolyte Multilayers." *Macromolecules* **32**: 8153-8160.
- Dubas, S. T. et Schlenoff, J. B. (2001). "Polyelectrolyte Multilayers Containing a Weak Polyacid: Construction and Deconstruction." *Macromolecules* **34**: 3736-3740.

- El Haitami, A. E., Martel, D., Ball, V., Nguyen, H. C., Gonthier, E., Labbe, P., Voegel, J.-C., Schaaf, P., Senger, B. et Boulmedais, F. (2009). "Effect of the Supporting Electrolyte Anion on the Thickness of PSS/PAH Multilayer Films and on Their Permeability to an Electroactive Probe." *Langmuir* **25**: 2282-2289.
- Elbert, D. L., Herbert, C. B. et Hubbell, J. A. (1999). "Thin Polymer Layers Formed by Polyelectrolyte Multilayer Techniques on Biological Surfaces." *Langmuir*: 5355-5362.
- Farhat, T. R. et Schlenoff, J. B. (2001). "Ion Transport and Equilibria in Polyelectrolyte Multilayers " *Langmuir* **17**: 1184-1192.
- Felix, O., Zheng, Z., Cousin, F. et Decher, G. (2009). *Compte Rendu de Chimie* **12**: 225–234.
- Fromherz, P. (1980). Assembling of Proteins at Lipid Monolayers, in: Electron Microscopy at Molecular Dimensions. Berlin, Eds. W. Baumeister and W. Vogell.
- Fukao, N., Kyung, K.-H., Fujimoto, K. et Shiratori, S. (2011). "Automatic Spray-LBL Machine Based on in-Situ QCM Monitoring." *Macromolecules* doi.org/10.1021/ma200024w.
- Garza, J. M., Schaaf, P., Muller, S., Ball, V., Stoltz, J.-F., Voegel, J.-C. et Lavallo, P. (2004). "Multicompartment Films Made of Alternate Polyelectrolyte Multilayers of Exponential and Linear Growth." *Langmuir*: 7298-7302.
- Glinel, K., Moussa, A., Jonas, A. M. et Laschewsky, A. (2002). "Influence of Polyelectrolyte Charge Density on the Formation of Multilayers of Strong Polyelectrolytes at Low Ionic Strength." *Langmuir* **18**: 1408-1412.
- Gölander, C. G., Arwin, H., Eriksson, J. C., Lundstrom, I. et Larsson, R. (1982). "Heparin surface film formation through adsorption of colloidal particles studied by ellipsometry and scanning electron microscopy." *Colloids and Surfaces* **5**: 1-16.
- Grandcolas, M., Louvet, A., Keller, N. et Keller, V. (2009). "Layer-by-Layer Deposited Titanate-Based Nanotubes for Solar Photocatalytic Removal of Chemical Warfare Agents from Textiles." *Angewandte Chemie International Edition*. **48**: 161 –164.
- Grigoriev, D. O., Köhler, K., Skorb, E., Shchukin, D. G. et Möhwald, H. (2009). "Polyelectrolyte complexes as a “smart” depot for self-healing anticorrosion coatings." *Soft Matter* **5**: 1426–1432.

- Hammond-Cunningham, P., T., Krogman, C., K. et Zacharia, N., S. (2007). Automated Spray-LbL Technology. **PCT Serial No. US07/019247**.
- Harris (2000). "Layered Polyelectrolyte Films as Selective, Ultrathin Barriers for Anion Transport." *Chemistry of Materials* **12**: 1941-1946.
- He, P., Davis, S. S. et Illum, L. (1999). "Chitosan microspheres prepared by spray drying." *International Journal of Pharmaceutics* **187**: 53-65.
- Hofmeister, F. (1888). *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.* **24**: 247-260.
- Hofmeister, F. (1890). *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.* **27**: 395-413.
- Hoogeveen, N. G., Cohen Stuart, M. A. et Fler, G. J. (1996). "Formation and Stability of Multilayers of Polyelectrolytes." *Langmuir* **12**: 3675-3681.
- Hubbe, M. A., M., M. S. et Lee, S. Y. (2005). "Effects of Charge Ratios and Cationic Polymer Nature on Polyelectrolyte Complex Deposition onto Cellulose." *Industrial Engineering Chemistry Research* **44**: 3068-3074.
- Hübsch, E., Ball, V., Senger, B., Decher, G., Voegel, J.-C. et 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., Labbe, P., Voegel, J.-C., Schaaf, P. et Ball, V. (2005). "Multivalent Ion/Polyelectrolyte Exchange Processes in Exponentially Growing Multilayers." *Langmuir* **21**: 3664-3669.
- Ichinose, I., Senzu, H. et Kunitake, T. (1997). "A Surface Sol-Gel Process of TiO₂ and Other Metal Oxide Films with Molecular Precision." *Chemistry of Materials* **9**: 1296-1298.
- Iler, R. K. (1966). "Multilayers of colloidal particles." *Journal of Colloid and Interface Science.* **21**: 569-594.
- Izquierdo, A., Ono, S. S., Voegel, J.-C., Schaaf, P. et Decher, G. (2005). "Dipping versus Spraying: Exploring the Deposition. Conditions for Speeding Up Layer-by-Layer Assembly." *Langmuir* **21**: 7558-7567.

- Jiang, C., Markutsya, S. et Tsukruk, V. (2004). "Compliant, robust, and truly anisotropic free-standing multilayer films fabricated using spin-assisted layer-by-layer assembly." *Advanced Materials* **16**: 157-161.
- Jourdainne, L., Lecuyer, S., Arntz, Y., Picart, C., Schaaf, P., Senger, B., Voegel, J.-C., Lavallo, P. et Charitat, T. (2008). "Dynamics of Poly(L-lysine) in Hyaluronic Acid/Poly(L-lysine) Multilayer Films Studied by Fluorescence Recovery after Pattern Photobleaching." *Langmuir* **24**: 7842-7847.
- Kabanov, V. A., Ed. (1994a). Macromolecular Complexes in Chemistry and Biology. New York, Springer-Verlag.
- Kabanov, V. A. (1994b). "Physicochemical basis and the prospects of using soluble interpolyelectrolyte complex (review)." *Polymer Science* **36**: 143-156.
- Kalberlah, K. et Mollah, Z. (2005). **German Patent No. DE 10 2004 020 879**.
- Karel, M. et Langer, R. (1988). Controlled Release of Food Additives. Flavor Encapsulation. ACS, ACS Symposium Series. **370**: 177-191.
- Kharlampieva, E., Kozlovskaya, V., Tyutina, J. et Sukhishvili, S. A. (2005). "Hydrogen-Bonded Multilayers of Thermoresponsive Polymers." *Macromolecules* **38**: 10523-10531.
- Kharlampieva, E. et Sukhishvili, S. A. (2003). "Ionization and pH Stability of Multilayers Formed by Self-Assembly of Weak Polyelectrolytes." *Langmuir* **19**: 1235-1243.
- Klein, L. C. (1988). Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes. Park Ridge, NJ, Noyes Publications.
- Köhler, R., Dönch, I., Ott, P., Laschewsky, A., Fery, A. et Krastev, R. (2009). "Neutron Reflectometry Study of Swelling of Polyelectrolyte Multilayers in Water Vapors: Influence of Charge Density of the Polycation." *Langmuir* **25**: 11576-11585.
- Kolasinska, M., Krastev, R., Gutberlet, T. et Warszynski, P. (2009). "Layer-by-Layer Deposition of Polyelectrolytes. Dipping versus Spraying." *Langmuir* **25**: 1224-1232.
- Kotov, N. A. (1999). "Layer-by-layer self-assembly: the contribution of hydrophobic interactions." *Nanostructured Materials* **1**: 789-796.

- Kovacevic, D., Van Der Burgh, S., De Keizer, A. et Cohen Stuart, M. A. (2002). "Kinetics of Formation and Dissolution of Weak Polyelectrolyte Multilayers: Role of Salt and Free Polyions." *Langmuir* **18**: 5607-5612.
- Krasemann, L. et Tieke, B. (2000). "Selective Ion Transport across Self-Assembled Alternating Multilayers of Cationic and Anionic Polyelectrolytes." *Langmuir* **16**: 287-290.
- Krogman, K., C. , Lyon, K., F. et Hammond, P., T. (2008a). "Metal Ion Reactive Thin Films Using Spray Electrostatic LbL Assembly." *Journal of Physical Chemistry B* **112**: 14453–14460.
- Krogman, K., Zacharia, N. S., Grillo, D. M. et Hammond, P. T. (2008b). "Photocatalytic Layer-by-Layer Coatings for Degradation of Acutely Toxic Agents." *Chemistry of Materials* **20**: 1924–1930.
- Krogman, K. C., Lowery, J. L., Zacharia, N. S., Rutledge, G. C. et Hammond, P. T. (2009). "Spraying asymmetry into functional membranes layer-by-layer." *Nature Materials* **8**: 512-518.
- Ladam, G., Schaad, P., Voegel, J.-C., Schaaf, P., Decher, G. et Cuisinier, F. (2000). "In Situ Determination of the Structural Properties of Initially Deposited Polyelectrolyte Multilayers." *Langmuir* **16**: 1249–1255.
- Lamaka, S. V., Shchukin, D. G., Andreeva, D. V., Zheludkevich, M. L., Möhwald, H. et Ferreira, M. G. S. (2009). "Sol-Gel/Polyelectrolyte Active Corrosion Protection System." *Advanced functional Materials* **18**: 3137–3147.
- Laugel, N., Betscha, C., Winterhalter, M., Voegel, J.-C., Schaaf, P. et Ball, V. (2006). "Relationship between the Growth Regime of Polyelectrolyte Multilayers and the Polyanion/Polycation Complexation Enthalpy." *Journal of Physical Chemistry B* **110**: 19443-19449.
- Laugel, N., Hemmerlé, J., Ladhari, N., Arntz, Y., Gonthier, E., Haikel, Y., Voegel, J.-C., Schaaf, P. et Ball, V. (2008). "Composite films of polycations and TiO₂ nanoparticles with photoinduced superhydrophilicity." *Journal of Colloid and Interface Science*. **324**: 127–133.

- Laugel, N., Hemmerlé, N., Porcel, C., Voegel, J.-C., Schaaf, P. et Ball, V. (2007). "Nanocomposite Silica/Polyamine Films Prepared by a Reactive Layer-by-Layer Deposition." *Langmuir* **23**: 3706-3711.
- Lee, S.-S., Hong, J.-D., Kim, C. H., Kim, K., Koo, J. P. et Lee, K.-B. (2001). "Layer-by-Layer Deposited Multilayer Assemblies of Ionene-Type Polyelectrolytes Based on the Spin-Coating Method." *Macromolecules* **3**: 5358-5360.
- Levy, D. J. (1970). Lockheed. **US Patent No. US 3 515 571**.
- Lewis, J. A., Matsuyama, H., Kirby, G., Morissette, S. et Young, J. F. (2000). "Polyelectrolyte Effects on the Rheological Properties of Concentrated Cement Suspensions." *Journal of the American Ceramic Society* **83**: 1905-1913.
- Liu, Y., Zhao, Bergbreiter, D. E. et Crooks, R. M. (1997). "pH-Switchable, Ultrathin Permselective Membranes Prepared from Multilayer Polymer Composites." *Journal of American Chemical Society* **119**: 8720-8721.
- Lu, C., Dönch, I., Nolte, M. et Fery, A. (2006). "Au Nanoparticle-based Multilayer Ultrathin Films with Covalently Linked Nanostructures: Spraying Layer-by-layer Assembly and Mechanical Property Characterization." *Chemistry of Materials* **18**: 6204-6210.
- Lvov, Y., Ariga, K., Onda, M., Ichinose, I. et Kunitake, T. (1999). "A careful examination of the adsorption step in the alternate layer-by-layer assembly of linear polyanion and polycation " *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **146**: 337-346
- Mahan, J. E. (2000). Physical Vapor Deposition of Thin Films. New York, Wiley.
- Manning, G. S. (1978). "The molecular theory of polyelectrolyte solutions with applications to the electrostatic properties of polynucleotides." *Quarterly Reviews of Biophysics* **11**: 179-246
- Meldrum-Mechanical-Services (2004). <http://www.toledomms.com/Metalizing.htm>.
- Mendelsohn, J. D., Barrett, C. J., Chan, V. V., Pal, A. J., Mayes, A. M. et Rubner, M. F. (2000). "Fabrication of Microporous Thin Films from Polyelectrolyte Multilayers." *Langmuir* **16**: 5017-5023.

- Mertz, D., Vogt, C., Hemmerlé, J., Debry, C., Voegel, J.-C., Schaaf, P. et Lavalle, P. (2010). "Tailored design of mechanically sensitive biocatalytic assemblies based on polyelectrolyte multilayers." *Journal of Materials Chemistry*
- Mertz, M., Hemmerlé, J., Mutterer, J., Ollivier, S., Voegel, J.-C., Schaaf, P. et Lavalle, P. (2007). "Mechanically Responding Nanovalves Based on Polyelectrolyte Multilayers." *Nano Letters* **7**: 657-662.
- Mhanna, R., Vörös, J. et Zenobi-Wong, M. (2011). "Layer-by-Layer Films Made from Extracellular Matrix Macromolecules on Silicone Substrates." *Biomacromolecules* **12**: 609–616.
- Michaels, A. S. et Miekka, R. G. (1961). "Polycation-polyanion complexes : preparation and properties of pol-(vinyl-benzyl-trimethylammonium)/ poly-(styrene sulfonate)." *Journal of Physical Chemistry* **65**: 1765-2160.
- Michel, M., Arntz, Y., Fleith, G., Toquant, J., Haikel, Y., Voegel, J.-C., Schaaf, P. et Ball, V. (2006). "Layer-by-Layer Self-Assembled Polyelectrolyte Multilayers with Embedded Liposomes: Immobilized Submicronic Reactors for Mineralization." *Langmuir* **22**: 2358-2364.
- Mjahed, H., Porcel, C., Senger, B., Chassepot, A., Netter, P., Gillet, P., Decher, G., Voegel, J.-C., Schaaf, P., Benkirane-Jessel, N. et Boulmedais, F. (2008). "Micro-stratified architectures based on successive stacking of alginate gel layers and poly(L-lysine)–hyaluronic acid multilayer films aimed at tissue engineering." *Soft Matter* **4**: 1422-1429.
- Monégier, B. "Electrospray." *Technique de l'ingénieur* **PE 3350**.
- Morton, W. J. (1902). **U.S. Patent 0,705,691**.
- Nazaran, P., Bosio, V., Jaeger, W., Anghel, D. F. et Klitzing, R. v. (2007). "Lateral Mobility of Polyelectrolyte Chains in Multilayers." *Journal of Physical Chemistry B* **111**: 8572-8581.
- Netzer, L. et Sagiv, J. (1983). "A new approach to construction of artificial monolayer assemblies." *Journal of the American Chemical Society* **105**: 674-676.
- O'Brian, D., Vogler, J., Landry, J. M. et Jakubowski, G. S. (2001). **US Patent No. US 6 168 825**.

- Papp, R. "Cellules d'électrolyse." *Technique de l'ingénieur J 4* **800**.
- Patil, P. S. (1999). "Versatility of chemical spray pyrolysis technique." *Materials Chemistry and Physics* **59**: 185-198.
- Philipp, B., Dautzenberga, H., Linowa, K.-J., Kötza, J. et Dawydoffa, W. (1989). "Polyelectrolyte complexes — recent developments and open problems " *Progress in Polymer Science* **14**: 91-172.
- Picart, C., Lavallo, P., Hubert, P., Cuisinier, F. J. G., Decher, G., Schaaf, P. et 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., Arntz, Y., Voegel, J.-C., Schaaf, P. et Senger, B. (2005). "Application of Fluorescence Recovery After Photobleaching to Diffusion of a Polyelectrolyte in a Multilayer Film." *Microscopy research and technique* **66**: 43–57.
- Picart, C., Mutterer, J., Richert, L., Luo, Y., Prestwich, G. D., Schaaf, P., Voegel, J.-C. et Lavallo, P. (2002). "Molecular basis for the explanation of the exponential growth of polyelectrolyte multilayers." *PNAS* **99**.
- Porcel, C., Lavallo, P., Ball, V., Decher, G., Senger, B., Voegel, J.-C. et Schaaf, P. (2006). "From Exponential to Linear Growth in Polyelectrolyte Multilayers." *Langmuir* **22**: 4376-4383.
- Porcel, C., Lavallo, P., Decher, G., Senger, B., Voegel, J.-C. et Schaaf, P. (2007). "Influence of the Polyelectrolyte Molecular Weight on Exponentially Growing Multilayer Films in the Linear Regime." *Langmuir* **23**: 1898-1904.
- Porcel, C. H., Izquierdo, A., Ball, V., Decher, G., Voegel, J.-C. et Schaaf, P. (2005). "Ultrathin Coatings and (Poly(glutamic acid)/ Polyallylamine) Films Deposited by Continuous and Simultaneous Spraying." *Langmuir* **21**: 800-802.
- Pruitt, J. D., Winteron, L. C., Kumar, S. R. et Smith, D. A. (2008). Method for applying a coating onto a silicone hydrogel lens Ciba_Vision_corporation. USA. **US 2008/0100796 A1**.

- Ramsden, J. J., Lvov, Y. M. et Decher, G. (1995). "Determination of optical constants of molecular films assembled via alternate polyion adsorption." *Thin Solid Films* **254**: 246-251.
- Richard, J. et Benoît, J.-P. "Encapsulation." *Technique de l'ingénieur J 2* **210**.
- Rodriguez, L. N. J., De Paul, S. M., Barrett, C. J., Reven, L. et Spiess, H. W. (2000). "Fast Magic-Angle Spinning and Double-Quantum ^1H Solid-State NMR Spectroscopy of Polyelectrolyte Multilayers." *Advanced Materials* **12**: 1934–1938.
- Sakurai, A. et Togasaki, J. (2005). O. S. C. L. Advance Company Ltd. **European Patent No. EP 1 557 483**,.
- Salomäki, M., Tervasmaki, P., Areva, S. et Kankare, J. (2004). "The Hofmeister Anion Effect and the Growth of Polyelectrolyte Multilayers." *Langmuir* **20**: 3679-3683.
- Salomäki, M., Vinokurov, I. A. et Kankare, J. (2005). "Effect of Temperature on the Buildup of Polyelectrolyte Multilayers." *Langmuir* **21**: 11232-11240.
- Schlenoff, J. B. et Dubas, S. T. (2001). "Mechanism of Polyelectrolyte Multilayer Growth: Charge Overcompensation and Distribution." *Macromolecules* **34**: 592-598.
- Schlenoff, J. B., Dubas, S. T. et Farhat, T. (2000). "Sprayed Polyelectrolyte Multilayers." *Langmuir* **16**: 9968-9969.
- Schuetz, P. et Caruso, F. (2002). "Multilayer thin films based on polyelectrolyte-complex nanoparticles." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **207**: 33-40.
- Shi, X., Cassagneau, T. et Caruso, F. (2002). "Electrostatic Interactions between Polyelectrolytes and a Titania Precursor: Thin Film and Solution Studies." *Langmuir* **18**: 904-910.
- Shiratori, S. S. et Rubner, M. F. (2000). "pH-Dependent Thickness Behavior of Sequentially Adsorbed Layers of Weak Polyelectrolytes." *Macromolecules* **33**: 4213-4219.
- Siegel, R. A. et Firestone, B. A. (1988). "pH-Dependent Equilibrium Swelling Properties of Hydrophobic Polyelectrolyte Copolymer Gels." *Macromolecules* **21**: 3254-3259.

- Smith, R. N., Reven, L. et Barrett, C. J. (2003). "¹³C Solid-State NMR Study of Polyelectrolyte Multilayers." *Macromolecules* **36**: 1876-1881.
- Steitz, R., Jaeger, W. et von Klitzing, R. (2001). "Influence of Charge Density and Ionic Strength on the Multilayer Formation of Strong Polyelectrolytes." *Langmuir* **17**: 4471-4474.
- Stockton, W. B. et 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.
- Stuart, C., Kim, M. W., Ottewill, R. H., Richards, R. W., Morantz, D. J., Advincula, R. C., Jones, R. A. L., Clark, D. C., Russell, T. P., Hanley, H. J. M., Lennox, R. B., Factor, B. J., Shull, K. R., Ryan, A. J., Halperin, A., Binder, K., Donald, A., Zachmann, H. G., Kramer, E. J., Sano, M. et Lin, M. Y. (1994). "Polymers at Surfaces and Interfaces - Discussion." *Faraday Discussions* **98**: 329-342.
- Sui, Z., Salloum, D. et Schlenoff, J. B. (2003). "Effect of Molecular Weight on the Construction of Polyelectrolyte Multilayers: Stripping versus Sticking." *Langmuir* **19**: 2491-2495.
- Sukhishvili, S. A., Kharlampieva, E. et Izumrudov, V. (2006). "Where Polyelectrolyte Multilayers and Polyelectrolyte Complexes Meet." *Macromolecules* **39**: 8873-8881.
- Szyk, L., Schwinté, P., Voegel, J.-C., Schaaf, P. et Tinland, B. (2002). "Dynamical Behavior of Human Serum Albumin Adsorbed on or Embedded in Polyelectrolyte Multilayers." *Journal of Physical Chemistry B* **106**: 6049-6055.
- Tadmor, R., Hernandez-Zapata, E., Chen, N., Pincus, P. et Israelachvili, J. N. (2002). "Debye Length and Double-Layer Forces in Polyelectrolyte Solutions." *Macromolecules* **35**: 2380-2388.
- Tan, H. L., McMurdo, M. J., Pan, G. et Van Patten, P. G. (2003). "Temperature Dependence of Polyelectrolyte Multilayer Assembly." *Langmuir* **19**: 9311-9314.
- Thunemann, A. F., Muller, M., Dautzenberg, H., Joanny, J. F. O. et Lowen, H. (2004). *Advanced Polymer Science*: 113-171.
- Tsuchida, E. et Abe, K. (1982). Interactions between macromolecules in solution and intermacromolecular complexes. Heidelberg, Springer-Verlag.

- von Klitzing, R. (2006). "Internal structure of polyelectrolyte multilayer assemblies." *Physical Chemistry Chemical Physics* **8**: 5012-5033.
- Wang, L., Wang, Z., Zhang, X. et Shen, J. (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.
- Winterton, L. (2002). Method of modifying surface characteristics. Novartis, Novartis. **US 6 451 871 B1**.
- Winterton, L., Vogt, J., Lally, J. et Stockinger, F. (1999). Novartis. **World Patent WO 9935520**.
- Yoo, D., Shiratori, S. S. et Rubner, M. F. (1998). "Controlling Bilayer Composition and Surface Wettability of Sequentially Adsorbed Multilayers of Weak Polyelectrolytes." *Macromolecules* **31**: 4309-4318.

Chapitre II : Matériels et Méthodes

II.1 Matériel

Le fournisseur principal des produits utilisés est Sigma Aldrich Chimie (St Quentin Falavier, France).

II.1.1 Polymères

Les composés polymériques qui ont été utilisés au cours de ces travaux sont des polyélectrolytes à l'exception du poly(oxyde d'éthylène) (POE) qui est neutre et soluble dans l'eau. Les polyélectrolytes sont des polymères chargés soit positivement (polycations) soit négativement (polyanions). Il existe deux types de polyélectrolytes : les polyélectrolytes forts, dont la charge ne dépend pas du pH comme le poly(styrène sulfonate) (PSS) et les polyélectrolytes faibles dont la charge dépend du pH comme le poly(acide acrylique) (PAA) qui a un pKa de 4,5 (Gebhardt and Furstenau 1983; Fujiwara *et al.* 1997).

Les caractéristiques des polymères utilisés sont répertoriées dans le tableau ci-dessous :

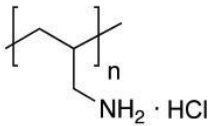
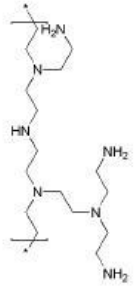
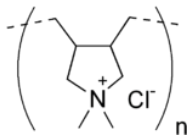
Nom	Fournisseur N° de produit	Formule développée	Masse molaire du monomère $M_{U.M.}$	Masse molaire M_w	pKa
Poly(hydrochlorure d'allylamine) (PAH)	Aldrich Cat: 28,322-3 Lot : 585490- 249		87 g/mol	70000 ou 56000 g/mol	8,6 (Park et al. 2004; Dorris et al. 2008)
Poly(éthylène imine) (PEI)	Sigma P3143- 100ML 127K0110		329 g/mol	100000 g/mol	5,5 (Smedt et al. 2000)
Chlorure de poly(diallyl-diméthyl ammonium) (PDADMAC)	Sigma Aldrich Cat: 409022 Lot: 1007830		162 g/mol	200000 à 350000 g/mol	Polyélectrolyte fort

Tableau 2 : polycations utilisés

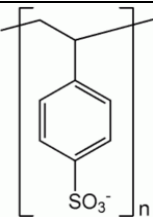
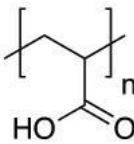
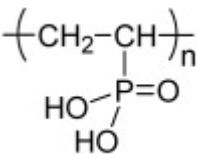
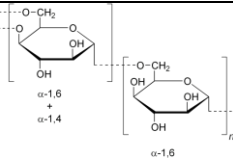
Nom	Fournisseur N° de produit	Formule développée	Masse molaire du monomère $M_{U.M.}$	Masse molaire M_w	pKa
Poly(styrène sulfonate de sodium) (PSS)	Aldrich 243051-5G 12105EJ		205 g/mol	70000 g/mol	Polyélectrolyte fort
Poly(acide acrylique) (PAA)	Aldrich 523925-100ML		72 g/mol	100000 g/mol	4,75 (Gebhardt and Furstenau 1983; Fujiwara <i>et al.</i> 1997)
Poly(vinyl d'acide phosphorique) (PVPA)	Polysciences Cat : 24297 Lot : 592711		108 g/mol	/	Polyélectrolyte fort
Dextran sulfate	Fluka		149 g/mol	500000 g/mol	Polyélectrolyte fort

Tableau 3 : polyanions utilisés

Nom	Fournisseur N° de produit	Formule développée	Masse molaire du monomère $M_{U.M.}$	Masse molaire M_w	pKa
Poly(oxyde d'éthylène) (POE)	Fluka Chemika 81310		14 g/mol	35000 g/mol	Polymère neutre

Tableau 4 : Polymères neutres utilisés

II.1.2 Composés organiques multichargés

De petites molécules organiques multichargées ont été utilisées. Leurs caractéristiques (nom, formule développée, masse molaire et pKa) sont répertoriées dans le tableau ci-dessous :

Nom	Fournisseur et N° de produit	Formule développée	Masse molaire	pKa
Citrate de sodium	Aldrich Cat : 24,752-9 Lot : 30440- 070		210 g/mol	3,14 - 4,77 – 6,39 (CRC- handbook-of- chemistry 1986-1987)
Spermine	Sigma S3256 Lot :1348008		202 g/mol	8,90 - 9,79 - 10,95 - 11,5 (Bachrach and Heimer 1989)
Alpha- cyclodextrine sulfatée (CD-S)	Aldrich 494542-5G 06127TH		1572 g/mol	/

Tableau 5 : Composés organiques utilisés

II.1.3 Solutions de travail

Les solutions de polymères et de composés multichargés ont été préparées avec de l'eau ultra pure délivrée par un système « Milli-Q » (Millipore, Bedford, USA). L'eau Milli-Q possède une résistivité d'au moins $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ et une concentration de composés organiques inférieure ou égale à 10 ppb. Le pH des solutions est ajusté par ajout de solutions de soude diluée (0.1 M) ou d'acide chlorhydrique dilué (0.1 M).

II.2 Préparation des échantillons

II.2.1 Substrats utilisés

Selon la technique de caractérisation choisie, trois types de substrats ont été utilisés pour la construction des films :

- Les mesures d'épaisseur ont été réalisées par ellipsométrie et l'étude des topographies a été effectuée par microscopie à force atomique (AFM). Les films ont été construits sur des substrats de silicium, découpés en rectangle de $1\text{cm} \times 4\text{cm}$ à partir de « wafers » de silicium fournis par Wafernet, Inc. (San José, USA).

- Certains films ont été caractérisés par la technique de mesure et d'imagerie Sarfus (Nanolane, Montfort le Gesnois, France), réalisée à l'aide d'un microscope optique. Cette technique permet de déterminer la topographie ainsi que l'épaisseur des films. Les films ont été construits sur des « surfs » fournis par Nanolane. Ces substrats sont composés de verre de silice dans le cas des surfs « air » ou de silicium dans le cas des surfs à « immersion », sur lesquels sont préalablement déposées des couches organiques et/ou inorganiques. Les indices de réfraction de ces couches sont tels qu'ils permettent un contraste maximum entre la lumière réfléchiée par le dépôt et celle réfléchiée par le substrat nu (voir paragraphe II.3.3 Microscopie Sarfus).

- La composition de certains films a été étudiée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion totale atténuée (FTIR-ATR) (Dalibart and Servant).

Pour permettre ces analyses, les films ont été construits sur un cristal de séléniure de zinc (ZnSe).

II.2.2 Nettoyage et préparation des substrats

Les substrats de silicium nécessitent un traitement de surface afin de les rendre hydrophiles. Nous avons utilisé deux techniques de préparation qui ont démontré la même efficacité :

1/ La première méthode de traitement de surface comprend deux étapes de trempages : les substrats sont immergés pendant une heure minimum dans une solution mélange de méthanol et d'acide chlorhydrique (50:50 en volume) puis pendant une heure minimum dans une solution d'acide sulfurique à 95-97% (Sigma). Les substrats de silicium sont ensuite rincés à l'eau Milli-Q et séchés à l'azote ou à l'air comprimé avant utilisation.

2/ La deuxième méthode de préparation, meilleure du point de vue des conditions de sécurité, consiste à rincer les substrats de silicium à l'éthanol puis à l'eau Milli-Q. Après séchage à l'azote ou à l'air comprimé, les substrats sont placés dans un réacteur à plasma conçu pour nettoyer les surfaces (Harrick Plasma-cleaner, Ithaca, New York, USA). Après l'établissement du vide primaire, les substrats sont exposés pendant trois minutes à un plasma (air résiduel contenu dans le réacteur) réalisé à l'aide d'ondes radiofréquences de puissance moyenne.

Dans le cas des surfs Sarfus, aucune préparation préalable n'est nécessaire. Il suffit d'enlever le film protégeant la surface du surf.

Dans le cas du cristal de ZnSe, un nettoyage à l'acétone, puis à l'eau Milli-Q et enfin à l'éthanol permet de bien nettoyer la surface en la frottant avec un papier optique. Ce substrat est réutilisé après nettoyage avec une solution à 2% d'Hellmanex (Hellma, Müllheim, Allemagne) puis rinçage à l'eau Milli-Q.

II.2.3 Procédés de construction des films : *pulvérisation alternée ou simultanée*

Les films ont été obtenus par pulvérisation alternée ou simultanée. Les systèmes utilisés pour la pulvérisation sont des aéroglyphes double action Paasche VL (Paasche) (voir

figure 20). Dans un premier temps, la pulvérisation était réalisée manuellement avec un mouvement haut/bas et gauche/droite permettant d'obtenir un film homogène. Par la suite, nous avons développé un robot (hardware et software, voir paragraphe II.2.4 Pulvérisation automatique), permettant une pulvérisation très reproductible (voir figure 21).



Figure 20: Aérographe PAASCHE VL et bouteille de pulvérisation Air boy

Toutes les expériences de pulvérisation (alternée ou simultanée) de deux composés ont été réalisées avec une pression de gaz (air ou diazote) à l'entrée de l'aérographe de 2 bars. Le débit des solutions des composés chargés positivement était alors de 13 ± 2 mL/min et celui des composés chargés négativement de 19 ± 2 mL/min (nous avons toujours utilisé les mêmes aérographes pour les polyanions et les polycations). Dans le cas de la pulvérisation « automatique » pour l'étude en infrarouge des films obtenus par pulvérisation simultanée de trois polyélectrolytes (PAH/PSS/PAA), la pression était de 2 bars avec un débit d'environ 13,4 mL/min pour la buse dédiée au polycation PAH, de 16,9 mL/min pour la buse dédiée au polyanion PAA et de 13,6 mL/min pour la buse dédiée au polyanion PSS.



Figure 21: Montages permettant la pulvérisation dite « manuelle » à gauche et « automatique » à droite.

Les films ont été réalisés soit en pulvérisation alternée (voir paragraphe 1.4.2 Construction de multicouches par pulvérisation alternée de polycations et de polyanions) soit en pulvérisation simultanée (appelé aussi procédé SSCIS : Simultaneous Spray Coating of Interacting Species voir paragraphe 1.4.3 Construction de films par pulvérisation simultanée) suivant un enchaînement de séquences identiques présenté ci-dessous :

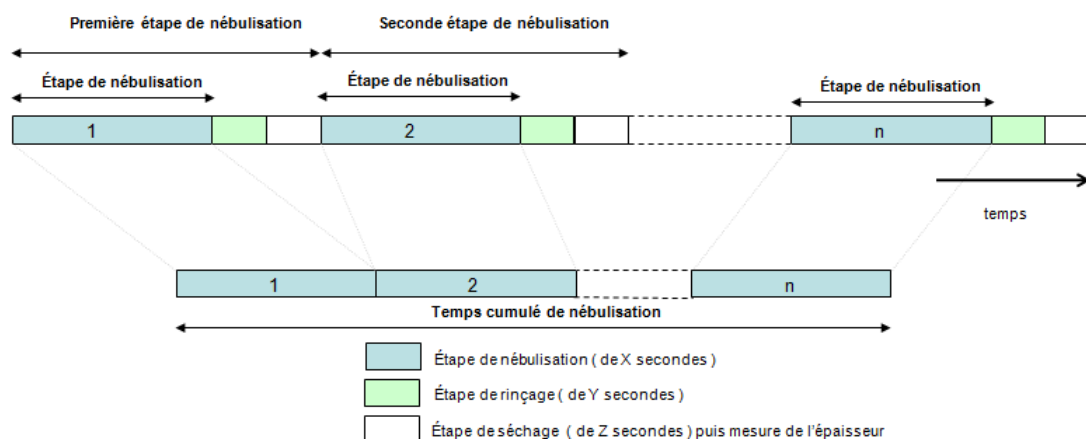


Figure 22: Illustration montrant la succession de séquences utilisées pour la construction des films en pulvérisation simultanée ou alternée. Dans le cas de la pulvérisation alternée, le polycation est pulvérisé lors des étapes impaires et le polyanion lors des étapes paires. En général, $X = 5$, $Y = 5$, $Z = 5$.

Le rinçage est réalisé à l'eau Milli-Q (pH 5,9), pulvérisée avec un "Air Boy" (ref: 2430, voir la figure 20), de Roth, dans le cas de la pulvérisation manuelle et avec un aérographe Paasche dans le cas du procédé automatisé. Les films sont ensuite séchés sous flux de diazote ou d'air comprimé (environ 2 bars).

II.2.4 Pulvérisation automatique

Nous avons développé au sein de l'équipe et en forte collaboration avec J. Hemmerlé de l'unité INSERM UMR 977, un pulvérisateur automatique pour améliorer la reproductibilité, minimiser l'exposition de l'expérimentateur aux aérosols chimiques et permettre un travail plus efficace.



Figure 23: Montage permettant la pulvérisation « automatique ».

La partie « matériel » (mais aussi « logiciel ») devait être facilement réalisable mais aussi permettre le maximum de possibilités de pulvérisation, à savoir :

- pulvériser de manière alternée ou simultanée,
- pulvériser avec 2 ou 3 composés différents,
- permettre de paramétrer à volonté le temps de pulvérisation, de lavage et de séchage,
- améliorer la reproductibilité et l'homogénéité des films,
- maximiser la sécurité (risque d'électrocution à cause des branchements électriques en milieu humide).

Le pulvérisateur automatique comporte cinq aéroglyphes : trois aéroglyphes permettent de pulvériser 3 composés différents, 1 aéroglyphe permet le rinçage à l'eau Milli-Q et un dernier aéroglyphe permet le séchage à l'air ou au diazote comprimé. Un boîtier électronique (automate programmable), alimenté en 24 volts, permet le contrôle des cinq électrovannes alimentées elles aussi en 24 volts. Ces électrovannes (une pour chaque aéroglyphe) contrôlent l'alimentation en gaz activant la pulvérisation (fonctionnement en tout ou rien). Deux moteurs alimentés en 12 volts, contrôlés aussi par le boîtier électronique programmable, impriment un mouvement de translation haut/bas et de rotation du substrat

(les deux mouvements sont asynchrones) pour améliorer l'homogénéité des dépôts. Le logiciel a été programmé de manière modulaire :

- un module permet le choix du type de pulvérisation.
- un module contrôle la pulvérisation simultanée.
- un module contrôle la pulvérisation alternée.

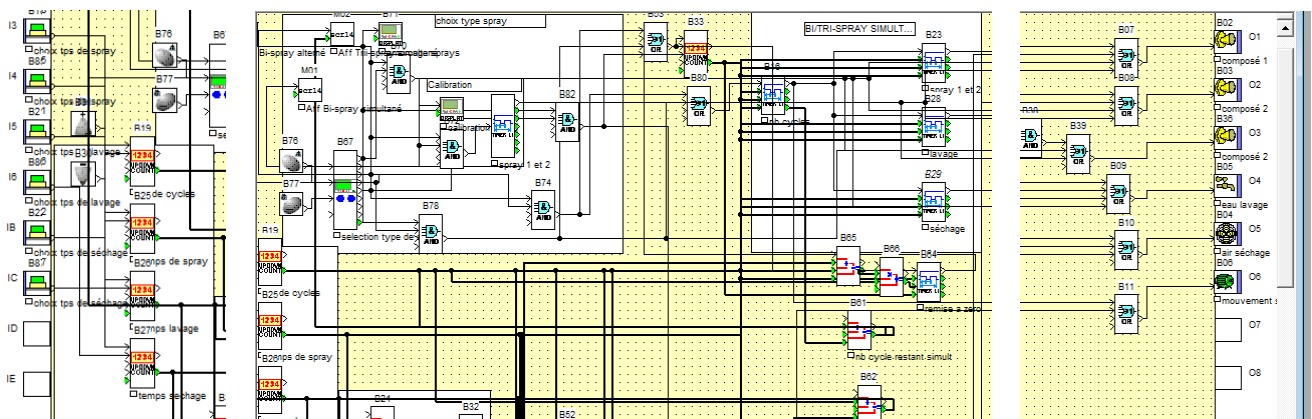


Figure 24 : Schéma de fonctionnement du logiciel montrant les différents modules (de gauche à droite : entrées et sélecteurs pour les temps de pulvérisation, lavage etc. ; module pour le choix de type de pulvérisation; sorties).

II.3 Méthodes de caractérisation et d'analyse

II.3.1 Ellipsométrie

L'ellipsométrie (Bernoux et al.), technique optique spéculaire, permet la détermination rapide de l'épaisseur d'un film mince (généralement entre 0 et 200 nm) sur une surface. Des problèmes liés à la mesure peuvent être rencontrés en particulier lorsque le film a une porosité ou une rugosité de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière d'analyse. Dans ce cas, le film diffuse trop de lumière. De même, lorsque le film est composé d'îlots ou de gouttelettes et ne couvre pas totalement la surface, l'ellipsomètre fournira une valeur d'épaisseur correspondant à un film virtuel couvrant entièrement la surface (voir la figure 25). Il faut donc prendre avec précaution les valeurs fournies par l'instrument au début de la construction des films.



Figure 25 : Illustration de la difficulté soulevée par la mesure de l'épaisseur d'un film inhomogène en ellipsométrie.

Le principe de l'ellipsomètre utilisé est le suivant (voir figure 26) : une onde électromagnétique est émise par un laser et polarisée rectilignement grâce à un polariseur. Cette onde passe ensuite par une lame quart d'onde $\lambda/4$ qui transforme la lumière rectilignement polarisée en onde elliptique. Après réflexion sur la surface de l'échantillon, cette onde passe par un analyseur puis arrive sur le détecteur. Lors de la réflexion de la lumière sur le substrat, il s'introduit un déphasage entre la composante parallèle au plan d'incidence et la composante perpendiculaire. Ce déphasage change les paramètres de polarisation elliptique. Dans l'instrument utilisé, les positions du polariseur et de l'analyseur sont recherchées de manière à annuler le signal sur le détecteur. Ces deux positions angulaires sont directement reliées aux variables Δ et Ψ qui sont définies comme suit :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi)e^{i\Delta} \quad (1)$$

où r_s et r_p représentent les coefficients de réflectivité en amplitude des ondes polarisées respectivement dans le plan d'incidence et perpendiculairement au plan d'incidence.

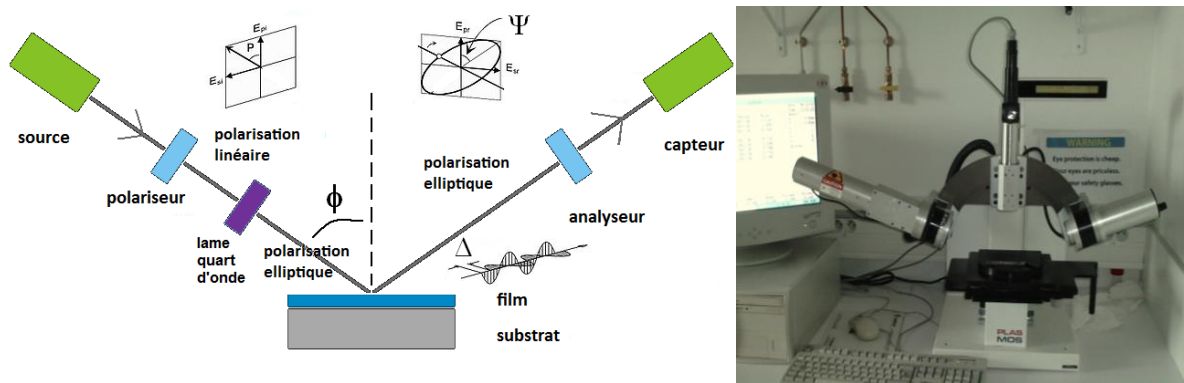


Figure 26: Illustration dans le plan d'incidence et photographie de l'ellipsomètre.

Ψ et Δ sont ensuite convertis en indice de réfraction et épaisseur du film déposé sur le substrat à l'aide d'un modèle de monocouche homogène et uniforme.

L'ellipsomètre, mesurant un rapport, ne nécessite pas de calibration sur un échantillon de référence ou un faisceau de référence.

Les mesures ellipsométriques ont été réalisées avec un ellipsomètre PLASMOS SD 2300 à longueur d'onde unique (632,8 nm) et angle d'incidence constant de 70°. L'indice de réfraction du dépôt a été fixé à $n = 1,465$, indice moyen d'un film multicouche de poly(allyamine)/poly(styrène sulfonate) (PAH/PSS) mesuré par spectroscopie par guide d'onde (OWLS) lors de précédentes études. Pour chaque valeur d'épaisseur, dix mesures ont été réalisées au hasard sur le film d'une surface totale de quelques cm^2 . Afin de s'assurer que ce choix d'indice de réfraction est valide, l'épaisseur de différents films a été vérifiée à l'aide de la microscopie à force atomique (AFM) en réalisant des rayures dans les films jusqu'au substrat et en déterminant le profil des rayures (voir figure 27). On observe une correspondance correcte des mesures d'épaisseur des films réalisées à l'AFM et à l'ellipsomètre, ce qui valide le choix d'indice de réfraction.

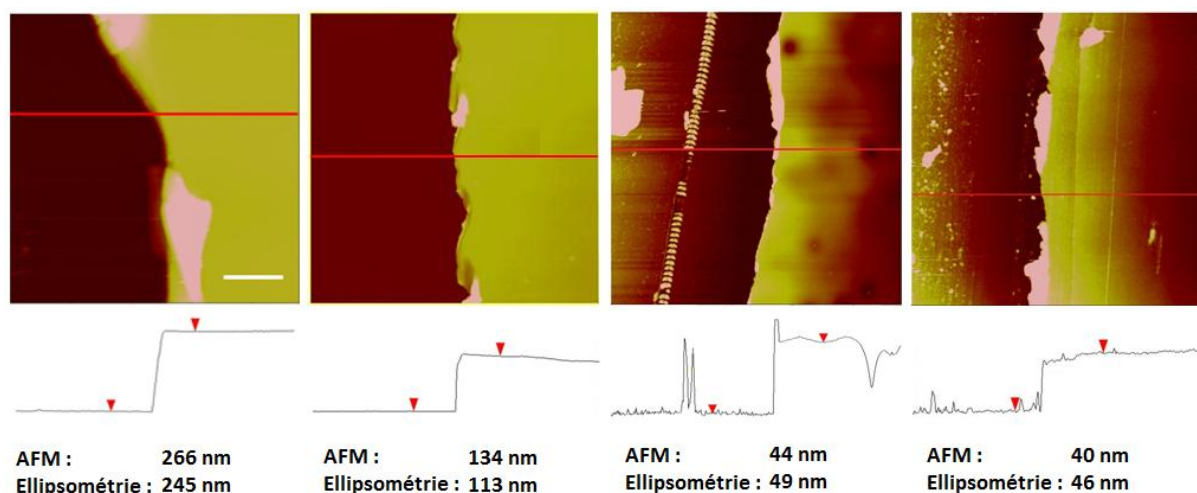


Figure 27 : Mesures d'épaisseur réalisées à l'AFM pour différents films construits par pulvérisation simultanée. De gauche à droite : PDADMAC/PAA, POE/PAA, PAH/citrate et spermine/PAA. Les valeurs obtenues par ellipsométrie sont indiquées pour comparaison.

II.3.2 Microscopie à force atomique

Cette technique, développée par Binnig, Quate and Gerber (Rivoal and Frétiigny ; Binnig and Quate 1986) sur le modèle du microscope à effet tunnel au début des années 1980, permet d'imager une surface non conductrice à l'échelle du nanomètre.

La microscopie AFM est une technique de microscopie en champ proche. La topographie de la surface est suivie, ligne par ligne, par une pointe extrêmement fine (rayon de courbure de 20 à 40 nm pour une pointe de contact), en nitrure de silicium (Si_3N_4). Cette pointe se situe à l'extrémité d'un levier de constante de raideur connue formant un microlevier qui balaye la surface. Les mouvements mécaniques du microlevier sont convertis en signal électrique (voir figure 28). En effet, les mouvements du microlevier sont détectés par un faisceau laser réfléchi sur sa surface et reçu sur une diode à quadrants qui fournit une tension électrique proportionnelle à la déviation du faisceau donc au changement de hauteur du microlevier. Un contrôleur électronique permet le contrôle du support piézoélectrique porteur de l'échantillon à imager permettant ses mouvements (x , y , z) par rapport à la pointe. La résolution latérale (plan (x,y)) de la technique est de l'ordre de la dizaine de nanomètres et la résolution normale (en z) est de l'ordre de 0,1 nanomètre. La déflexion verticale du microlevier est reliée à la force (F) exercée sur la pointe par la loi de Hooke (équation 2):

$$F = k_c d \quad (2)$$

avec k_c la constante de raideur du microlevier et d sa déflexion.

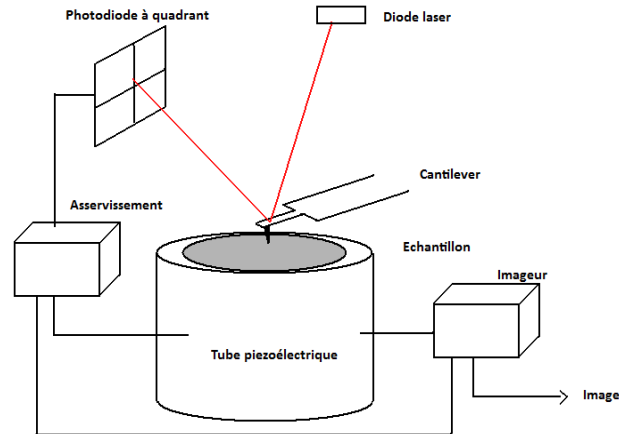


Figure 28: Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM).

Il existe deux modes d'imagerie AFM qui peuvent être réalisés aussi bien sur un échantillon à sec qu'en milieu liquide :

- le mode contact, où la pointe suit l'échantillon en étant toujours en contact avec lui (voir la figure 29).
- le mode tapping, où la pointe oscille à sa fréquence de résonance et vient à proximité de la surface de l'échantillon où les forces de van der Waals sont perceptibles et modifient la fréquence d'oscillation du microlevier. La fréquence d'oscillation du levier est maintenue fixe. On déplace alors le microlevier au-dessus de la surface : la boucle de régulation asservie l'amplitude de l'oscillation. Cela permet d'imager la surface sans la toucher. Ce dernier mode est particulièrement indiqué pour les échantillons fragiles et lorsqu'une grande résolution est recherchée car les pointes spécifiques au mode « tapping » ont un rayon de courbure plus petit (inférieur à 10 nm comparé à 20-40 nm pour les pointes de contact) que celles dédiées au mode contact.

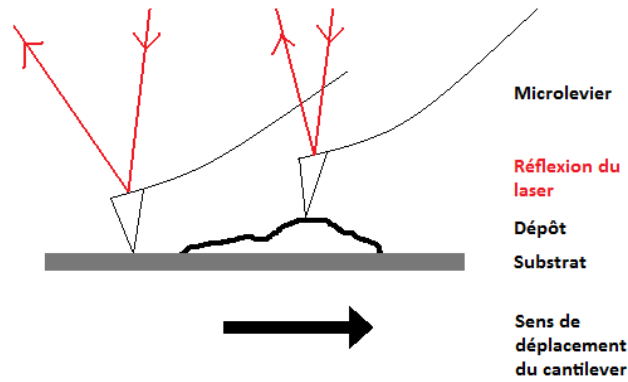


Figure 29 : Illustration de la microscopie à force atomique en mode contact.

Afin de mesurer par AFM l'épaisseur d'un film déposé, on effectue une rayure du film. Cette rayure, jusqu'au substrat, est réalisée à l'aide d'un cône en plastique pour pipetteman. En imageant la zone rayée, le profil de la rayure peut être enregistré et l'épaisseur peut ainsi être déterminée (voir figure 30).

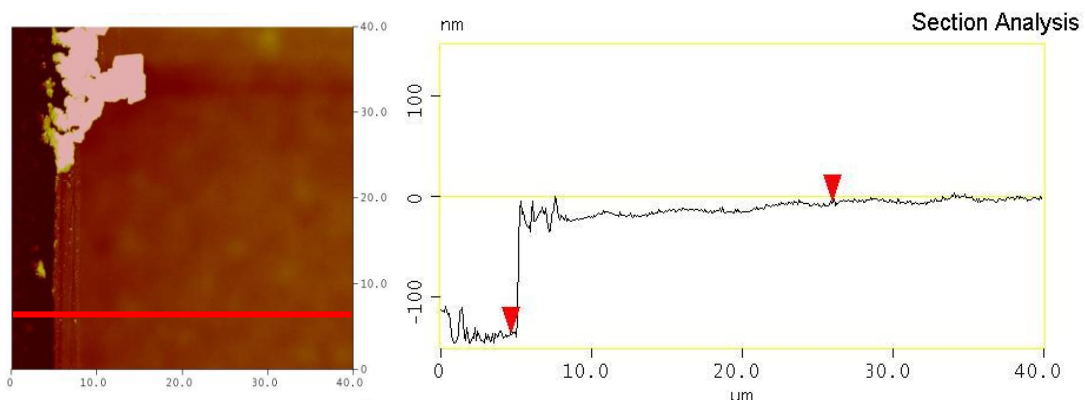


Figure 30: Cliché AFM et section montrant la zone rayée permettant la mesure de l'épaisseur du film (différence de hauteur entre les deux flèches rouges).

Au cours de ce travail, nous avons utilisé un microscope Veeco Multimode Nanoscope IIIA de Digital Instrument (Santa Barbara, USA). Toutes les images de topographie de surface ont été réalisées (sauf mention contraire) en mode contact avec des microleviers en nitrure de silicium de constante de raideur $k_c = 0,6 \text{ N/m}$.

II.3.3 Microscopie Sarfus

La microscopie Sarfus est une méthode de mesure et de visualisation optique récente basée sur la SEEC (Surface Enhanced Ellipsometric Contrast) (Ausserré and Valignat 2007),

développée dans les années 2000 par Ausserré et Valignat. Cette méthode rapide, qui repose sur l'association d'un substrat spécial permettant l'augmentation du contraste et d'un microscope optique avec polariseur et analyseur croisés, permet de visualiser et de mesurer des épaisseurs de l'ordre du nanomètre (de 1 à 80 nm) ainsi que de suivre des phénomènes dynamiques courts et très évolutifs de l'ordre de la seconde (contrairement à la microscopie à force atomique qui nécessite plusieurs minutes pour un seul cliché).

Le principe repose sur la maximisation du contraste entre le fond de l'image (substrat) et le dépôt à visualiser (Ausserré and Valignat 2006; Ausserré and Valignat 2007). Le contraste est défini par la relation **(3)**

$$C = \frac{I_1 - I_0}{I_1 + I_0} \quad \mathbf{(3)}$$

Avec :

- I_0 intensité lumineuse réfléchie par le substrat sans dépôt.
- I_1 intensité lumineuse réfléchie par le dépôt sur le substrat.

Pour maximiser ce contraste, il existe deux stratégies : minimiser I_0 ou maximiser I_1 . La stratégie la plus simple est de minimiser I_0 . Pour ce faire, un substrat a été développé sur lequel est déposée une succession de couches minces d'indice approprié. L'ensemble « substrat + couches minces » est appelé « surf ». Le profil d'indice est tel que, sur un large domaine angulaire, la lumière se réfléchit sans changement de polarisation. En utilisant une lumière incidente polarisée rectilignement et en travaillant avec un analyseur croisé pour la lumière réfléchie, I_0 sera égale à zéro. Après dépôt d'un film sur le « surf », la condition optique de non changement de polarisation de la lumière n'est plus vérifiée et I_1 sera donc non nulle. Le contraste C est ainsi rendu maximal (égal à 1) (voir figure 31).

La technique permet une visualisation directe des films déposés sur le « surf » ainsi qu'une détermination de l'épaisseur de ces films après calibration. Le domaine d'épaisseur accessible est compris entre 0 et 80 nm pour des films mesurés à sec. Des « surfs » ont également été développés pour travailler en milieu liquide (« surf immersion »).

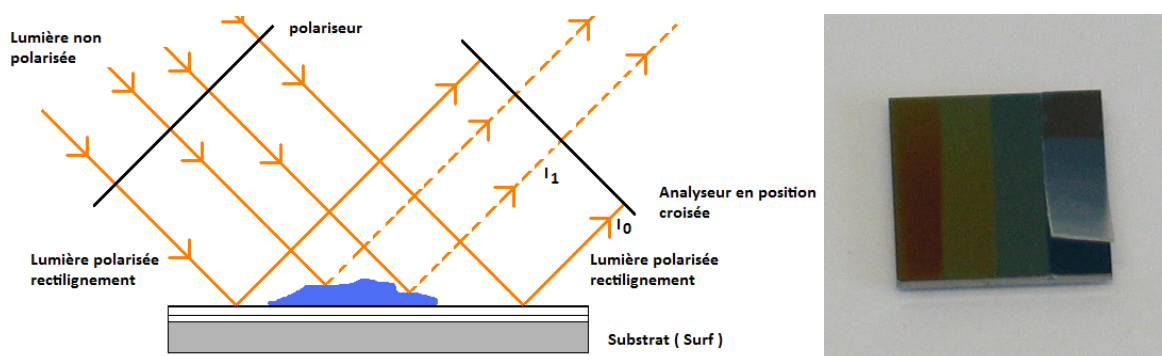


Figure 31: Principe de la microscopie Sarfus et photographie d'un surf immersion (1 cm²) avec une partie du film protecteur et trois dépôts successifs.

II.3.4 Spectroscopie infrarouge en mode réflexion totale atténuée (FTIR-ATR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (Dalibart and Servant) à réflexion totale atténuée (FTIR-ATR) est une technique de spectroscopie infrarouge permettant d'analyser la composition de films minces ou celle de solides homogènes. Cette technique nous a permis d'évaluer les proportions relatives des différents polyélectrolytes dans le chapitre V, dédié à la pulvérisation simultanée de trois polyélectrolytes.

La spectroscopie infrarouge est basée sur le fait que les molécules présentent des fréquences spécifiques de vibration dans le domaine infrarouge en correspondance avec des niveaux d'énergie discrets. En mode ATR, lorsqu'il y a absorption des ondes évanescentes, le coefficient de réflectivité de l'onde diminue. On peut ainsi déterminer le spectre d'absorption en mesurant l'énergie absorbée pour des longueurs d'onde spécifiques, signature de fonctions chimiques ou de composés au sein de l'échantillon. La mesure de l'absorption d'énergie est faite soit pour chaque longueur d'onde avec un faisceau infrarouge monochromatique, avec une modification de la longueur d'onde dans le temps, soit en utilisant un spectromètre à transformée de Fourier, permettant la mesure d'absorption d'énergie pour toutes les longueurs d'onde d'un certain intervalle simultanément. La dernière solution permet un gain de temps non négligeable (et est celle utilisée pour nos travaux). La technique de réflexion totale atténuée (ATR) permet l'analyse directe d'un échantillon solide (poudre, substrat, film) ou liquide. Elle est non destructive et ne nécessite aucune préparation de l'échantillon. L'échantillon est plaqué contre un cristal à haut indice de réfraction (ou directement construit sur un cristal de ZnSe dans le cas des films qui nous intéressent). La lumière infrarouge subit une réflexion totale au sein du cristal

à haut indice de réfraction (cas de l'ATR avec un diamant) ou de multiples réflexions totales (ATR avec cristal de ZnSe trapézoïdal). L'échantillon (d'indice de réfraction inférieur à celui du cristal), en contact avec le cristal, est sondé par une onde évanescente aux points de réflexion totale (voir figure 32). La longueur de pénétration de l'onde est de l'ordre d'une demi longueur d'onde soit entre 0,5 et 2 micromètres et dépend de l'angle d'incidence sur le cristal, de la longueur d'onde, de l'indice de réfraction du cristal et du rapport des indices de réfraction de l'échantillon et du cristal. Une interprétation fiable des résultats nécessite que l'épaisseur du film soit petite devant la longueur de pénétration des ondes évanescentes.

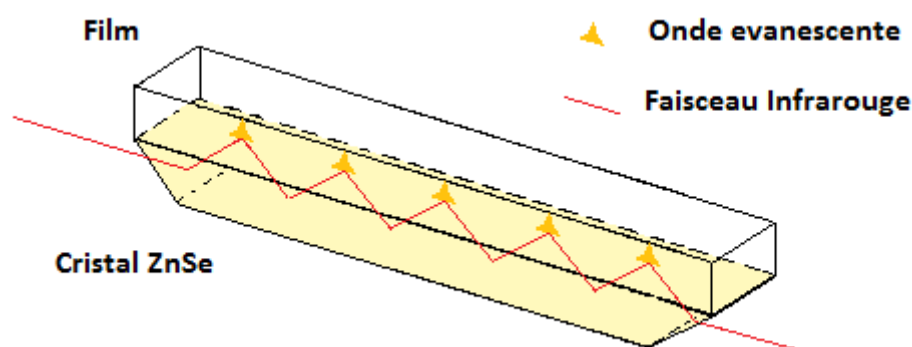


Figure 32 : Illustration des réflexions multiples de l'onde infrarouge dans un cristal de ZnSe ainsi que de l'onde évanescente sondant un dépôt sur le cristal dans la technique d'infrarouge en réflexion totale atténuée.

A la sortie du cristal, le signal est analysé pour identifier à quelle(s) longueur(s) d'onde il y a absorption d'énergie et en déduire les fonctions chimiques et les composés présents au sein de l'échantillon.

Dans le chapitre V, dédié à la pulvérisation simultanée de trois polyélectrolytes, la technique FTIR-ATR nous a permis de vérifier pour le système PAH/PSS/PAA la présence simultanée des différents polyélectrolytes dans le film. Dans ce cas, les films ont été directement construits sur le cristal de ZnSe par pulvérisation simultanée (de la même manière que sur substrat de silicium) et analysés à sec dans le spectromètre Brucker Vertex 70 avec une accumulation de 512 scans et une résolution de 2 cm^{-1} .

II.3.5 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), également nommé ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) (Duc), est une technique spectroscopique de mesure quantitative de la composition élémentaire d'un échantillon. Cette technique est sensible aux 9 premiers nanomètres du matériau analysé, dans notre cas. Le premier spectre XPS a été obtenu en 1954 par Kai Siegbahn (Prix Nobel 1981) à Uppsala en Suède sur un cristal de NaCl clivé.

Un rayonnement X monochromatique d'énergie $h\nu$ est émis en direction du matériau qu'il pénètre sur 1 à 5 micromètres de profondeur. Ce rayonnement provoque l'ionisation des atomes qui, par effet photoélectrique, libèrent des photoélectrons dont l'énergie cinétique est mesurée. Pour maximiser la sensibilité et minimiser les erreurs, l'analyse est réalisée sous ultravide ($P < 10^{-9}$ mbar). Le spectre XPS est obtenu en comptant le nombre de photoélectrons en fonction de leur énergie cinétique. Le nombre de photoélectrons détectés est proportionnel au nombre d'atomes présents dans la zone analysée. La différence entre l'énergie $h\nu$ du photon X, le travail d'extraction φ de l'électron pour sortir du film dans le vide (calibré sur des matériaux dont on connaît parfaitement l'énergie de liaison) et son énergie cinétique E_c permet d'obtenir l'énergie de liaison E_L (voir équation 4) caractéristique de la nature de l'atome.

$$E_L = h\nu - E_c - \varphi \quad (4)$$

E_L = Énergie de liaison

E_c = Énergie cinétique électronique

h = Constante de Planck

ν = Fréquence de radiation

φ = travail d'extraction

Les photoélectrons sont émis à partir des couches et sous-couches électroniques et leur énergie de liaison est une signature caractéristique des atomes (ex : N_{1s} : 400 eV, C_{1s} : 285 eV, O_{1s} : 540 eV, S_{2p} : 168 eV et Cl_{2p} : 200 eV). L'énergie de liaison est sensible à l'environnement local des atomes. D'une manière générale, plus l'atome est lié à un atome électronégatif, plus l'énergie de liaison augmente (ex : C_{1s} : 286,6 eV si le carbone est lié à un

oxygène; 288 eV s'il est lié à un atome de fluor et 292 eV si le carbone est lié à trois atome de fluor).



Figure 33 : Bâti ultravide permettant la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) : A : cathode pour créer les rayons X, B : monochromateur en quartz placés sur la sphère de Rowland, C : analyseur, D : détecteur.

Pour les échantillons analysés par XPS, un spectromètre Gammatdata Scienta (voir figure 33), équipé d'une source à rayons X Al K α (d'énergie $h\nu = 1486,6$ eV) a été utilisé. Le spectromètre opère à 420 W sous ultravide et avec un angle échantillon/détecteur de 90°. La profondeur maximale d'où peuvent provenir les photoélectrons est estimée à 9 nm pour des films organiques. Les analyses montrent donc la composition des films sur 9 nm de profondeur. Pour l'analyse de quantification, un spectre général à une énergie de passage de 500 eV est réalisé ainsi que des analyses haute résolution centrées sur les transitions atomiques (par exemple C_{1s}, N_{1s}, Cl_{2p}) à une énergie de passage de 100 eV. L'énergie de passage conditionne la résolution énergétique de l'appareil et non pas la gamme d'énergie analysée. On peut donc analyser de 0 à 1200 eV avec une faible résolution en énergie (suffisante pour un spectre général) alors que dans le cas des hautes résolutions, la gamme d'énergie est restreinte (pour C_{1s}: entre 270 et 295 eV) mais avec une résolution énergétique plus grande afin de pouvoir distinguer les composantes. Le spectre (voir figure 34) est ensuite analysé avec le logiciel CasaXPS 2.3.12 (Casa Software Ltd, Teignmouth, UK, www.casaxps.com).

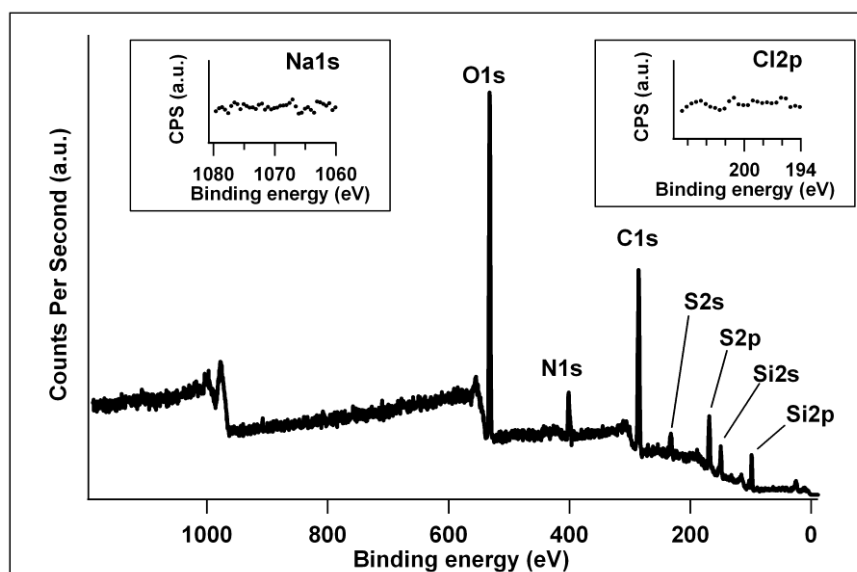


Figure 34: Spectre XPS d'un film poly(allylamine)/alpha cyclodextrine sulfatée réalisé par pulvérisation simultanée.

II.3.6 Mesure de potentiel d'écoulement

Le potentiel d'écoulement, mesuré pour la première fois par Quincke en 1859, est une méthode de mesure du potentiel de surface. Le potentiel zeta, que l'on peut relier à la charge de surface, est très utilisé dans les sciences des colloïdes et des interfaces. Le potentiel d'écoulement est un phénomène électrocinétique qui a lieu lorsqu'un électrolyte est soumis à un gradient de pression à travers un canal de petite taille (ou un matériau poreux) dont les parois sont électriquement chargées. Si la géométrie du canal est bien contrôlée, cette méthode d'analyse s'avère très sensible et permet de mesurer le potentiel zeta. Celui-ci représente une approximation du potentiel de la surface. Le principe de la technique est le suivant :



Figure 35 : Appareil permettant de mesurer le potentiel d'écoulement (LavalLab).

A proximité d'une paroi, la neutralité électrique est violée à cause de la double couche électrique formée par les contre-ions de l'électrolyte, attirés par la charge de la surface. Dans un capillaire ou entre deux surfaces, c'est le transport de ces contre-ions de la double couche électrique sous l'effet d'un flux hydrodynamique généré par un gradient de pression qui crée un déplacement de charge qui induit une différence de potentiel. L'installation d'électrodes, placées de part et d'autre du capillaire ou de l'espace (dans notre cas) entre les deux plaques permet de mesurer (connaissant la différence de pression entre les deux électrodes) le potentiel d'écoulement ΔE lié à ce déplacement de charges.

Il est alors possible d'accéder au potentiel zeta en utilisant la relation de Smoluchowski (Auerbach et al. 1921) :

$$\zeta = \frac{\Delta E}{\Delta P} \frac{\eta \lambda}{\epsilon \epsilon_0} \quad (5)$$

Où ζ, η, λ et ϵ_0 sont respectivement le potentiel zeta, la viscosité de la solution, la conductivité de la solution et la permittivité diélectrique de l'eau, respectivement. $\Delta E / \Delta P$ est le potentiel d'écoulement, c'est à dire la pente de la courbe représentant la différence des potentiels en fonction de la différence de pression. Cette relation s'applique dans les conditions où la double couche est petite comparée à l'espacement des plaques. Il ne faut ni conduction de surface (cela arrive quand le potentiel zeta est grand ($|\zeta| > 50$ mV), ni polarisation de la double couche électrique car alors les mesures sont faussées. La différence de pression ΔP entre les électrodes est variée entre -300 kPa et +300 kPa avec un incrément

de 30 kPa.. La différence de potentiel ΔE est mesurée entre deux électrodes de référence Ag/AgCl situées sur chacun des cotés de la cellule de mesure. Le potentiel d'écoulement est défini comme positif lorsque le potentiel électrique est plus haut à l'extrémité du canal où la pression est la plus haute.

Dans nos expériences, les mesures de potentiel d'écoulement, permettant d'en déduire le potentiel zeta grâce à la relation de Smoluchowski, ont été réalisées sur des lamelles de verres avec un ZetaCAD de CAD Instrumentation (Les Essarts le Roi, France) (voir figure 35, précédemment). Deux lamelles de verre sont installées parallèlement l'une par rapport à l'autre dans la cellule de mesure en Plexiglas. Les deux lamelles sont séparées de 500 μm par un espaceur en poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE). Les mesures sont réalisées dans une solution aqueuse à 5×10^{-3} mol/L en NaCl à pH 7,5 qui circule entre les deux lamelles (voir figure 36). Le potentiel d'écoulement a été mesuré dix fois. Avant chaque première mesure, les lamelles de verre supportant les films sont stabilisées dans un tampon 5×10^{-3} mol/L en NaCl à pH 7,5 pendant au moins une heure.

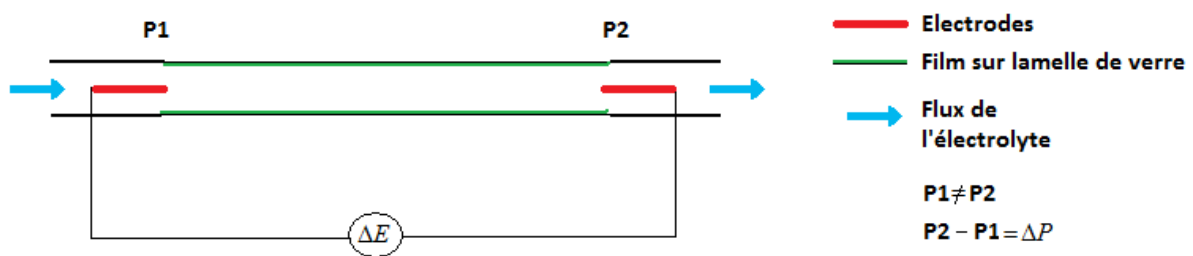


Figure 36 : Schéma de principe de la cellule de mesure du potentiel zeta.

II.4 Références bibliographiques

- Auerbach, F., Graetz, L. et Smoluchowski (1921). Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus, Barth, J. A.
- Ausserré, D. et Valignat, M.-P. (2006). "Wide-Field Optical Imaging of Surface Nanostructures." *Nano Letters* **6**: 1384-1388.
- Ausserré, D. et Valignat, M.-P. (2007). "Surface enhanced ellipsometric contrast (SEEC) basic theory and $\lambda/4$ multilayered solutions." *Optics Express* **15**: 8330.
- Bachrach, U. et Heimer, Y. M. (1989). "The physiology of polyamines, CRC Press."
- Bernoux, F., Piel, J.-P., Castellon, B., Defranoux, C., Lecat, J.-H., Boher, P. et Stehlé, J.-L. "Ellipsométrie, Théorie." *Techniques de l'ingénieur R 6 490*.
- Binnig, G. et Quate, C. F. (1986). "Atomic Force Microscopy." *Physical review letters* **56**: 930-933.
- CRC-handbook-of-chemistry (1986-1987). "CRC handbook of Chemistry and Physics, 67th Edition." *CRC handbook of Chemistry and Physics, 67th Edition*.
- Dalibart, M. et Servant, L. "Spectroscopie dans l'infrarouge." *Techniques de l'ingénieur P 2 845*.
- Dorris, A., Rucareanu, S., Reven, L., Barrett, C. J. et Lennox, R. B. (2008). "Preparation and Characterization of Polyelectrolyte-Coated Gold Nanoparticles." *Langmuir* **24**: 2532-2538.
- Duc, T. M. "Analyse de surface par ESCA, Principe et instrumentation." *Techniques de l'ingénieur P 2 625*.
- Fujiwara, M., Grubbs, R. H. et Baldeschwieler, J. D. (1997). "Characterization of pH-Dependent Poly(acrylic Acid) Complexation with Phospholipid Vesicles." *Journal of Colloid and Interface Science*. **185**: 210.
- Gebhardt, J. E. et Furstenau, D. W. (1983). *Colloids and Surfaces A* **7**: 221.
- LavalLab http://www.lavallab.com/zeta-potential/streaming_potential.htm.
- Paasche http://www.paascheairbrush.com/double_action_airbrushes.html.

Park, M.-K., Deng, S. et Advincula, R. C. (2004). "pH-Sensitive Bipolar Ion-Permeable Ultrathin Films." *Journal of the American Chemical Society*: 13723-13731.

Rivoal, J.-C. et Fréty, C. "Microscopie à force atomique (AFM)." *Techniques de l'ingénieur* **R 1 394**.

Smedt, S. C. D., Demeester, J. et Hennink, W. E. (2000). "Cationic Polymer Based Gene Delivery Systems." *Pharmaceutical Research* **17**: 113.

Chapitre III. Pulvérisation simultanée de deux polyélectrolytes : polycation/polyanion

III.1 Introduction

Nous avons vu dans le chapitre I que Porcel *et al.* (Porcel et al. 2005) ont montré que l'on pouvait construire des films formés de complexes de polyélectrolytes en pulvérisant simultanément des solutions de polycations et de polyanions sur un support maintenu verticalement. Seul le système poly(allylamine)/poly(acide glutamique) (PAH/PGA) avait été exploré alors. Il avait été trouvé que l'épaisseur des films, mesurée par ellipsométrie après séchage, augmentait linéairement avec le nombre de dépôts. Cette croissance dépend fortement du rapport des flux de pulvérisation polyanions/polycations (ce rapport est déterminé en exprimant les flux en équivalent monomères par seconde) ainsi que, pour un rapport de flux donné, des flux absolus de polyanion ou de polycation pulvérisés. Il a également été observé qu'en fonction du rapport des flux de pulvérisation, la croissance des films passait par un maximum pour un rapport de flux optimal qui était proche de 1. Enfin, en étudiant l'évolution morphologique d'un film au cours de sa construction, Porcel *et al.* ont montré qu'il fallait pulvériser un temps minimum critique pour que le matériel pulvérisé conduise à un film qui couvre totalement le substrat.

Dans ce chapitre, nous allons généraliser l'étude de Porcel *et al.* à la pulvérisation simultanée d'autres couples polyanions/polycations. Nous étudierons en détails le système PAH/PSS (PAH: hydrochlorure de poly(allylamine); PSS: poly(styrène sulfonate)). Ce système est particulièrement intéressant car il sert de modèle dans le cas des multicouches de polyélectrolytes. L'interaction entre PAH et PSS est connue pour être forte à pH 7,4. Ainsi, des études de microcalorimétrie en solution portant sur la complexation de PAH et PSS ont montré que la formation de tels complexes était un phénomène exothermique avec une chaleur de réaction de -1516 J.mol^{-1} à pH 7,4 en présence de 150 mM NaCl (Laugel et al. 2006). Ce travail sur la pulvérisation simultanée du PAH/PSS a donné lieu à une publication (Lefort et al. 2011) qui est reproduite ci-après (voir paragraphe III.3. Article 2 : pulvérisation simultanée du système Poly(allylamine)/Poly(styrène sulfonate) PAH/PSS).

Nous avons ensuite étudié la construction de films avec d'autres couples polycations/polycanions : PAH/PVPA, PAH/PVPA, PAH/PAA, PDADMAC/PAA, PDADMAC/PSS, PEI/PSS, PEI/PAA, dextran-sulfate/PLL, PAA/POE (PVPA : poly(acide vynil-phosphonique) ; PAA: poly(acide acrylique); PDADMAC: hydrochlorure de poly(diallyldiméthyl ammonium) ; PEI : poly(éthylène imine) ; PLL : poly(l-lysine) ; POE : poly(éthylène glycol)). Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux cinétiques de construction et aux morphologies des films. Ces résultats seront détaillés dans le paragraphe III.5 : Autres systèmes polycation/polyanion. Ils sont pour une grande part également inclus dans une publication données en annexe (Lefort et al. 2010).

Ces études sur différents systèmes à base de polyélectrolytes ont permis de dégager des lois générales qui seront présentées en conclusion de ce chapitre.

III.2. Système poly(allylamine)/ poly(styrène sulfonate) (PAH/PSS) - Résumé de l'article 2

NB : Les numéros des figures dans ce paragraphe renvoient aux figures de l'article et des informations complémentaires dans les deux paragraphes suivants.

La pulvérisation simultanée de solutions de PAH et de PSS sur un support maintenu verticalement conduit à la formation d'un film dont l'épaisseur, mesurée par ellipsométrie à sec, croît linéairement avec le temps cumulé de pulvérisation (figure 1). Le processus de construction peut être repris après la mesure de son épaisseur (et donc après séchage), sans affecter la croissance du film. Comme pour le système PAH/PGA étudié par Porcel *et al.* (Porcel et al. 2005), deux paramètres essentiels influent sur la construction du film: le rapport des flux de pulvérisation PSS/PAH ainsi que, pour un rapport donné, le flux absolu pulvérisé de PAH ou de PSS. Ces flux de PAH et de PSS ont été variés en maintenant le flux de liquide pulvérisé constant mais en faisant varier la concentration des solutions pulvérisées. Pour un flux de PAH (ou de PSS) fixé, la vitesse de construction du film dépend du rapport des flux de pulvérisation PSS/PAH (exprimé comme le rapport des monomères ou des charges pulvérisées par seconde). Elle passe par un maximum pour un rapport compris entre 0,55 et 0,80 (figure 2). Si le rapport est maintenu constant, la vitesse de croissance du film augmente linéairement avec l'augmentation du flux de chacun des deux polyélectrolytes

(figure 3). Les morphologies des films ont été étudiées par AFM sur des films séchés. Contrairement au film PAH/PGA étudié par Porcel *et al.* (Porcel et al. 2005), les films PAH/PSS sont rugueux et semblent constitués de grains qui s'empilent les uns sur les autres jusqu'au recouvrement total du substrat (figure 4). Pour un temps de pulvérisation donné, la morphologie générale du film ne change pas avec le rapport des flux de pulvérisation PSS/PAH mais la taille des grains composant le film semble passer par un maximum. Ce maximum du diamètre de grain est observé pour un rapport des flux de pulvérisation PSS/PAH égal à celui qui conduit à la croissance la plus rapide des films (figure S3). Ces films ont également été imagés par la microscopie Sarfus après y avoir effectué une rayure (figure 5). Bien que rugueux, on distingue sur ce type d'image que le film est homogène sur des longueurs de plusieurs centaines de micromètres. Des analyses XPS ont montré que la composition du film était quasiment égale en nombre de monomères de PAH et de PSS et ce, quel que soit le rapport des flux de pulvérisation PSS/PAH (tableau 1). Cette composition 1:1 est expliquée par le fait que la construction des films se fait en absence de sel. L'électroneutralité devant être respectée, chaque charge du PAH est soit compensée par une charge des chaînes de PSS, soit par un contre-ion. Des mesures de potentiel zeta ont montré que la charge de surface dépendait du rapport des flux de pulvérisation PSS/PAH utilisé pour la construction : en dessous de la valeur optimale du rapport (0,55-0,80) permettant la construction la plus rapide, la surface est chargée positivement. Au dessus de cette valeur, la surface est chargée négativement (tableau 2).

Les principaux résultats sont expliqués sur la base d'un modèle représenté sur le schéma 2 de l'article. L'existence d'un rapport optimal des flux de pulvérisation PSS/PAH est expliquée comme suit : la pulvérisation simultanée de deux solutions de polyélectrolytes conduit à la formation d'un film liquide qui s'écoule le long de la surface. Ce film liquide est continuellement renouvelé en polycations et polyanions par l'apport de matière à l'interface film/aérosol. Lorsque ces polyélectrolytes arrivent dans le film liquide, ils forment des complexes polycations/polyanions qui diffusent vers le substrat. Ce sont ces complexes qui forment ensuite le film de polyélectrolytes déposé sur le substrat. Lorsque la construction se fait avec un rapport des flux de pulvérisation PSS/PAH très grand, un grand excès de chaînes de PSS est présent dans le film liquide. Les complexes qui se forment en solution sont donc essentiellement constitués d'une chaîne de PAH entourée de plusieurs chaînes de PSS. Les

complexes sont ainsi chargés globalement négativement (malgré des charges positives locales) et sont de petites tailles. Lorsque ces complexes arrivent à l'interface liquide/(film adsorbé sur le substrat), ils devront trouver des charges positives sur le film pour s'y ancrer. Comme il y a un excès de PSS, le film sera probablement chargé très négativement aussi et la probabilité que les complexes se lient au film sera faible. La vitesse de croissance du film sera donc faible. Un raisonnement analogue prédit pareillement une croissance lente pour un film construit avec un rapport des flux de pulvérisation PSS/PAH très petit. Lorsque les polyélectrolytes sont pulvérisés dans des rapports proches de 1, les complexes qui se forment spontanément dans le film liquide sont beaucoup plus gros car il peut y avoir un apport équilibré de polycations ou de polyanions et sont donc constitués de multiples chaînes de PSS et de PAH. Ces complexes présentent alors également des fluctuations de charges à leur surface et ont donc un caractère ampholyte. Lorsque ces complexes arrivent à l'interface entre le film de polyélectrolytes et le film liquide, ils peuvent s'ancrer sur le film de polyélectrolytes à cause des fluctuations de charges. L'augmentation de l'épaisseur du film est donc beaucoup plus rapide. Enfin, dans nos conditions d'expériences, la forte interaction entre PAH et PSS conduit à la formation de complexes qui se trouvent dans un état proche d'un état vitreux, comme cela a été observé pour les multicouches de type PAH/PSS. On peut donc penser que les « grains » qui constituent le film PAH/PSS sont en fait ces différents complexes qui ont diffusé de la solution vers le film et s'y sont ancrés. Comme les chaînes sont peu mobiles dans le système PAH/PSS à cause des fortes interactions, le film ne se restructure pas et n'a pas l'apparence d'un liquide comme le film PAH/PGA observé par Porcel *et al.* (Porcel et al. 2005). Enfin, l'évolution de la taille des grains constituant le film en fonction du rapport des flux de pulvérisation PSS/PAH peut également s'expliquer par la taille des complexes se formant en solution et diffusant vers l'interface.

**III.3. Article 2 : pulvérisation simultanée du système
Poly(allylamine)/Poly(styrène sulfonate) PAH/PSS**

Cette partie est soumise au droit d'auteur.

Les information peuvent être trouvées sur ce lien :

Article **Simultaneous Spray Coating of Interacting Species: General Rules
Governing the Poly(styrene sulfonate)/Poly(allylamine) System** publié dans Langmuir.

DOI : 10.1021/la104809z

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la104809z>

III.4 : Article 2 (Supporting Information)

Cette partie est soumise au droit d'auteur.

Les informations peuvent être trouvées sur ce lien :

Informations complémentaires de l'article **Simultaneous Spray Coating of Interacting Species: General Rules Governing the Poly(styrene sulfonate)/Poly(allylamine) System** publié dans Langmuir.

DOI : 10.1021/la104809z

<http://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/la104809z>

III.5 : Autres systèmes polycation/polyanion

III.5.1 : Conditions expérimentales générales

Après avoir étudié le système modèle PAH/PSS, nous nous sommes intéressés à d'autres systèmes de polyélectrolytes permettant la construction de films par interactions électrostatiques. Ces systèmes ont été étudiés dans les mêmes conditions que le système PAH/PSS. Ces systèmes ont été abordés pour vérifier la généralité du concept de construction par pulvérisation simultanée. Ils n'ont cependant pas été étudiés en détails. Pour certains, seul la possibilité de construire un film a été vérifiée. Ainsi, sauf mention contraire, ces études ont été réalisées avec les paramètres suivants :

- le substrat est une portion de « wafer » de silicium de 40 mm × 10 mm qui a été préalablement traité par bain chimique ou au plasma réactif sous vide (voir le paragraphe II.2.2 Nettoyage et préparation des substrats).

- une étape de pulvérisation simultanée consiste en 5 s de pulvérisation simultanée des solutions, puis 10 secondes de pause et enfin 5 s de rinçage avec de l'eau Milli-Q pulvérisée par une bombonne « Air boy ». Le film est ensuite séché au diazote ou à l'air comprimé à 2 bars. L'épaisseur du film est alors mesurée à sec à l'ellipsomètre (avec l'indice de réfraction fixé à la valeur de 1,465). Après cette mesure, la construction du film est poursuivie par une autre étape de pulvérisation simultanée.

- le pH des solutions de construction est de 7,5, celui de l'eau Milli-Q pour le rinçage est de 5,9. La pression du gaz (diazote ou air) permettant de pulvériser les solutions est de 2 bars.

III.5.2 : Le système poly(allylamine)/poly(acide vinyl-phosphonique) (PAH/PVPA)

Le système poly(allylamine)/poly(acide vinyl-phosphonique) (PAH/PVPA) diffère du système PAH/PSS par son polyanion. Le PVPA est un polyanion fort et sa charge est donc indépendante du pH. L'étude du PAH/PVPA a été réalisée dans les mêmes conditions que celle du PAH/PSS (même pH 7,5, flux de PAH en équivalent monomère de $1,39 \times 10^{-3} \pm 9,2 \times 10^{-5}$ mol/s, flux de PVPA variable) comme mentionné ci-dessus. Les ressemblances entre les

système PAH/PSS et PAH/PVPA sont suffisantes pour conduire à des faits expérimentaux très similaires.

La construction du film est linéaire avec le temps cumulé de pulvérisation (voir figure 37 à gauche). L'écart type des mesures d'épaisseur est faible et montre une bonne homogénéité du film sur toute la surface du substrat au cours de la construction. La morphologie du film, comparable à celle du système PAH/PSS, est granulaire. Les grains mesurent 90 à 450 nm (voir figure 37 à droite) à comparer aux 90 à 270 nm mesurés pour les grains du système PAH/PSS. La gamme de tailles des grains est donc plus étendue que pour le système PAH/PSS.

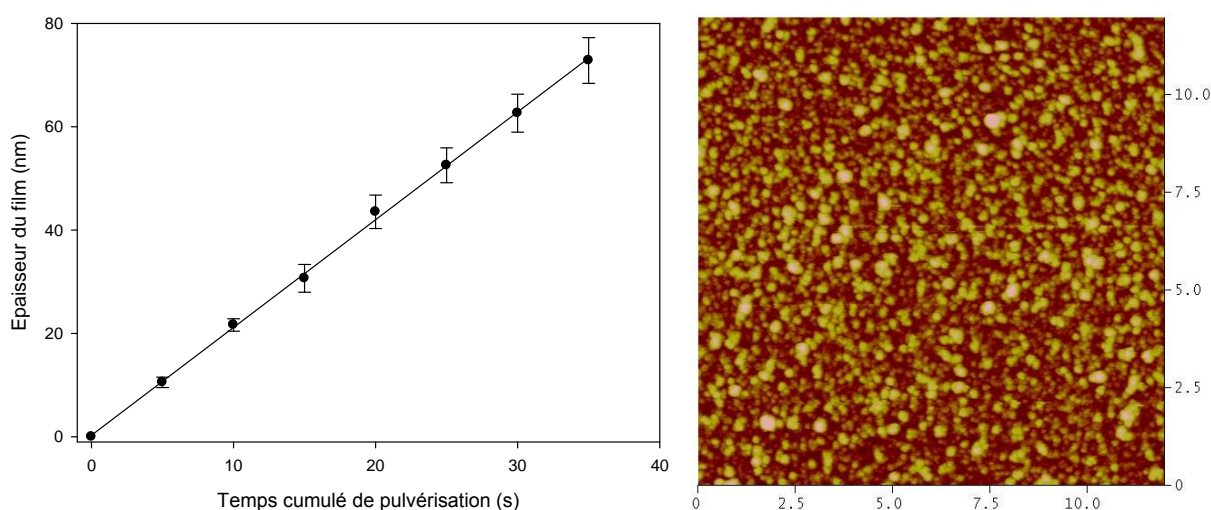


Figure 37: A gauche, croissance linéaire d'un film PAH/PVPA en pulvérisation simultanée à pH 7,5. Etape de pulvérisation de 5 s. La barre d'erreur correspond à l'écart type déterminé à partir de 10 mesures d'épaisseur effectuées sur un même échantillon. A droite, morphologie du film PAH/PVPA pour un temps cumulé de pulvérisation simultanée de 35 s à pH 7,5. Cliché 12 µm × 12 µm réalisé par AFM en mode contact à sec. Echelle en z de 200 nm. La barre d'erreur correspond à l'écart type déterminé à partir de 10 mesures d'épaisseur effectuées sur un même échantillon.

La vitesse de construction du film (en nm/s de pulvérisation simultanée) est, là encore, dépendante du rapport des flux de pulvérisation des molécules sur le substrat (voir figure 38). Quand le flux de PAH est maintenu fixe et que celui de PVPA change, la courbe de vitesse de construction des films PAH/PVPA en fonction du rapport des flux de pulvérisation PVPA/PAH présente un maximum pour un rapport PVPA/PAH (en équivalent monomère) de 1,46. Dans le cas du PAH/PSS, ce maximum était observé pour un rapport PSS/PAH compris entre 0,55 et 0,8. Il semble donc que la valeur du rapport des flux de pulvérisation optimal change selon les systèmes même s'il reste du même ordre de grandeur.

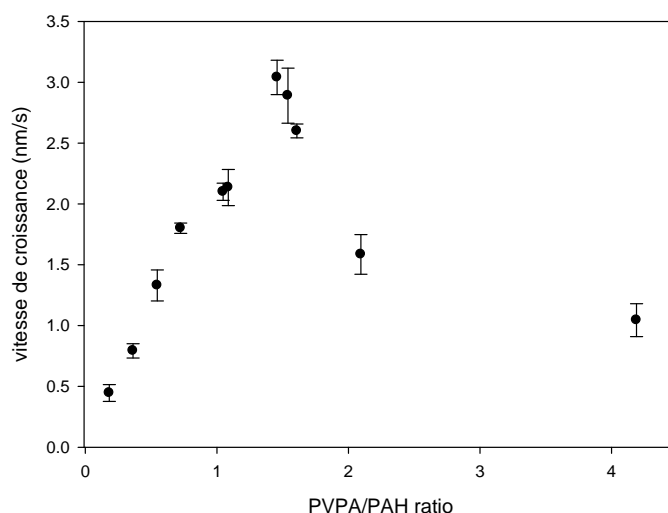


Figure 38 : Vitesse de croissance des films PAH/PVPA en fonction du rapport des flux de pulvérisation PVPA/PAH (en monomère). Le flux de PAH est constant ($1,39 \times 10^{-3} \pm 9,2 \times 10^{-5}$ mol/s) et celui de PVPA variable.

Comme dans le cas de PAH/PSS, la morphologie du film ne paraît pas changer en fonction du rapport des flux de pulvérisation PVPA/PAH. Cependant, une analyse plus fine des clichés AFM montre que la taille des grains passe également par un maximum (600 nm) obtenu pour un rapport des flux de pulvérisation PVPA/PAH optimal proche de 1,46 qui conduit à la construction la plus rapide du film.

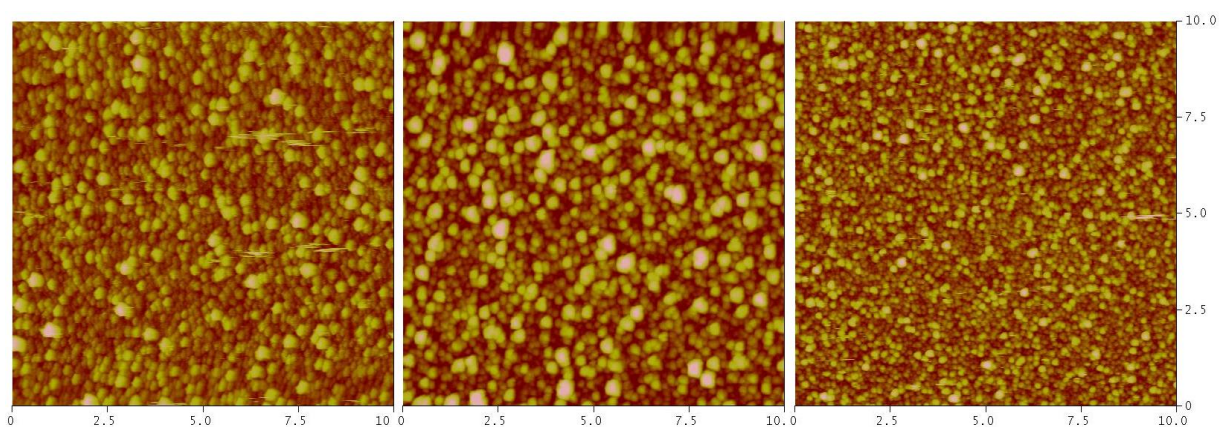


Figure 39 : Morphologie des films PAH/PVPA en fonction du rapport PVPA/PAH. Clichés $10 \times 10 \mu\text{m}$ réalisés par AFM en mode contact à sec. De gauche à droite : PVPA/PAH = 0,55 ; 1,46 et 4,2 respectivement.

III.5.3 : Le système poly(allylamine)/poly(acide acrylique) (PAH/PAA)

Le système poly(allylamine)/poly(acide acrylique) (PAH/PAA) diffère du système PAH/PSS par son polyanion. Le PAA est un polyélectrolyte faible (pK_a apparent de 4,75) et sa

charge est donc dépendante du pH, contrairement au PSS. Cependant, comme cette étude a été menée avec des solutions de PAH et de PAA à pH 7,5, les chaînes de PAA devraient être totalement chargées (groupement COOH déprotonés en COO⁻) lors de la pulvérisation.

Là encore, la construction du film est linéaire avec le temps cumulé de pulvérisation (voir figure 40). L'écart type des mesures d'épaisseur augmente rapidement pour ensuite se stabiliser après 20 s de pulvérisation simultanée. Un régime transitoire est donc d'abord observé. Il peut provenir du fait que la surface n'est pas instantanément totalement couverte. On peut également supposer qu'initialement les interactions entre le substrat et les polyélectrolytes soient différentes de celles entre polycations et polyanions. Cela pourrait conduire à une croissance plus régulière de l'épaisseur lors des premiers instants de la construction. Il s'agirait alors d'un effet dû au processus de construction lui-même. Le film construit aux temps initiaux serait alors équivalent à la zone I introduite dans le modèle des 3 zones pour les multicouches de polyélectrolytes (Ladam et al. 2000). A partir d'une certaine épaisseur de film, l'influence du substrat ne se fait plus sentir. Le fait que cela n'ait pas été observé pour les autres systèmes est peut-être dû au fait que les interactions entre PAH/PAA sont moins fortes que pour les autres systèmes.

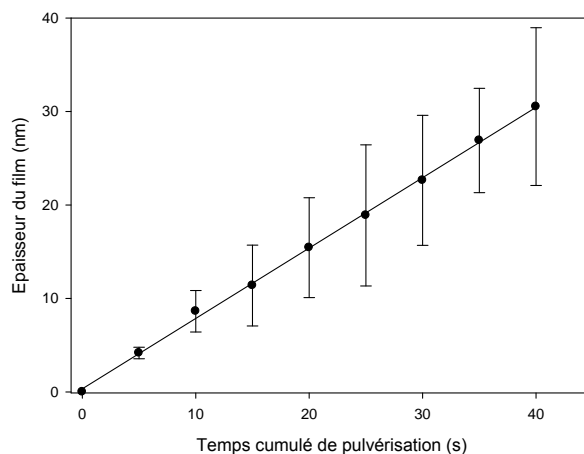


Figure 40 : Croissance linéaire d'un film PAH/PAA en pulvérisation simultanée à pH 7,5. Mesures d'épaisseur réalisées par ellipsométrie. Flux de PAH : $1,52 \times 10^{-3}$ mol/s, flux de PAA : $3,02 \times 10^{-3}$ mol/s (en monomère). Concentration de 0,5 mg/mL dans les 2 cas. La barre d'erreur correspond à l'écart type déterminé à partir de 10 mesures d'épaisseur effectuées sur un même échantillon.

La vitesse de construction du film (épaisseur/temps cumulé de pulvérisation simultanée) est, comme pour le système PAH/PSS, fortement dépendante du rapport des flux de pulvérisation de charges ou de monomères sur le substrat (voir figure 41). Quand le

flux de PAH est maintenu fixe et que celui de PAA change, la courbe de vitesse de construction des films en fonction du rapport des flux de pulvérisation PAA/PAH présente un maximum pour un rapport PAA/PAH de 0,64, très comparable au système PAH/PSS, où ce maximum était observé pour un rapport PSS/PAH compris entre 0,55 et 0,8.

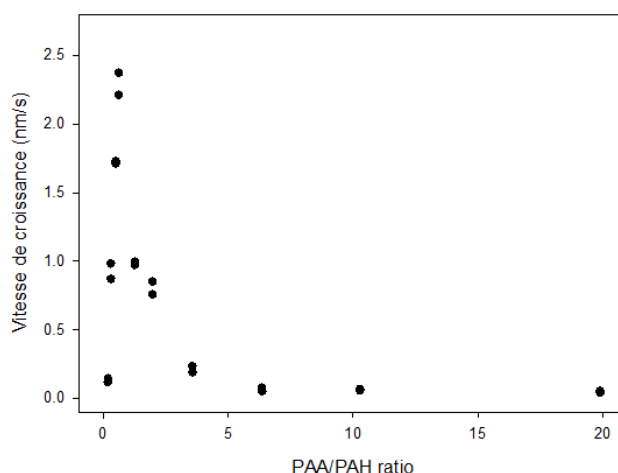


Figure 41 : Vitesse de croissance des films PAH/PAA en fonction du rapport PAA/PAH des flux de PAH et de PAA (en monomère). Le flux de PAH est constant ($1,3 \times 10^{-3} \pm 0,2 \times 10^{-3}$ mol/s) et celui de PAA variable.

La morphologie des films est comparable à celle des films PAH/PSS. Les films sont constitués de grains d'une taille comprise entre 100 nm et 1 μ m. L'écart type des mesures d'épaisseur est de 13 nm comparé à 10 nm en moyenne pour le PAH/PSS. Les films PAH/PAA sont donc moins homogènes sur leur substrat que les films de PAH/PSS. Comme dans le cas de PAH/PSS, la morphologie du film ne change pas en fonction du rapport des flux de pulvérisation PAA/PAH et consiste en une accumulation de grains. Cependant, une analyse plus fine des clichés AFM montre que la taille des grains passe également par un maximum qui correspond au rapport des flux de pulvérisation PAA/PAH optimal proche de 0,64 et qui conduit à la construction la plus rapide du film (voir figure 42). On peut remarquer que les grains apparaissent cubiques. Cela est un artefact de mesure dû à la pointe de l'AFM utilisé en mode contact (voir chapitre le chapitre suivant : cela a été démontré pour le système PAH/ α cyclodextrine sulfatée).

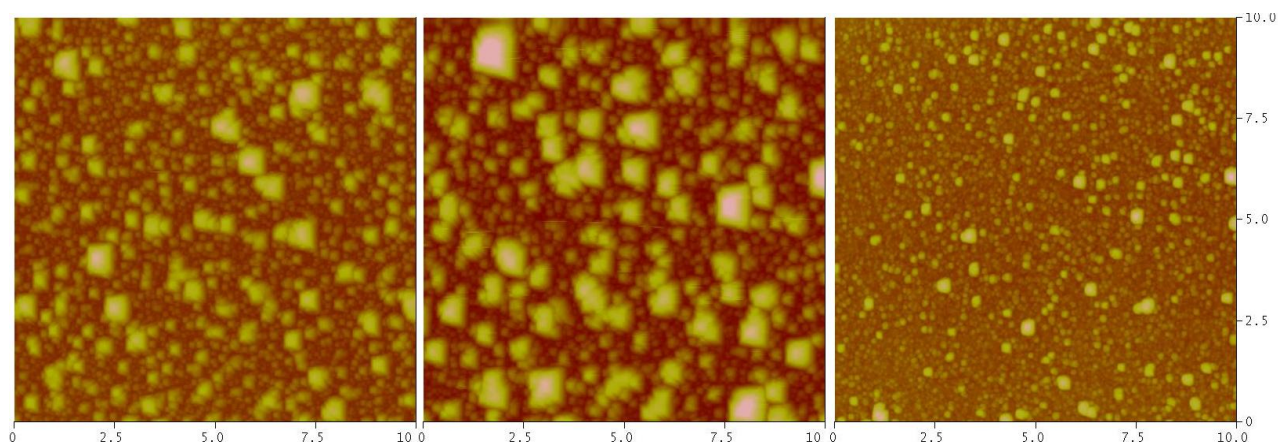


Figure 42 : Morphologie des films PAH/PAA en fonction du rapport des flux de pulvérisation PAA/PAH. Clichés $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ réalisés par AFM en mode contact à sec. De gauche à droite : PAA/PAH = 0,32 ; 0,64 et 3,59, respectivement. Films réalisés avec des solutions à pH 7,5.

Une analyse en XPS a également été effectuée sur un échantillon réalisé en 20 étapes de pulvérisation standard (5 s de pulvérisation simultanée des composés à une concentration de 0,5 mg/mL, pH 7,5), avec des flux de PAH de 1,44 mmol/s et de 2,32 mmol/s de PAA (en équivalent monomères ou charges par seconde) correspondant à un rapport des flux de pulvérisation PAA/PAH de 1,61. La figure 43 représente un spectre typique d'un film et les résultats sont représentés dans le Tableau 6. L'épaisseur du film obtenue par ellipsométrie est de $106 \pm 22\ \text{nm}$.

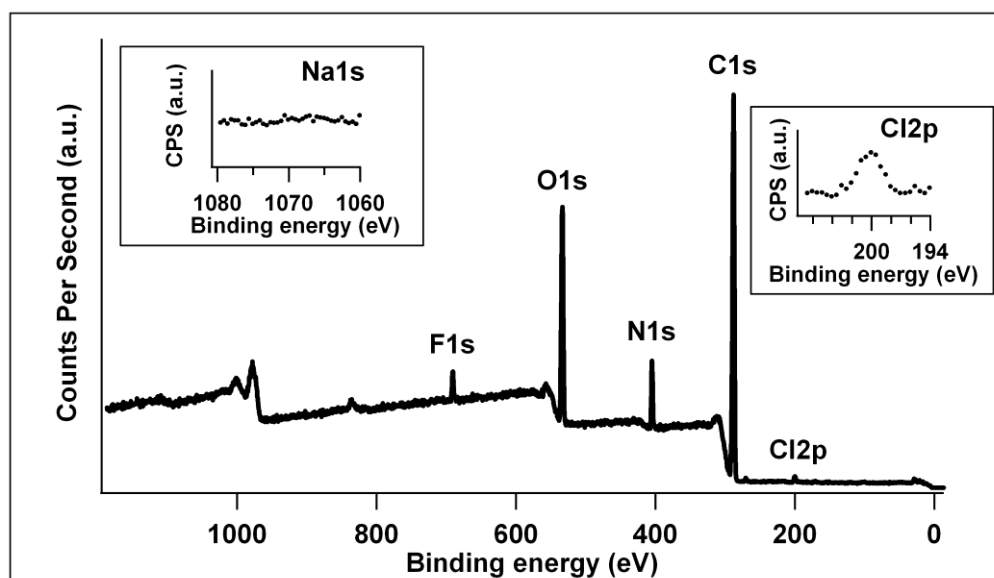


Figure 43: Spectre XPS d'un film PAH/PAA réalisé par pulvérisation simultanée.

Chapitre III. Pulvérisation simultanée de deux polyélectrolytes : polycation/polyanion

La composition du film obtenue par analyse XPS révèle un phénomène intéressant : une fonction « amide » apparaît à l'analyse. L'apparition de cette liaison peut s'expliquer par la possible formation d'amides entre PAA et PAH lors de la déshydratation liée au vide poussé ou lors de l'illumination aux rayons X pendant l'analyse XPS. Une autre hypothèse peut être proposée : l'énergie de liaison C-O du groupe $O=C-O^{\ominus}---^{\oplus}NR_4$ pourrait varier en fonction de l'interaction entre le groupe carboxylate du poly(acide acrylique) et l'amine protonée du PAH. Nous verrons, dans le paragraphe suivant consacré au système PDADMAC/PAA, que l'on observe également une bande à 288 eV en XPS. Or le PDADMAC, possédant une amine quaternaire, ne peut pas former de liaison amide avec un groupement carboxylique. On peut donc attribuer ce pic à une forte interaction entre l'oxygène de COO^{\ominus} et l'azote du groupement amine $COO^{\ominus}---^{\oplus}NH_3-R$ et non à la formation d'une liaison amide. Ce point sera à approfondir dans une étude dédiée à cet effet.

Bande	NH3 ⁺	NH2	COO ⁻	COOH
Position (eV)	401,4	399,4	288,02	289,07
Aire du pic	100	41	112	33
conc. %	35%	14%	39%	12%

Tableau 6 : Résultats de l'analyse XPS sur un film PAH/PAA réalisé par pulvérisation simultanée montrant la concentration (en équivalent monomères) des composés selon que la bande amide est prise en compte ou non.

L'analyse XPS nous donne 49 % de PAH et 51 % de PAA. Ce résultat est très proche du rapport 1:1 trouvé pour le système PAH/PSS quel que soit le rapport des flux de pulvérisation. De plus, les mesures de potentiel zeta (voir plus loin) montrent que la surface est chargée négativement quel que soit le rapport des flux de pulvérisation PAA/PAH, ce qui est en accord avec le léger excès de PAA observé lors de l'analyse XPS. Ici, nous avons réussi à montrer le taux de charge des monomères de PAH et de PAA. Au sein du film, le PAH est chargé positivement à 79 %, le PAA est chargé négativement à 76 %.

Un spectre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR-ATR) d'un film PAH/PAA construit à pH 5 par pulvérisation simultanée sur un cristal de ZnSe a également été réalisé pour tenter d'expliquer le pic « amide » apparaissant en analyse XPS. Trois pics d'intérêt

(comme pour Itani *et al.* (Itani 2010)) sont observés respectivement à 1708, 1633 et 1550 cm^{-1} sur le spectre. Les deux pics à 1708 et 1550 cm^{-1} correspondent aux vibrations de la liaison C=O respectivement des fonctions COOH et COO^- (Kawaguchi *et al.* 1991). Le pic situé à 1633 cm^{-1} peut, quand à lui, être lié à la possible formation d'amide entre le PAA et le PAH (pic normalement situé aux alentours de 1630 cm^{-1} et lié aux vibrations d'élongation (Socrates 2001)) (voir figure 44). Dans ce cas, la formation d'amide aurait alors eu lieu sans l'intervention de la déshydratation ou de l'énergie des rayons X comme c'était le cas pour l'échantillon analysé en XPS. Il est à noter que les vibrations liées aux déformations antisymétriques (1603 cm^{-1}) et symétriques (1520 cm^{-1}) du groupement $-\text{NH}_3^+$ du PAH (Smith 1979; Kim *et al.* 1999; Socrates 2001), ne sont pas visibles.

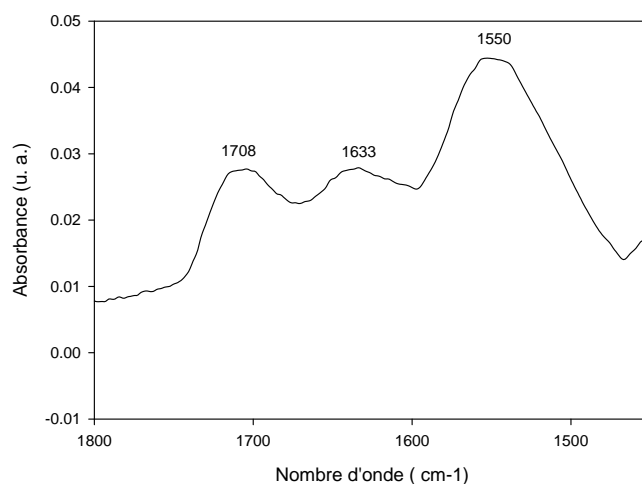


Figure 44 : Spectre FTIR-ATR sur ZnSe d'un film réalisé par pulvérisation simultanée à partir de solutions de PAH (0,5 mg/mL) et de PAA (0,5 mg/mL) à pH 5. La zone sélectionnée montre les pics d'absorbance du COOH (1708 cm^{-1}), des carboxylates COO^- (1550 cm^{-1}) et celui, problématique, à 1633 cm^{-1} .

Pour comparaison, un spectre FTIR-ATR avec un cristal diamant du PAA seul en solution à 10 mg/mL à différents pH ne montre pas ce pic « amide » (voir figure 45). On remarque sur le spectre FTIR-ATR l'absence de pic correspondant aux groupements carboxylates (pas de pic à 1550 cm^{-1}) à pH 3. Cela est attendu car les fonctions du PAA sont alors protonées (courbe bleue). Par contre à pH 12, on observe un grand pic à 1550 cm^{-1} correspondant aux vibrations de C=O des groupements carboxylates et un pic plus faible centré sur 1713 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de C=O des acides carboxyliques (courbe noire).

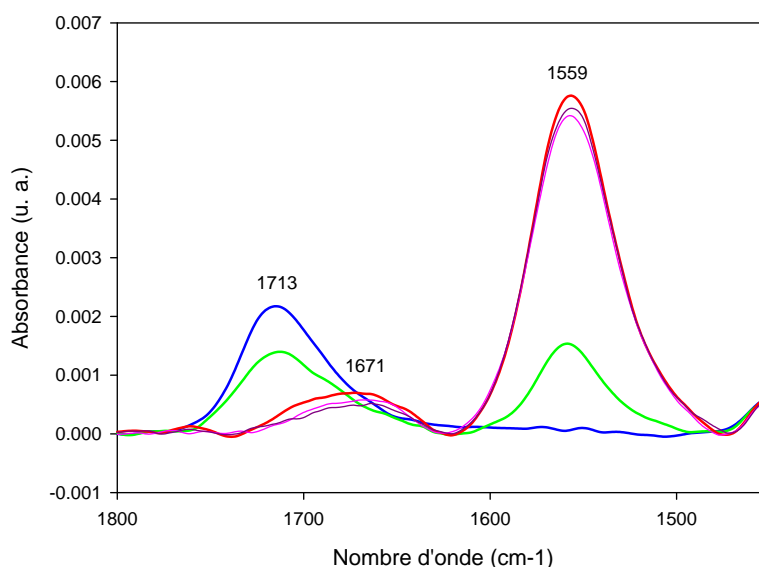


Figure 45 : Spectre FTIR-ATR diamant de solution de PAA (10 mg/mL) pour différents pH : bleu pH 3 ; vert pH 5 ; rouge pH 8 ; fuchsia pH 10 et noir pH 12.

Des mesures de potentiel zeta montrent que la surface est toujours chargée négativement (voir tableau 7). Cela pourrait provenir du fait que le PAA possède des chaînes longues ($M_w = 100000$) qui permettent d'entourer les chaînes plus courtes de PAH ($M_w = 56000$). On obtient ainsi un complexe formé majoritairement de PAH au cœur et de PAA chargé négativement à l'extérieur du complexe.

[PAA] en mg/mL	0,25	0,125	0,0625
[PAH] en mg/mL	0,5	0,5	0,5
PAA/PAH	1,24	0,62	0,31
Potentiel zeta (mV)	-29,0	-17,0	-24,3
Ecart type (mV)	5,2	3,7	3,0

Tableau 7 : Résultats des mesures de potentiel zeta de la surface de films PAH/PAA pour différents rapports de flux de pulvérisation PAA/PAH.

III.5.4 : Etude en pH du poly(diallyldiméthyl-ammonium)/poly(acide acrylique) (PDADMAC/PAA)

Au cours des études des différents systèmes chimiques, nous ne nous sommes pas intéressés à l'influence du pH outre le fait qu'il devait être choisi de manière à permettre la construction des films selon les composés utilisés. Toutes les études ont été réalisées à pH 7,5. Pour ce qui est du système PDADMAC/PAA, nous avons testé l'effet du pH à deux valeurs de pH différentes : 5 et 7,5. Il s'est avéré que le système PDADMAC/PAA est sensible au pH et que sa morphologie est grandement affectée par le pH choisi lors de la construction du film.

III.5.4.1 A pH 5

Le polyélectrolyte fort est maintenant le polycation alors que le PAA est un polyélectrolyte faible. Il est intéressant de remarquer que pH 5 se situe juste au-dessus de la valeur du pKa moyen du PAA (4,75). Seul un peu plus de la moitié des groupements carboxyliques sont donc chargés. La croissance du film en fonction du temps est linéaire et régulière jusqu'à 40 s de pulvérisation où l'on observe une rupture dans la linéarité. Enfin, après 80 secondes de pulvérisation, la vitesse de croissance du film ainsi que l'écart type de l'épaisseur augmentent fortement (voir figure 46).

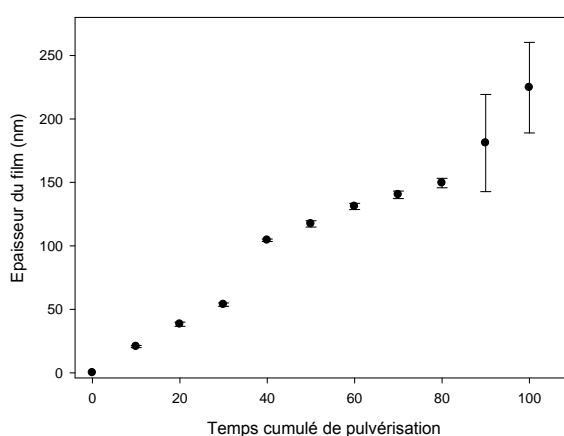


Figure 46 : Croissance « linéaire » d'un film PDADMAC/PAA en pulvérisation simultanée à pH 5. Mesures d'épaisseur réalisées par ellipsométrie. Etape de pulvérisation de 10 s. La barre d'erreur correspond à l'écart type déterminé à partir de 10 mesures d'épaisseur effectuées sur un même échantillon.

Par comparaison, en pulvérisation alternée (spray assisted-LbL), la croissance du film PDADMAC/PAA dans les mêmes conditions de pH est exponentielle (voir figure 47).

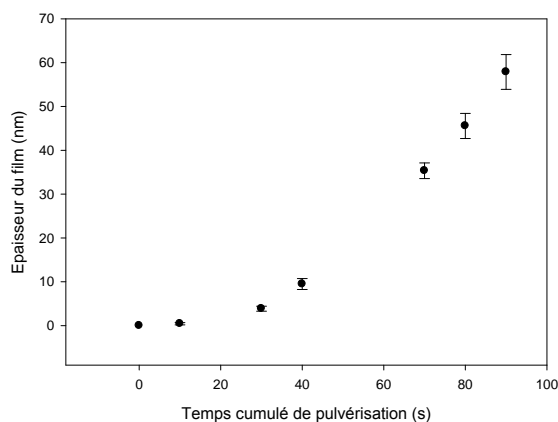


Figure 47 : Croissance exponentielle d'un film PDADMAC/PAA en pulvérisation alternée à pH 5. Mesures d'épaisseur réalisées par ellipsométrie. Etape de pulvérisation de 10 s. La barre d'erreur correspond à l'écart type déterminé à partir de 10 mesures d'épaisseur effectuées sur un même échantillon.

En pulvérisation simultanée (SSCIS), la vitesse de construction du film est, comme pour le système PAH/PSS, dépendante du rapport des flux de pulvérisation de charges (ou de monomères) sur le substrat (voir figure 48). La vitesse de croissance du film passe par un maximum pour une valeur optimale du rapport des flux de pulvérisation PDADMAC/PAA d'environ 4,5. La valeur élevée du rapport optimal pourrait être due au fait que les chaînes de PAA ne soit pas totalement chargées à pH 5.

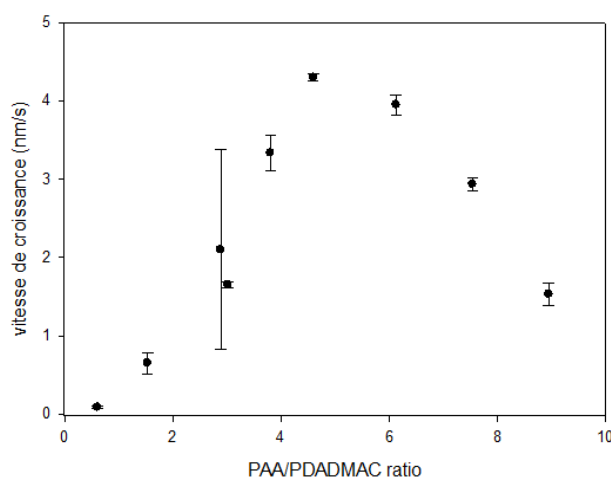


Figure 48 : Vitesse de croissance des films PDADMAC/PAA en fonction du rapport PAA/PDADMAC des flux de PAA et de PDADMAC (en monomère) à pH 5. Le flux de PDADMAC est constant ($8,27 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-5}$ mol/s) et celui de PAA variable.

A ce pH, la morphologie des films PDADMAC/PAA observée par AFM montre de petits ilots solides (voir figure 49).

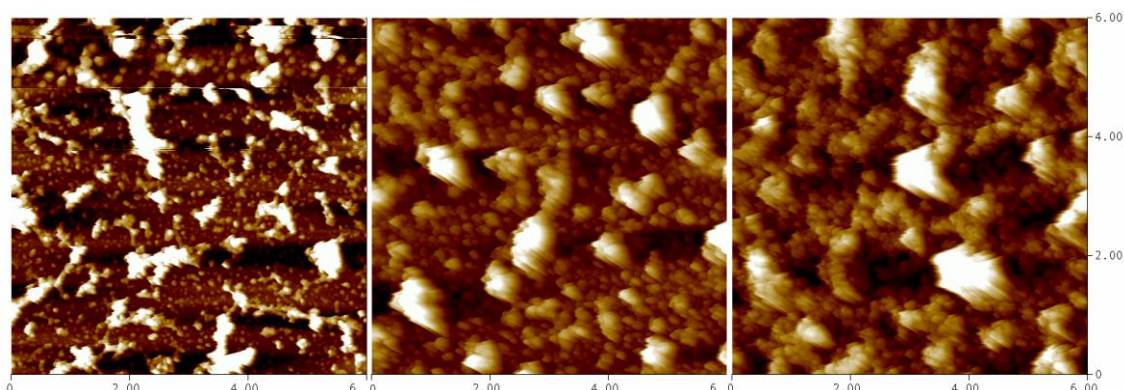


Figure 49 : Morphologie des films PDADMAC/PAA pour différents temps de pulvérisation simultanée montrant le recouvrement progressif du substrat. Clichés $6 \mu\text{m} \times 6 \mu\text{m}$ réalisés par AFM en mode contact à sec. De gauche à droite : le temps cumulé de pulvérisation est de 30 s (échelle en z de 200 nm), 60 s et 100 s (échelle en z de 600 nm), respectivement.

III.5.4.2 A pH 7,5

A pH 7,5, le PDADMAC et le PAA sont tous les deux totalement chargés. La croissance est linéaire avec le temps cumulé de pulvérisation mais l'augmentation de l'épaisseur est beaucoup plus lente qu'à pH 5. On observe une croissance de l'écart type (voir figure 50) comme dans le cas du système PAH/PAA.

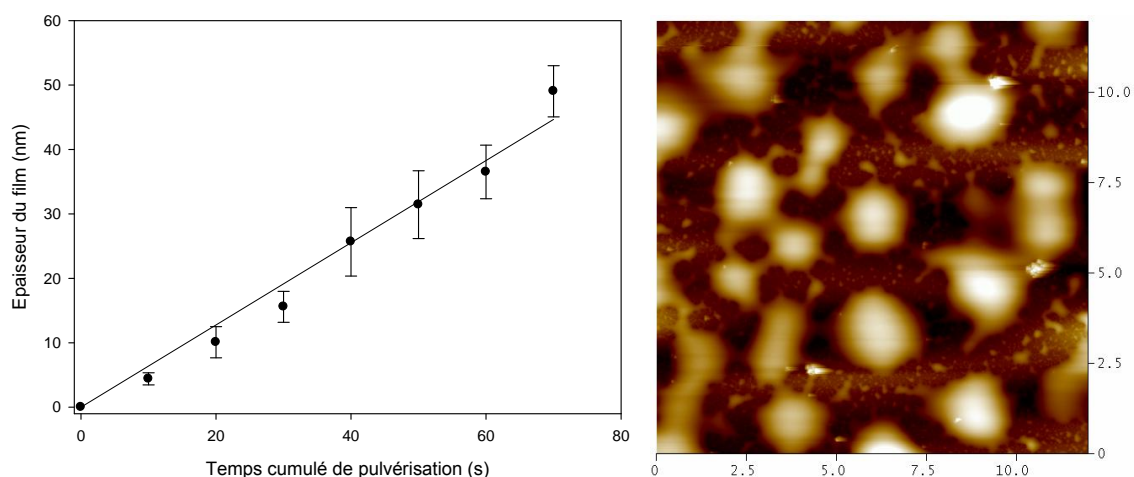


Figure 50 : A gauche, croissance linéaire d'un films PDADMAC/PAA en nébulisation simultanée à pH 7,5. Etape de nébulisation de 10 s. La barre d'erreur correspond à l'écart type déterminé à partir de 10 mesures d'épaisseur effectuées sur un même échantillon. A droite, morphologie d'un film PDADMAC/PAA pour un temps cumulé de nébulisation simultanée de 70 s à pH 7,5. Cliché $12 \mu\text{m} \times 12 \mu\text{m}$ réalisé par AFM en mode contact à sec. Echelle en z de 200 nm.

Pour comparaison, en pulvérisation alternée (spray assisted-LbL) à pH 7,5, la croissance est impossible (voir figure 51) alors qu'elle était exponentielle à pH 5 (voir figure 47).

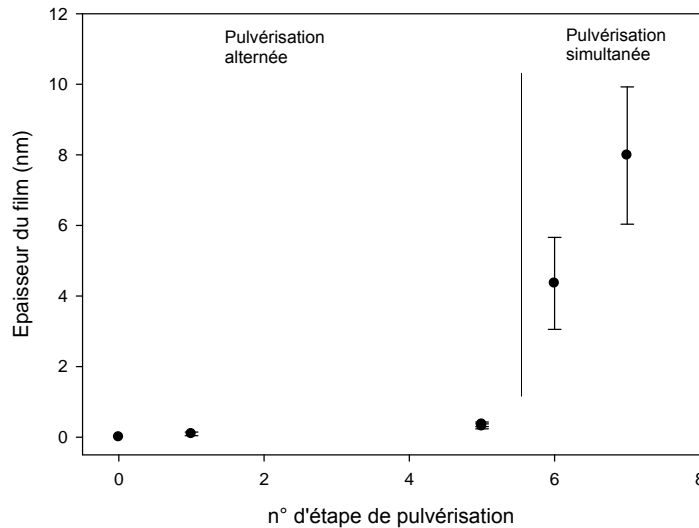


Figure 51 : Illustration du fait que la croissance/formation d'un film PDADMAC/PAA en pulvérisation alternée à pH 7,5 est impossible. Les deux derniers points ont été réalisés après une étape de pulvérisation simultanée. Mesures d'épaisseur réalisées par ellipsométrie. Etape de pulvérisation de 5 s pour chaque composé en pulvérisation alternée et de 5 s en pulvérisation simultanée, étape de rinçage de 5 s. La barre d'erreur correspond à l'écart type déterminé à partir de 10 mesures d'épaisseur effectuées sur un même échantillon.

En pulvérisation simultanée (SSCIS), la vitesse de construction du film est, comme observée jusqu'à présent pour tous les systèmes, dépendante du rapport des flux pulvérisés de polyanions et de polycations (voir figure 52). La vitesse de croissance du film passe par un maximum pour un rapport PAA/PDADMAC d'environ 2, ce qui est très différent du cas modèle PAH/PSS où le maximum de vitesse de construction était observé pour un rapport PSS/PAH compris entre 0,55 et 0,8 mais aussi très différent de la valeur de 4,5 trouvée pour le même système PDADMAC/PAA construit à pH 5 (voir figure 48).

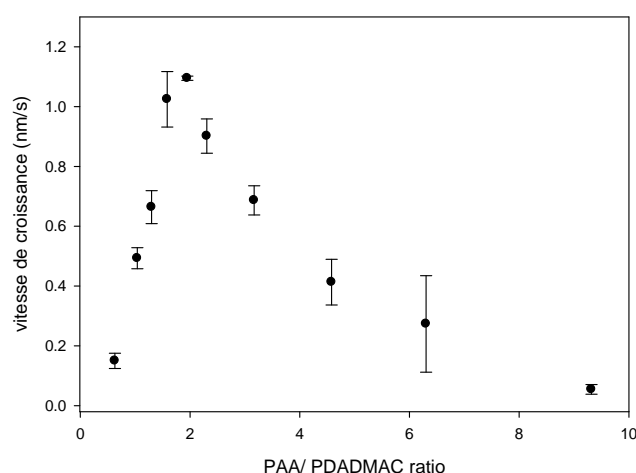


Figure 52 : Vitesse de croissance des films d'hydrochlorure de poly(diallyldiméthyl ammonium) (PDADMAC)/ poly(acide acrylique) (PAA) en fonction du rapport PAA/PDADMAC des flux de PAA et de PDADMAC (en monomère) à pH 7,5. Le flux de PDADMAC est constant ($7,57 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-5}$ mol/s) et celui de PAA variable.

Ce décalage vers des valeurs plus faibles (de 4,5 à 2) du rapport optimal des flux de pulvérisation PAA/PDADMAC permettant la construction du film la plus rapide entre pH 5 et 7,5 peut s'expliquer comme suit. A pH 7,5, le PAA est totalement chargé alors qu'il est beaucoup plus faiblement chargé à pH 5 (le pKa moyen du PAA est de 4,75). Le PDADMAC est toujours chargé et ne subit pas l'influence du pH. Comme l'interaction entre PDADMAC et PAA est d'origine électrostatique, il faut plus de PAA pour saturer les charges positives du PDADMAC à pH 5 qu'à pH 7,5. Le nombre d'unités monomères de PAA impliquées dans les complexes PDADMAC/PAA sera donc plus importants à pH 5 qu'à pH 7,5. En terme de rapport PAA/PDADMAC optimal, il doit donc être plus grand à pH 5 qu'à pH 7,5, ce qui est effectivement observé.

A pH 7,5, la morphologie des films PDADMAC/PAA est très différente de celle qui a été observée précédemment. Les clichés AFM montrent une morphologie « liquide » (voir figure 53) et non des structures granulaires comme pour le système PAH/PSS. La construction du film se fait selon une séquence dont la première étape consiste en un dépôt de gouttelettes laissant le substrat apparent (voir figure 53 a). A un stade plus avancé de la construction, le substrat est davantage couvert par un film lisse mais comporte des trous laissant toujours le substrat apparent (voir figure 53 b). Cette morphologie s'explique par la coalescence des gouttelettes de l'étape a). Au final, après 180 s de pulvérisation, on obtient un film bien lisse couvrant totalement le substrat (voir figure 53 c).

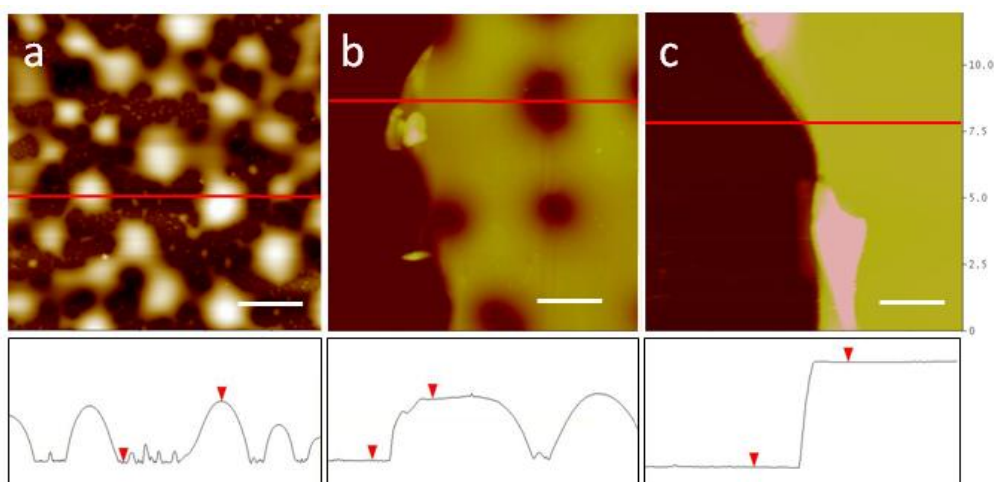


Figure 53 : Morphologie des films PDADMAC/PAA pour différents temps de pulvérisation simultanée montrant le recouvrement progressif du substrat de silicium. Clichés $12\ \mu\text{m} \times 12\ \mu\text{m}$ réalisés par AFM en mode contact à sec. Les profils ont la même échelle; la distance vertical entre les deux flèches rouges sur chaque profil est de, respectivement : a/ 154 nm 70 s de pulvérisation ; b/ 153 nm 120 s de pulvérisation ; c/ 266 nm 180 s de pulvérisation.

De prime abord, on s'attendait à une morphologie granulaire du film étant donné que l'interaction entre une chaîne PDADMAC et une chaîne PAA devrait être plus forte à pH 7,5 qu'à pH 5. Mais cette différence de morphologie pourrait s'expliquer par une plus grande hydratation des films à pH 7,5 qu'à pH 5. Pour conforter cette hypothèse, nous avons mis un film construit à pH 7,5 à l'étuve à 110°C pendant 2 jours. La morphologie du film a changé pour devenir granulaire comme celle observée pour un film à pH 5 (voir figure 54).

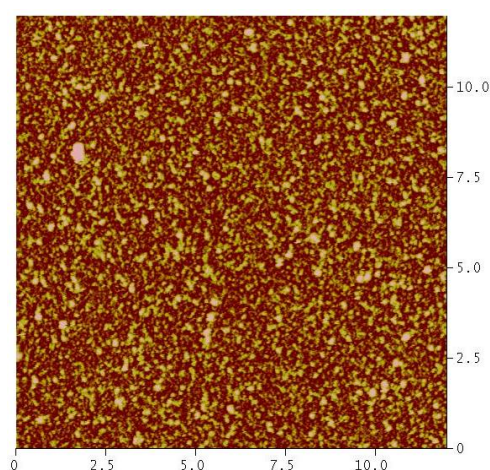


Figure 54 : Morphologie d'un film PDADMAC/PAA pour un temps cumulé de nébulisation simultanée de 70 s construit à pH 7,5 puis laissé 2 jours à l'étuve à 110°C . Clichés $12\ \mu\text{m} \times 12\ \mu\text{m}$ réalisés par AFM en mode contact à sec. à pH 7,5. Echelle en z de 100 nm.

Une analyse en XPS a également été réalisée sur un échantillon réalisé en 26 étapes de pulvérisation standard (5 s de pulvérisation simultanée des composés à une concentration

de 0,5 mg/mL, pH 7,5), avec des flux de PDADMAC de 0,80 mmol/s et de 2,32 mmol/s de PAA (en équivalents monomères ou charges) correspondant à un rapport des flux de pulvérisation PAA/PDADMAC de 2,9. L'épaisseur donnée par l'ellipsomètre est de 160 ± 44 nm. La figure 55 montre un spectre XPS représentatif d'un tel film.

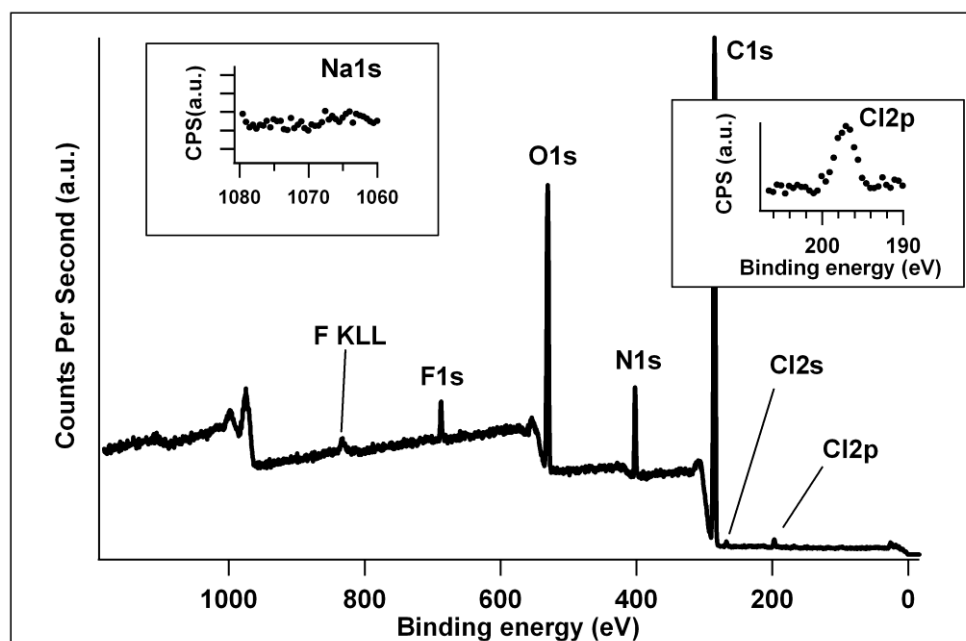


Figure 55 : Spectre XPS d'un film PDADMAC/PAA réalisé par pulvérisation simultanée.

Comme dans le cas du système PAH/PAA, on observe un pic à 288 eV qui correspond typiquement à des fonctions « amides » au sein du film. Contrairement au cas PAH/PAA, la formation d'amide n'est pas possible ici. Ceci conforte donc l'explication proposée dans le cas de PAH/PAA : à savoir que ce pic correspond à un carbone d'un groupement carboxylate en interaction avec $^+NR_4$. Cela conduirait à un décalage de l'énergie C_{1s} de 289,1 eV à 288 eV.

Bande	N _{1s}	COO ⁻	Cl ⁻
Position (eV)	402,5	288,02	289,07
Aire du pic	91	82	8
conc. %	50%	45%	5%

Tableau 8 : Résultats de l'analyse XPS sur un film PDADMAC/PAA réalisé en pulvérisation simultanée montrant le pourcentage de concentration en équivalent monomères.

Dans le cas de ce système, le pic à 288 eV, signature d'un groupement carboxylate interagissant fortement électrostatiquement avec PAH, est pris en compte dans le calcul, on obtient 50 % de PDADMAC et 45 % de PAA et 5% de Cl⁻ au sein du film (voir tableau 8). On n'observe pas d'ion Na⁺. Le respect de l'électroneutralité est vérifié : les charges négatives portées par le PAA (COO⁻) et celles des chlorures Cl⁻ compensent les charges positive du PAH.

III.5.5: Le système poly(diallyldiméthyl ammonium)/poly(styrène sulfonate) (PDADMAC/PSS) à pH 7,5

Le système hydrochlorure de poly(diallyldiméthyl ammonium)/poly(styrène sulfonate) (PDADMAC/PSS) diffère du système PAH/PSS par son polycation. Le PDADMAC est un polyélectrolyte fort contrairement au PAH. Les charges du PDADMAC et du PSS sont donc toutes deux indépendantes du pH, contrairement au système modèle PAH/PSS où seule la charge de PSS était indépendante du pH. On observe pour ce nouveau système des faits expérimentaux très similaires à ceux observés pour PAH/PSS malgré la nature très différente du polycation.

La construction du film est linéaire avec le temps cumulé de pulvérisation (voir figure 56). L'écart type des mesures d'épaisseur augmente au cours de la construction. Cela montre que plus la construction avance, moins les dépôts sur le film sont homogènes. La morphologie du film est comparable à celle du système PAH/PSS. Le film est constitué de grains sphériques d'une taille inférieure à 150 nm.

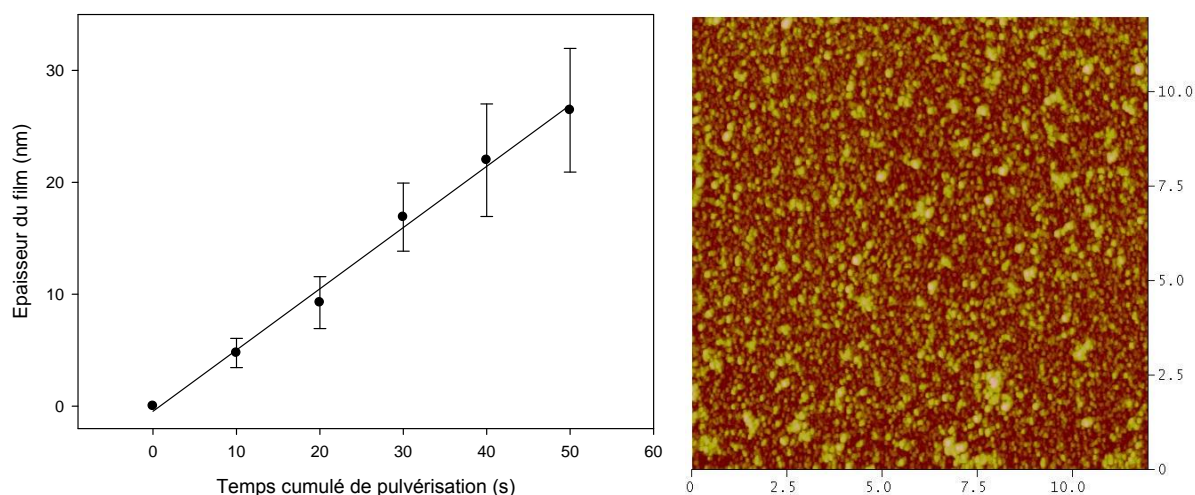


Figure 56 : A gauche, croissance linéaire d'un film de chlorure de PDADMAC/PSS en pulvérisation simultanée à pH 7,5. Mesures d'épaisseur réalisées par ellipsométrie. Etape de pulvérisation de 10 s. La barre d'erreur correspond à l'écart type déterminé à partir de 10 mesures d'épaisseur effectuées sur un même échantillon. A droite, morphologie du film PDADMAC/PSS pour un temps cumulé de pulvérisation simultanée de 220 s à pH 7,5. Cliché 12 μm \times 12 μm réalisé par AFM en mode contact à sec. Echelle en z de 150 nm.

III.5.6 : Le système poly(éthylène imine)/poly(styrène sulfonate) (PEI/PSS) à pH 7,5

Pour ce système, le solvant est composé de 50% d'eau Milli-Q et 50% d'éthanol à pH 7,5. Nous voulions nous inspirer des travaux de Andeeva *et al.* (Andreeva et al. 2010) sur le système PEI/PSS avec du 8-Hydroxyquinoline comme inhibiteur de corrosion, réalisé en dépôt alterné permettant de rendre les multicouches « actives » vis-à-vis de la corrosion.

Le système poly(éthylène imine)/poly(styrène sulfonate) (PEI/PSS) montre également une augmentation linéaire de l'épaisseur du film avec le temps cumulé de pulvérisation simultanée (voir figure 57 à gauche). La morphologie du film est comparable à celle du système PDADMAC/PAA construit à pH 7,5. Le film présente une morphologie liquide. La taille des gouttelettes, qui coalescent pour former un film lisse, doit par contre être plus petite que dans le cas PDADMAC/PAA à pH 7,5 vu le grand nombre de petits trous restant encore dans le film au cours de la construction (avant recouvrement total du substrat) et visibles sur le cliché AFM (voir figure 57 à droite après 65 s de pulvérisation simultanée). Cela peut être dû à la différence de mouillabilité introduite par l'ajout à 50% d'éthanol.

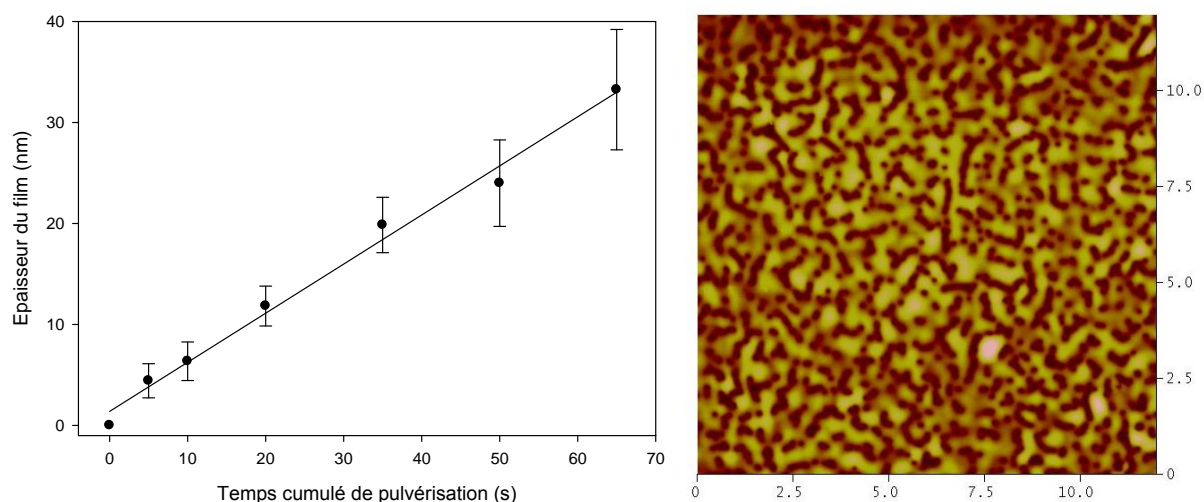


Figure 57: A gauche, croissance linéaire d'un film de PEI/PSS en pulvérisation simultanée à pH 7,5, solvant eau/éthanol 50%-50%. Etape de pulvérisation de 5 s. Mesures d'épaisseur réalisées par ellipsométrie. La barre d'erreur correspond à l'écart type déterminé à partir de 10 mesures d'épaisseur effectuées sur un même échantillon. A droite, morphologie du film PEI/PSS pour un temps cumulé de pulvérisation simultanée de 65 s à pH 7,5. Cliché 12 µm x 12 µm réalisé par AFM en mode contact à sec. Echelle en z de 70 nm.

III.5.7 : Le système poly(éthylène imine)/poly(acide acrylique) (PEI/PAA) à pH 7,5

Le système poly(éthylène imine)/acide poly(acide acrylique) (PEI/PAA) est similaire au système PAH/PAA : les deux polyions sont des polyélectrolytes faibles et leurs charges totales sont donc dépendantes du pH. La construction du film est quasi linéaire avec le temps de pulvérisation simultanée, bien que l'augmentation soit moins régulière que pour les systèmes précédents (voir figure 58). L'écart type (10 à 15 nm environ) des mesures d'épaisseur est similaire à ce qui est observé pour le système PAH/PAA (écart type de 13 nm environ) et montre une bonne homogénéité du film au cours de sa construction sur le substrat.

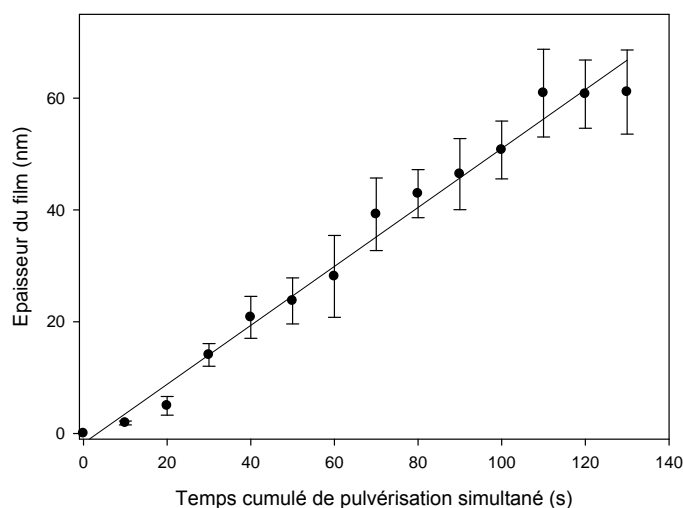


Figure 58 : Croissance linéaire d'un film de PEI/PAA en pulvérisation simultanée à pH 7,5. Mesures d'épaisseur réalisées par ellipsométrie. Etape de pulvérisation de 10 s puis 10 s de pause puis 10 s de rinçage. La barre d'erreur correspond à l'écart type déterminé à partir de 10 mesures d'épaisseur effectuées sur un même échantillon.

III.5.8 : Le système poly(L-lysine)/dextran-sulfate à pH 7,5

Ce système met en jeu des polyélectrolytes utilisés dans le domaine des biomatériaux : le dextran possède une activité anti-thrombose et la poly(L-lysine) est utilisée pour la construction de puce à ADN en raison de sa possible complexation avec l'ADN. L'augmentation de l'épaisseur est constante avec le temps de pulvérisation simultanée (voir figure 59).

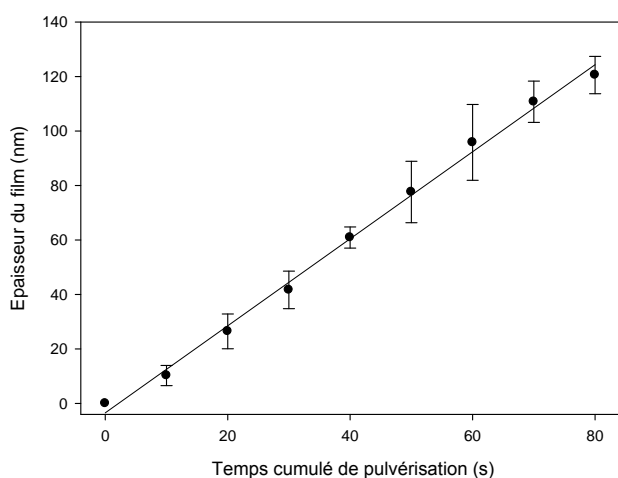


Figure 59 : Croissance linéaire d'un film de PLL/dextran-sulfate en pulvérisation simultanée à pH 7,0. Etape de pulvérisation de 10 s puis 10 s de pause puis 10 s de rinçage. La barre d'erreur correspond à l'écart type déterminé à partir de 10 mesures d'épaisseur effectuées sur un même échantillon.

III.5.9 : Le système poly(acide acrylique)/poly(éthylène oxyde) (PAA/POE) à pH 2

La différence majeure de ce système comparé à tous les autres systèmes mentionnés jusqu'à présent est que la construction du film n'est pas basée sur l'interaction électrostatique mais sur la formation de liaisons hydrogène entre les deux composés. C'est la raison pour laquelle la construction se fait à pH 2 y compris le rinçage. La construction « linéaire » n'est pas aussi régulière que pour les autres systèmes mais dans tous les cas on peut conclure à la construction d'un film (voir figure 60).

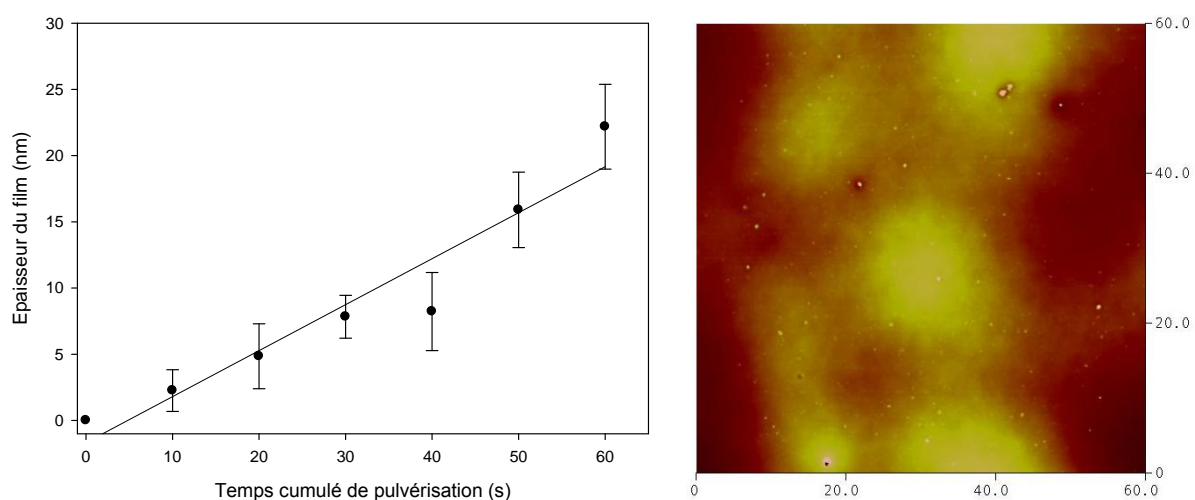


Figure 60 : A gauche, croissance linéaire d'un film PAA/POE en pulvérisation simultanée à pH 2. Etape de pulvérisation de 10 s puis 10 s de pause et 10 s de rinçage. La barre d'erreur correspond à l'écart type déterminé à partir de 10 mesures d'épaisseur effectuées sur un même échantillon. A droite, morphologie du film PAA/POE pour un temps cumulé de pulvérisation simultanée de 120 s en une seule étape à pH 2. Cliché 60 μm \times 60 μm réalisé par AFM en mode contact à sec. Echelle en z de 100 nm.

Si on effectue un rinçage d'un tel film avec de l'eau Milli-Q à pH 10, la dissolution instantanée du film est observée. En effet, il y a alors déprotonation des fonctions carboxyliques du PAA ce qui rompt les liaisons hydrogène préalablement établies à pH 2 avec le POE. Le PAA est alors chargé négativement. Le POE n'étant pas chargé, il n'y a plus d'interaction entre les deux polymères. La morphologie du film observée sur le cliché AFM est typique d'une morphologie « liquide » : le film est très lisse.

Les constructions pour tous ces films ont été publiées dans l'article de Lefort et al. dans *Angewandte Chemie International Edition* présenté en annexe de la thèse (Lefort et al. 2010).

III.6 : Conclusion

Nous avons abordé dans ce chapitre un certain nombre de systèmes polycations/polyanions (excepté PAA/POE).

Nous avons observé les résultats suivants : la construction de films à base de polyélectrolytes complémentaires en pulvérisation simultanée donne lieu de manière systématique à une construction linéaire en fonction du temps cumulé de pulvérisation. La vitesse de construction de ces films varie en fonction du rapport des flux de pulvérisation polyanions/polycations (en équivalent monomères). Une valeur optimale de ce rapport correspondant à une vitesse maximale de construction du film est systématiquement observée (voir figure 61)

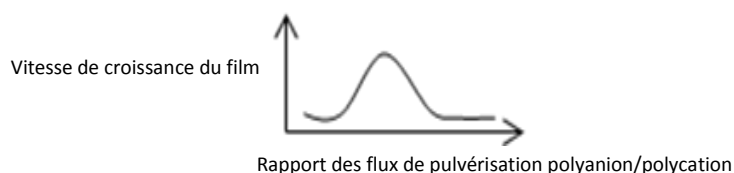


Figure 61 : Dans tous les cas de pulvérisation simultanée de polyélectrolytes, la vitesse de croissance du film dépend du rapport des flux de pulvérisation polyanion/polycation et présente un maximum pour une valeur optimale du rapport.

Les morphologies des films sont de deux types. Soit la morphologie est granulaire comme dans le cas du système PAH/PSS. Le film est alors rugueux et constitué de grains dont la taille semble être corrélée à la cinétique de croissance du film. Soit la morphologie est très lisse et ressemble à celle d'un liquide. C'est le cas du système PDADMAC/PAA à pH 7,5 et du système PAH/PGA étudié par Porcel *et al.* (Porcel et al. 2005). Nous avons effectué une étude approfondie du système PAH/PSS. Par XPS, nous avons trouvé que la composition de ce système est toujours 1 :1 entre les groupes allylamines et les groupe sulfonates. Nous avons proposé un modèle de base sur la formation de complexes dans le film liquide présent au-dessus du film de polyélectrolytes pour expliquer l'existence d'un optimum pour la vitesse de construction en fonction du rapport des flux de pulvérisation polyanions/polycations.

La pulvérisation simultanée permet l'utilisation d'un grand nombre de systèmes chimiques à base de polyélectrolytes. Dans le chapitre suivant, nous allons montrer que la construction de films par pulvérisation simultanée de différents composants peut être

étendue à des systèmes composés de polyelectrolytes et de petites molécules multichargées.

III.7: Références bibliographiques

Andreeva, D. V., Skorb, E. V. et Shchukin, D. G. (2010). "Layer-by-Layer Polyelectrolyte/Inhibitor Nanostructures for Metal Corrosion Protection." *Applied Materials & Interfaces* **2**: 1954-1962.

Itani, H. (2010). Analytical studies of structure and stability of silver nanoparticles in Layer-by-layer deposited polyelectrolyte films. Bochum. **Thesis**.

Kawaguchi, S., Kitano, T. et Ito, K. (1991). "Infrared and Ultraviolet Spectroscopic Studies on Intramolecular Hydrogen Bonding in an alternating Copolymer of Isobutylene and Maleic Acid." *Macromolecules* **24**: 6030-6036.

Kim, D. K., Han, S. W., Kim, C. H., Hong, J. D. et Kim, K. (1999). "Morphology of multilayers assembled by electrostatic attraction of oppositely charged model polyelectrolytes." *Thin Solid Films* **350**: 153–160.

Ladam, G., Schaad, P., Voegel, J.-C., Schaaf, P., Decher, G. et Cuisinier, F. (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. et Ball, V. (2006). "Relationship between the Growth Regime of Polyelectrolyte Multilayers and the Polyanion/Polycation Complexation Enthalpy." *Journal of Physical Chemistry B* **110**: 19443-19449.

Lefort, M., Boulmedais, F., Jierry, L., Gonthier, E., Voegel, J.-C., Hemmerlé, J., Lavallo, P., Ponche, A. et Schaaf, P. (2011). "Simultaneous Spray Coating of Interacting Species: General Rules Governing the Poly(styrene sulfonate)/Poly(allylamine) System." *Langmuir* **27**: 4653–4660.

Lefort, M., Popa, G., Seyrek, E., Szamocki, R., Felix, O., Hemmerlé, J., Vidal, L., Voegel, J.-C., Boulmedais, F., Decher, G. et Schaaf, P. (2010). "Spray-On Organic/Inorganic Films: A

General Method for the Formation of Functional Nano- to Microscale Coatings." *Angewandte Chemie International Edition*. **49**: 10110–10113.

Porcel, C. H., Izquierdo, A., Ball, V., Decher, G., Voegel, J.-C. et Schaaf, P. (2005). "Ultrathin Coatings and (Poly(glutamic acid)/ Polyallylamine) Films Deposited by Continuous and Simultaneous Spraying." *Langmuir* **21**: 800-802.

Smith, A. L. (1979). Applied Infrared Spectroscopy. New York, John Wiley & Sons.

Socrates, G. (2001). Applied Infrared and Raman Characteristics Group Frequencies. New York, John Wiley & Sons.

Chapitre IV. Pulvérisation simultanée de polyélectrolytes et de petites molécules multichargées

IV. 1: Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié la construction de films constitués de polycations et de polyanions par pulvérisation simultanée des deux composés. Dans ce chapitre, nous allons prouver qu'il est également possible de réaliser des revêtements à base de polyélectrolytes et de petites molécules multichargées par pulvérisation simultanée. Ce résultat permet d'étendre encore davantage la généralisation du procédé SSCIS (Simultaneous Spray Coating of Interacting Species).

Trois systèmes chimiques seront étudiés : poly(allylamine) (PAH)/citrate de sodium, PAH/alpha-cyclodextrine sulfatée (CD-S) et spermine/poly(acide acrylique) (PAA). Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux cinétiques de construction des films (mesure d'épaisseur par ellipsométrie), à leur morphologie (AFM) ainsi qu'à leur composition (XPS). Ce travail sur la pulvérisation simultanée de systèmes polyélectrolytes/petites molécules multichargées sera soumis à publication et l'article est reproduit ci-après (voir paragraphe IV.3: Article 3). Nous comparons également les résultats obtenus pour les couples polyélectrolytes/petites molécules multichargées à ceux obtenus pour les couples composés uniquement de polyélectrolytes étudiés dans le chapitre précédent.

Ces études sur différents systèmes à base de polyélectrolytes et de petites molécules multichargées ont permis de dégager des lois générales qui seront présentées en conclusion de ce chapitre.

IV.2: Systèmes polyélectrolytes/petites molécules multichargées - Résumé de l'article 3.

NB : Les numéros des figures dans ce paragraphe renvoient aux figures de l'article et des informations complémentaires dans les deux paragraphes suivant.

L'article reproduit ci-dessous s'intéresse aux systèmes polyélectrolytes/petites molécules multichargées, et les compare aux systèmes polyélectrolytiques correspondants (comparaison entre PAH/citrate et PAH/PAA par exemple).

Trois systèmes ont été étudiés : PAH/citrate, PAH/alpha-cyclodextrine sulfatée (CD-S) et spermine/PAA. Le système PAH/citrate est considéré comme le système modèle et a été étudié en détail. Comme dans le cas des systèmes à base de polyélectrolytes, la croissance des films composés d'un polyélectrolyte et d'une petite molécule multichargée est linéaire avec le temps cumulé de pulvérisation simultanée (voir figure 1). La construction, en pulvérisation alternée (couche par couche), est également montrée : elle est possible pour les systèmes PAH/citrate et PAH/CD-S avec ou sans rinçage après chaque étape de pulvérisation. La construction est cependant plus efficace sans l'étape de rinçage. Dans le cas du système spermine/PAA, la construction couche par couche en pulvérisation est possible bien que très lente sans l'étape de rinçage qui précède l'étape de séchage et la mesure de l'épaisseur du film. Si cette étape de rinçage est réalisée, le film ne se construit pas du tout (voir figure 2). Les résultats obtenus pour chaque système sont ensuite détaillés dans l'article.

Pour des films PAH/citrate réalisés à pH 7,5, la vitesse de construction dépend du rapport des flux de pulvérisation citrate/PAH. Cette vitesse passe par un maximum pour un rapport optimal quand le flux de citrate est maintenu constant et celui de PAH est varié (exactement comme dans le cas de la pulvérisation simultanée de deux polyélectrolytiques tels que PAH/PAA). Mais dans le cas inverse, où le flux de PAH est maintenu constant et celui du citrate varié, la vitesse de croissance du film atteint un plateau lorsque le rapport des flux de pulvérisation citrate/PAH dépasse 40 (en équivalents en charges) ou 14 (en équivalents monomères). Un modèle mécanistique est proposé pour expliquer cette observation.

La morphologie du film, observée en microscopie à force atomique (AFM), est liquide à différentes étapes de construction : au début de la construction des gouttelettes se forment pour ensuite coalescer et former un film « à trous » laissant apparaître le substrat. Finalement, le film couvre totalement le substrat et apparaît lisse à l'AFM. Une étude en XPS montre que le rapport citrate/PAH (en charges) au sein du film tend vers 1. Pour un rapport des flux de pulvérisation citrate/PAH élevé (32,8 en équivalents monomères), les fonctions carboxylates et carboxyliques sont toujours en déficit vis à vis des fonctions amines protonées ou non même si le rapport (carboxylates+carboxyliques)/amines au sein du film tend vers 1 quand le rapport des flux de pulvérisation citrate/PAH devient très grand. Pour un rapport des flux de pulvérisation citrate/PAH faible (0,24 en équivalent monomère), le manque de fonctions (carboxylates+carboxyliques) par rapport au amines protonées ou non peut atteindre presque 50 %. Par contre, le rapport carboxylates/ amines protonées est de 1 quelque soit la valeur du rapport des flux de pulvérisation Citrate/PAH. L'électroneutralité dans le film est donc assurée par une compensation intrinsèque des charges (Schlenoff et al. 2001). L'influence du pH lors de la construction a également été étudiée. Lors de cette étude, nous avons maintenu le rapport des flux de pulvérisation citrate/PAH égal à 0,83. Quel que soit le pH entre 4,5 et 10,5, la construction est linéaire avec le temps de pulvérisation. La construction est plus rapide à pH 4,5 pour décroître avec le pH jusqu'à devenir nulle à pH 12, lorsque le PAH n'est plus du tout chargé (pKa apparent de 8,6-8,8) (voir figure 5). Des mesures de potentiel zeta ont montré que la surface restait toujours chargée positivement (voir tableau 2). Ce résultat est en accord avec les analyses XPS qui montrent un très léger déficit de fonctions carboxylates, chargées négativement.

Les films à base de PAH/CD-S montrent un comportement similaire au système polyélectrolytique PAH/PSS : la construction est linéaire avec le temps cumulé de pulvérisation simultanée (voir figure 1), la morphologie est granulaire (voir figure 7 et 8) et la vitesse de construction passe par un maximum lorsque le rapport des flux de pulvérisation CD-S/PAH est varié (quel que soit le flux du composé qui est maintenu constant) (voir figure 6). Des analyses XPS montre qu'au sein du film, il y a presque autant d'atomes de soufre que d'atomes d'azote. Cela signifie que chacune des 18 charges négatives de CD-S compensent chacune des charges positives de PAH (voir tableau 3).

Chapitre IV. Pulvérisation simultanée de polyélectrolytes et de petites molécules multichargées

Pour ce qui est du système spermine/PAA, bien que la construction de films utilisant ce système chimique soit moins reproductible, le comportement est très similaire à celui observé pour le système PAH/citrate. La vitesse de construction du film dépend du rapport des flux de pulvérisation spermine/PAA. Cette vitesse présente un maximum pour un rapport optimal quand le flux de spermine est maintenu constant et celui de PAA est varié (exactement comme dans le cas de la pulvérisation simultanée de systèmes polyélectrolytiques tels que PAH/PAA ou PAH/PSS et pour le cas CD-S/PAA). Mais dans le cas inverse, où le flux de PAA est maintenu constant et celui de la spermine varié, lorsque le rapport des flux de pulvérisation spermine/PAA dépasse la valeur 0,6 en équivalents monomères (2,5 en équivalents charges), la vitesse de croissance du film atteint un plateau comme pour le système PAH/citrate (voir figure 9).

Pour expliquer l'existence d'un rapport optimal des flux de pulvérisation petites molécules multichargées/polyelectrolytes qui conduit à un maximum de la vitesse de croissance des films et l'existence d'un plateau de vitesse de construction lorsque le flux de petites molécules est varié et celui de polyélectrolytes maintenu constant, nous proposons le modèle illustré par la figure 62.

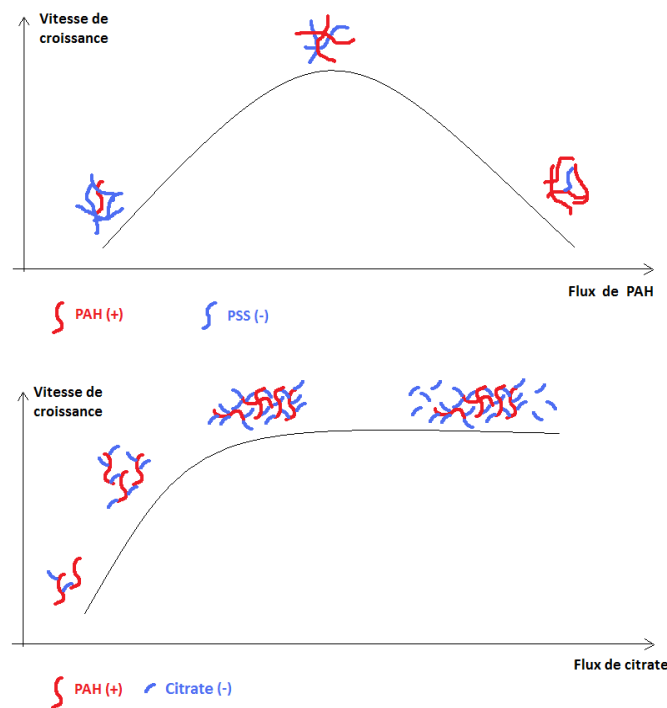


Figure 62 : Deux schémas présentant les hypothèses qui permettent d'expliquer la morphologie du film : en haut gauche, la morphologie granulaire comme dans le cas de PAH/PSS. En bas, la morphologie liquide comme dans le cas de PAH/citrate, avec l'hypothèse basée sur la « décoration » progressive jusqu'à saturation de la chaîne de polyélectrolyte par les petites molécules multichargées.

Supposons d'abord que l'on maintienne le flux de petites molécules fixe. A faible flux de polyélectrolytes (des polycations par exemple), chaque chaîne est rapidement « décorée » par les petites molécules multichargées. Si les interactions entre les petites molécules et les polyélectrolytes sont faibles, il existe toujours des fluctuations de charge le long de la chaîne, c'est-à-dire des charges du polyélectrolyte non compensées par les charges des petites molécules. Grâce à ces fluctuations, le film se construit et la croissance du film est proportionnelle au flux de polyélectrolytes. Au fur et à mesure que le flux de polycations augmente, les petites molécules multichargées forment des ponts entre les chaînes de polyélectrolytes. La taille des complexes est plus grande et la croissance du film se fait plus rapidement. Lorsque le flux de polycations devient très grand, les petites molécules multichargées ne sont plus en nombre suffisant pour former et assurer la cohésion électrostatique du film. La vitesse de croissance du film diminue alors avec l'augmentation du flux de polyélectrolytes jusqu'à devenir nulle. Dans le cas où c'est le flux de polyélectrolytes qui reste constant, pour un faible flux de petites molécules multichargées, la même situation que dans le cas des forts flux de polyélectrolytes avec un flux de petites molécules maintenu constant est observée. Le film croît de plus en plus rapidement au fur et à mesure que le flux de petites molécules augmente jusqu'au moment où ce flux est si important que presque tous les sites chargés de toutes les chaînes de polycations sont décorés. Cependant, suivant l'intensité de l'interaction entre petites molécules multichargées et polycations est assez faible, il y a un nombre variable (mais non nul) de sites chargés non complexés (fluctuation de charge) le long de la chaîne. Ceux-ci permettent la poursuite de la croissance du film et on observe un plateau. Par contre si l'interaction entre les petites molécules et la chaîne de polyélectrolyte est très forte, les petites molécules vont totalement décorer le polyélectrolyte qui se retrouvera simplement être de charge opposée. Dans ce cas, le film ne se construira plus. Il y aura donc passage par maximum de vitesse pour la construction du film. C'est le cas du système PAH/CD-S.

IV.3: Article 3

Film formation by Simultaneous Spray Coating of Interacting Species: The case of films constituted of polyelectrolytes and oppositely multicharged small molecules.

M. Lefort¹, F. Boulmedais¹, L. Jierry¹, E. Gonthier¹, Ph. Lavallo^{2,3}, B. Senger^{2,3}, J.C. Voegel^{2,3}, J. Hemmerlé^{2,3}, A. Ponche⁴, P. Schaaf^{1,5,6*}

¹ Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Institut Charles Sadron (UPR 22), 23 rue du Loess, 67034 Strasbourg, France

² Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale (INSERM, UMR 977), 11 rue Humann, 67085 Strasbourg, France

³ Université de Strasbourg, Faculté de Chirurgie Dentaire, 1 place de l'Hôpital, 67000 Strasbourg, France

⁴ Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (LRC 7228), 15 rue Jean Starcky, BP 2488, 68057 Mulhouse, France

⁵ Université de Strasbourg, Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg, France

⁶ International Center for Frontier Research in Chemistry, 8 allée Gaspard Monge, 67083 Strasbourg, France

Corresponding author:

pierre.schaaf@ics-cnrs.unistra.fr

Keywords:

simultaneous spraying, thin films, polyelectrolyte/ small multicharged molecule coatings, polyelectrolyte multilayer, electrostatic interactions, XPS, C_{1s}

One-sentence summary:

We investigate the continuous buildup of nanometer size films by simultaneous spray coating of polyelectrolytes and small oppositely multicharged molecules.

Abstract

Simultaneous spraying onto a vertical substrate of polyelectrolytes and small multi-charged molecules of opposite charge leads to the continuous buildup of organic films. Here we investigate the rules governing such buildup processes for three systems: PAH/sodium citrate, PAH/CD-S and spermine/PAA (PAH: poly(allylamine hydrochloride); CD-S: sulfated alpha-cyclodextrin; PAA: poly(acrylic acid)). The buildup processes are performed at pH 7.5 in the absence of additional salts. They are investigated as a function of the spraying rate ratios of the two constituents. Two behaviors are observed: for the system PAH/CD-S, the film growth rate (increase of the film thickness per unit of spraying time) passes through a maximum for an optimum spraying rate ratio in experiments where the spraying rate of one of the constituents is held constant while that of the other constituent is increased. For the systems PAH/sodium citrate and spermine/PAA, the film growth rate reaches a plateau value when the spraying rate of the polyelectrolyte is maintained constant while that of the small molecule is increased. The composition of the films was investigated by XPS. While for the PAH/CD-S case, the composition is independent of the spraying rate ratio and is, within experimental error, 1:1 with respect to the amine/sulfate groups, the composition varies with the spraying rate ratio for the system PAH/citrate. There is always a deficit of carboxylic groups with respect to amines; yet, there is a compensation between the COO^- and the NH_3^+ groups, ensuring electroneutrality through intrinsic charge compensation. As the citrate/PAH spraying rate ratio raises, the (carboxylic + carboxylate)/amine ratio in the film tends to 1 without never reaching this value. The morphology of the films determined by AFM is granular for PAH/CD-S and is smooth and liquid-like for PAH/citrate and spermine/PAA. A model based on strong interactions between PAH and CD-S and weak interactions between PAH and citrate and spermine is proposed to explain these features.

Introduction

Surface coating is a major issue in the field of interface science. The alternate dipping of a substrate in polyanion and polycation solutions is one of the several strategies that has been widely exploited over the last years to obtain thin organic coatings. It leads to the formation of so-called *polyelectrolyte multilayers*. Using dipping^{1, 2} or spin-coating³, the layer-by-layer (LbL) deposition process provides high quality coatings, tunable at the

nanometer range with controllable roughness. Yet, this sequential process is time consuming. During the last decade, improvements have been made to turn the LbL method in a more user-friendly and faster deposition process. First introduced by Schlenoff et al.⁴ and extended later by Izquierdo et al.⁵, the spraying process appears to be a solution for rapid LbL buildup (20 to 40 times faster than dipping) and has received increasing interest over the last years.⁶⁻⁹ The alternate spraying of polycations and polyanions was initially performed on substrates that are held vertically so that drainage removes the excess of deposited material even if other configurations have been developed since. Between two consecutive deposition steps, the substrate is usually rinsed by spraying a pure buffer solution. While exploring this deposition method we found that the rinsing step can be omitted, leading to films with a slightly higher surface roughness⁵. We then discovered that the individual polycation and polyanion spraying steps can be rendered extremely short. This led us ultimately to propose to spray simultaneously both the polycation and the polyanion solutions. By suppressing the alternation of the two components, the time required to coat the substrate is drastically reduced and renders the process more industrially friendly. Porcel et al.¹⁰ showed on the system poly(allylamine hydrochloride)/poly(glutamic acid) (PAH/PGA), that such a process leads, indeed, to the formation of a film whose thickness increases linearly with the spraying time. Recently we proved that the *Simultaneous Spray Coating of Interacting Species* (SSCIS) is not restricted to polycation / polyanion systems but can also be applied to systems composed of polyelectrolytes and small oppositely multicharged molecules¹¹. The method can also be applied to inorganic coatings. Even if the proof of principle of the method is now established on firm grounds, the rules governing this deposition method are still widely unknown. The method is not only of interest to obtain thin coatings, it also provides a new tool to investigate (polycation/polyanion) or (polyelectrolyte/small oppositely charged molecule) complexes and in particular their composition.

Up to now only two polycation/polyanion systems have been investigated in details: PAH/PGA¹⁰ and PAH/PSS¹² (PAH: poly(allyl amine hydrochloride); PGA: poly(L-glutamic acid) (PSS: poly(styrene sulfonate))). It appears that the film thickness always increases linearly with the cumulative spraying time and the film growth rate (thickness increment per spraying time) depends not only on the polycation and polyanion spraying rates, but also on

the spraying rate ratio, passing through a maximum of growth rate for an optimal polyanion/polycation spraying rate ratio that depends on the system (it was found to be equal to 1 for the system PAH/PGA and to lie between 0.55 and 0.8 for the system PAH/PSS). Two different film morphologies were found for the two systems: the PAH/PGA film has a liquid-like appearance and a granular structure is observed for the system PAH/PSS. For this later system, we found a 1:1 (styrene sulfonate/allylamine) composition whatever the polyanion/polycation spraying rate ratio, the spraying being performed in the absence of additional salt in the polyelectrolyte solutions.

Here we investigate the buildup of (polyelectrolyte/ small oppositely multicharged organic molecule) films by using the SSCIS method. Two systems are investigated in details: PAH/citrate and PAH/(sulfated cyclodextrine). These are compared to PAH/PAA and PAH/PSS respectively (PAA: poly(acrylic acid)). A third system, spermine/PAA is addressed, yet in less details. We study, in particular, the influence of the (anion/cation) spraying rate ratio on the film growth, the film morphologies and the composition of the films obtained. We also investigate, for these same systems, the possibility to grow films in a step-by-step manner.

Materials and Methods

Materials: We used sodium poly(allylamine hydrochloride) (PAH, (~70,000 and 56,000 g/mol), poly(acrylic acid) (~100,000, 35%w in water), sulphated alpha-cyclodextrin sodium salt hydrate, sodium citrate dehydrate and spermine, all purchased from Sigma-Aldrich. The chemical structures are given in the supporting information figure S1.

The silicon wafers were from WaferNet, Inc.. All the solutions were prepared with ultrapure Milli-Q® water (resistivity smaller than $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$). The pH of 7.5 of the solutions was obtained by adjusting with NaOH or HCl.

Methods: Substrate preparation: We used two different preparation methods (with no influence on the buildup):

1/Silicon wafers were cleaned for at least 1 hour in a mixture of CH₃OH and HCl (50:50). Subsequent cleaning steps involved immersion in concentrated H₂SO₄ for at least 1h and followed by extensive rinsing in ultrapure water.

2/ Silicon wafers were first rinsed extensively with ethanol and then with ultrapure water (Milli-Q®) before being cleaned under an air stream. Then, they were treated three minutes in a Plasma cleaner (medium power) from Harrick Plasma after one minute to reach the appropriate vacuum.

Simultaneous Spray Coating of Interacting Specie (SSCIS): For the simultaneous spray coating set-up, airbrushes mode VL from Paasche, USA were used. Pressurized gas was supplied either by in-house compressed air lines or nitrogen lines with overpressure fixed at 2 bars. The solutions were sprayed simultaneously on the substrates with a vertical and horizontal movement to improve homogeneity. The flow rates were 13 ± 2 mL/min and 19 ± 2 mL/min for positively and negatively charged components respectively due to small differences in the two airbrush devices. The spraying steps were followed by a break of 10 seconds and then a rinsing step of 5 seconds by spraying Milli-Q Water (pH 5.9) with aerosol spray bottles “Air Boy” (ref: 2430), from Roth. The coated substrates were then dried in a stream of nitrogen or compressed air at 2 bars.

Ellipsometry: Measurements of the film thickness were carried out with a PLASMOS SD 2300 ellipsometer operating at the single wavelength of 632.8 nm and a constant angle of 70°. Due to the inherent limit of ellipsometry to simultaneously determine the refractive index and the film thickness for very thin films, the refractive index of all films was assumed to be constant and chosen at $n = 1.465$. While this procedure will lead to slightly incorrect values with respect to the absolute film thicknesses, it allows for the quick and precise determination of relative film thicknesses. Thickness values obtained with the assumption of a fixed refractive index for all films are of better precision than required for the comparison of film growth data as in this article. For each studied substrate, 10 different thickness measurements were randomly taken on different film regions over an area of a few cm² of the film surface.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) : The chemical composition of the films was determined by XPS analysis. This analysis was performed with a Gammapdata Scienta

spectrometer, equipped with an Al K α X-ray source (1486.6eV). It operated at 420W under ultra high vacuum and a take-off angle of 90°. The probing depth of the technique is estimated to be 9 nm for organic films. For quantification purposes, survey spectra at a pass energy of 500eV were recorded and analyzed by CasaXPS 2.3.12 software (Casa Software Ltd, Teignmouth, UK, www.casaxps.com). Raw areas determined after subtraction of a Shirley background were corrected according to Scofield sensitivity factors (C1s: 1.00, N1s:1.80, S2p:1.68), transmission function of the spectrometer and inelastic mean free path of photoelectrons traveling in the polyelectrolyte film at a given energy.

Atomic Force Microscopy (AFM): Atomic force microscopy was done with a Veeco Multimode Nanoscope IIIA (Digital Instrument). The AFM images were performed in contact mode in dry, with cantilevers made of silicon nitride ($k = 0.6 \text{ N/m}$).

Streaming potential measurements: The streaming potential measurements were performed on films sprayed on silicon wafers with a ZetaCAD device (CAD Instrumentation, Les Essarts le Roi, France). Two glass slides were mounted parallel to each other in a plexiglass sample holder. They were separated by a 500 μm thick poly(tetrafluoroethylene) spacer. The measurements were performed in a water solution containing $5 \times 10^{-3} \text{ M NaCl}$ at pH 7.5 which circulated between the two surfaces. The streaming potential was measured 10 times. Before the first measurement the surfaces with the deposited films were equilibrated for at least 1 hour. The zeta potential was calculated according to the Smoluchowski relation:

$$\zeta = \frac{\Delta E}{\Delta P} \frac{\eta \lambda}{\varepsilon_0} \quad (1)$$

where ζ, η, λ and ε_0 are the zeta potential, the solution viscosity, the solution conductivity and the dielectric permittivity of water. $\Delta E/\Delta P$ is the streaming potential, namely the slope of the potential difference versus pressure difference curve. The potential difference ΔE is measured between two Ag/AgCl reference electrodes located on both sides of the measurement cell. The pressure difference ΔP between the electrolyte compartments is varied between -300 kPa and +300 kPa with 30 kPa increments.

Results

We investigate here the buildup of three systems: poly(allylamine hydrochloride) (PAH)/ sodium citrate dehydrate (denoted as citrate), PAH/ sulphated alpha-cyclodextrin sodium salt hydrate (CD-S also denoted as cyclodextrin) and spermine/ poly(acrylic acid) (PAA). The constructions were performed at pH 7.5 in the absence of salt. We first verified that the simultaneous spraying of the anionic and cationic compounds leads to a regular film thickness increase for all three systems. For this purpose we sprayed for 5 seconds the two components onto a silicon substrate. We then rinsed the film with pure water during 5 seconds. The film was then dried, its thickness measured by ellipsometry, and the buildup continued on the same substrate in a similar way. The evolution of the film thickness as a function of the cumulative spraying time is represented in Figure 1. The film thickness increases linearly as a function of the cumulative spraying time for all three systems and the buildup process appeared always very robust for the PAH/citrate and PAH/CD-S systems and slightly less reproducible for the system spermine/PAA (when one compares different independent experiments).

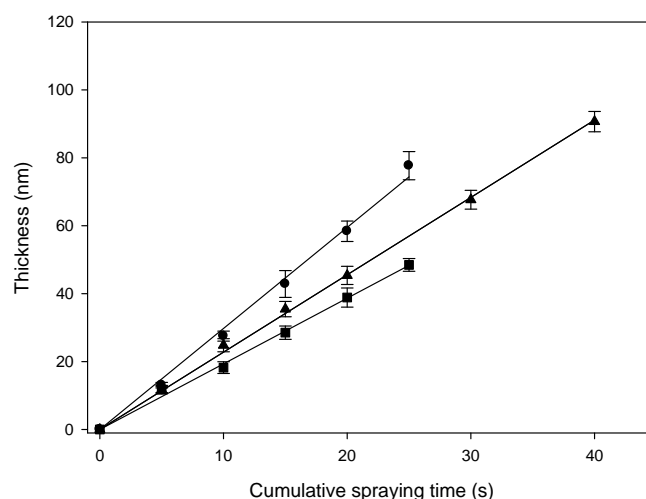


Figure 1: Film thickness (in nm, measured by ellipsometry) as a function of the cumulative spraying time for different chemical pairs: (▲) PAH/citrate, (■) PAH/sulfated-cyclodextrin and (●) spermine/PAA. The films were made by simultaneous spraying of solutions at 0.5 mg/mL at pH 7.5, except for spermine which was at 2 mg/mL at pH 7.5. The spraying rates (expressed in monomers or molecules per second) were respectively equal to (▲) 1.55×10^{-3} mol/s for the PAH and 1.01×10^{-3} mol/s for the citrate; (■) 1.48×10^{-3} mol/s for the PAH and 6.01×10^{-5} mol/s for the sulfated-cyclodextrin (CD-S); (●) 2.46×10^{-3} mol/s for the spermine and 2.31×10^{-3} mol/s for the PAA. The spraying step time between two thickness measurements was 5 s. The error bars represent \pm standard deviations which are determined from 10 measurements performed on a same substrate.

We also investigated the influence of the spraying time of a spraying step (between two consecutive thickness measurements) on the buildup process (see figure S2-S4 of supporting information). Within experimental error one can conclude that in first approximation this parameter does not play a role for the systems PAH/citrate and PAH/CD-S. For the system spermine/PAA, the reproducibility is too poor to draw any conclusion, yet it seems that it doesn't play a role either. A similar conclusion was also obtained for the investigated polycation/polyanion systems^{10, 12}. Thus, in the forthcoming experiments we always keep the spraying time between two thickness measurements constant and equal to 5 seconds.

The spray-assisted layer-by-layer buildup of films with the same constituents was also investigated for comparison. The buildup process was performed by spraying each constituent for 5 seconds during each deposition step. Two types of experiments were done: in one type of experiment, after each deposition step, the film was dried without rinsing and the thickness measured before the film buildup was continued. In the other experiment, after each 5 second deposition step, the film was rinsed for 5 seconds with pure water before it was dried and its thickness measured. Figure 2 summarizes the obtained results. Films always grow much faster in the absence of rinsing step when compared to those obtained with a rinsing step in between two deposition steps. A similar effect was observed by Izquierdo et al. for films obtained by alternate spraying of PAH/PSS.⁵ Poor reproducibility was observed with the system spermine/PAA compared to PAH/citrate and PAH/CD-S. When a rinsing step is performed in between two deposition steps, the film does even dismantle for this system. From Figure 2, it comes also out that the drying step that follows the rinsing step has no influence on the film buildup. It is interesting to notice that, at pH 5.4, Sato et al.^{13, 14} observed an exponential increase of the thickness of PAH/ α -sulfated cyclodextrins LbL films obtained by dipping whereas when the α -sulfated cyclodextrin was replaced by β -sulfated cyclodextrins the LbL film growth was linear.

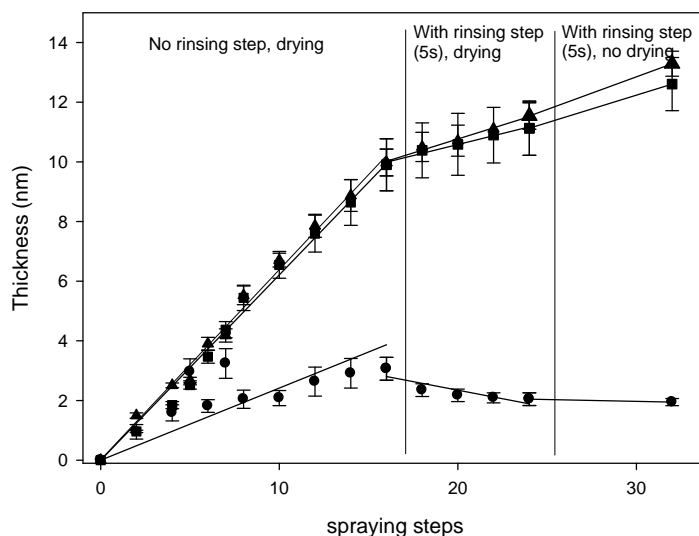


Figure 2 : Evolution of the film thickness (in nm) of spray-assisted LbL film constructions. Each deposition step takes place over 5 s. The initial buildup (steps 1 to 16) is performed by drying the film after each deposition step without rinsing. The film is then constructed (steps 17 to 24) by rinsing after each deposition step (by spraying during 5 s with pure water) before drying and measuring the film thickness. Finally, different buildup steps are also performed by applying a rinsing step after each deposition step but without drying the film between two consecutive buildup steps (steps 25 to 31). The film is then only dried at the end of the deposition process before thickness measurement. (▲) PAH/citrate, (■) PAH/sulfated-cyclodextrin and (●) spermine/PAA films prepared by alternate spraying as a function of the spraying steps. The spraying rates were maintained constant at (▲) 1.55×10^{-3} mol/s for the PAH and 1.01×10^{-3} mol/s for the sodium citrate; (■) 1.55×10^{-3} mol/s for the PAH and 8.00×10^{-5} mol/s for the sulfated-cyclodextrin (CD-S); (●) 1.09×10^{-3} mol/s for the spermine and 3.06×10^{-3} mol/s for the PAA. The error bars represent \pm standard deviations which are determined from 10 measurements performed on a same substrate.

PAH/Citrate system

We now investigate in more details the film buildup by simultaneous spraying of PAH and citrate solutions. We first concentrate on the case where both solutions are sprayed at pH 7.5. Previous studies¹² of simultaneous spraying of polycations and polyanions revealed that the spraying rate ratio between the two constituents is an essential parameter of the process. We thus investigated the influence of this parameter on the film buildup. This can be done in two ways, by keeping the PAH (resp. citrate) spraying rate constant and varying that of citrate (resp. PAH). Figure 3 shows the evolution of the growth rate versus the spraying rate ratios for both cases. When the spraying rate of citrate is varied by changing the concentration of citrate in the solution and that of PAH maintained constant, the thickness increment first increases before reaching a plateau. For the highest explored PAH concentration, the plateau could not be attained experimentally because it would have

required a too high citrate concentration which would have hindered the pH adjustment to 7.5.

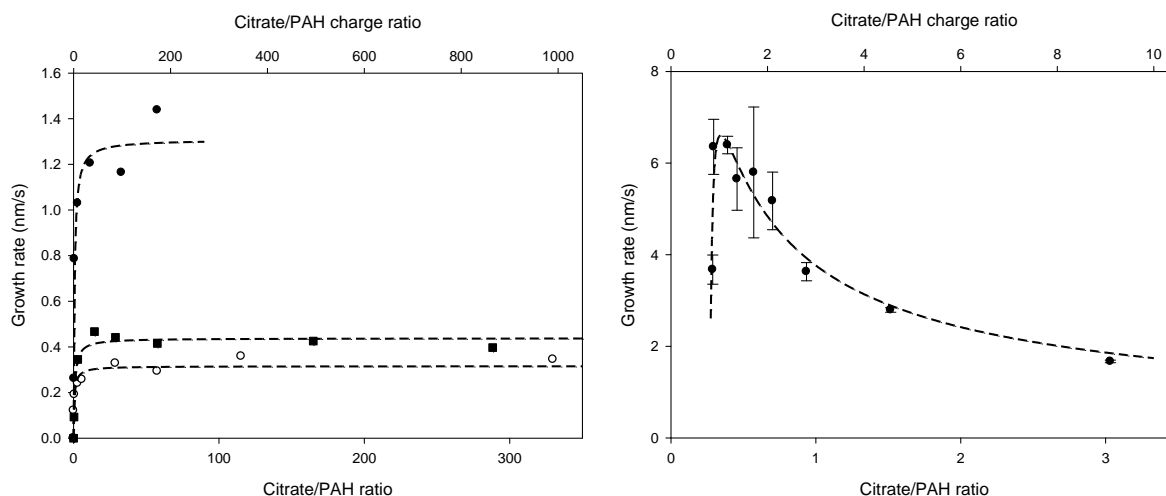


Figure 3 : Growth rate (in nm/s) of simultaneous spraying of poly(allylamine hydrochloride) (PAH)/ sodium citrate films obtained by simultaneous spraying of the two constituents at pH 7.5 as a function of the sodium citrate/PAH spraying rate ratio. The axis above corresponds to the same citrate/PAH spraying rate ratio but expressed in [charges carried by citrate]/[charge carried by PAH].. (left): For the curve (O,■,● respectively), the PAH spraying rate is fixed at $1.45 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-5}$ mol/s, $2.9 \times 10^{-4} \pm 4 \times 10^{-5}$ mol/s and $1.3 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-4}$ mol/s respectively and the spraying rate of sodium citrate is varied by varying the sodium citrate concentration of the sprayed solution. (right): For the curve (▲), the sodium citrate spraying rate is maintained constant at $4.8 \times 10^{-2} \pm 5.7 \times 10^{-3}$ mol/s (in monomer equivalent) whereas that of PAH is changed.

The existence of such a plateau contrasts with what was observed for the films obtained by simultaneous spraying of PAH and PSS or PAH and poly(glutamic acid) where one always passes through a maximum of growth rate for an optimal polyanion/polycation spraying rate ratio. By keeping the spraying rate of citrate constant and varying that of PAH, one observes that the growth rate passes through a maximum when the spraying rate of PAH is increased. There is thus a strong dissymmetry between the influence of PAH and that of citrate as far as the film growth is concerned. For a constant citrate/PAH ratio, the growth rate of the films increases, in first approximation, linearly with absolute [citrate] and [PAH] spraying rates (see figure S5). A similar result was obtained for the PAH/PSS systems¹². For comparison we determined, at a same pH, the growth rate of PAH /poly(acrylic acid) (PAA) films versus the PAA/PAH spraying rate ratio (see figure S6). As for the already investigated polycation/polyanion systems, the film growth rate passes through a maximum (2.2 nm/s at a PAA/PAH ratio of 0.64) and tends to zero at large excess of PAA or PAH.

The evolution of the film morphology was determined by AFM in contact mode in the dry state as a function of the cumulative spraying time. Figure 4 shows that during the initial

deposition times, the substrate is covered by small droplets. As the spraying time increases, a smooth film that ultimately totally covers the substrate forms. The topology of the film resembles that of a liquid, similar to what was observed for the system PAH/PGA (PGA: poly(glutamic acid)). This is different from the system PAH/PSS (PSS : poly(styrene sulfonate)) where the sprayed films seemed to be composed of small grains.¹²

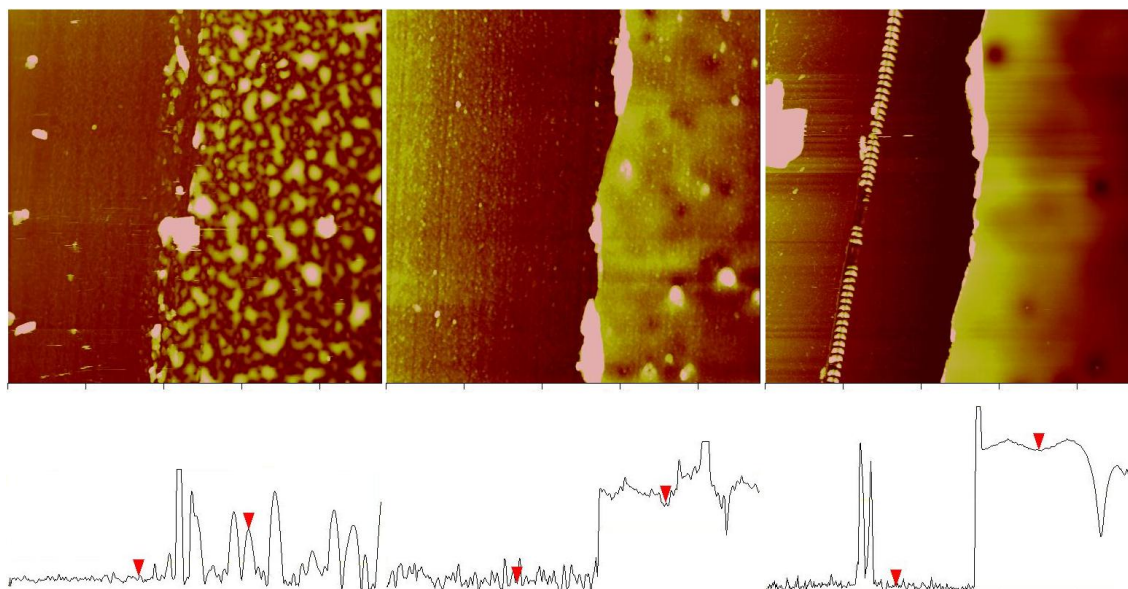


Figure 4 : AFM pictures showing the morphology (top) and line profiles (bottom) of SSCIS films made of PAH/sodium citrate on silicon wafers. The images were taken in the dry state in contact mode. From left to right : cumulated spraying times of 5 s, 15 s, and 25 s with a spraying step time of 5 seconds, spraying rates of the compounds were of $5.07 \times 10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}$ for the sodium citrate and of $1.44 \times 10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}$ for the PAH, corresponding to a citrate/PAH spraying ratio of 0.28. The pH is 7.5. Scan areas are $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$. For a proper determination of height profiles, that is, the film thickness, the films were scratched. From left to right: the vertical distance between the two red arrows is 15 nm, 25.8 nm and 43.9 nm respectively.

We compared this morphology to that of the chemically closest polycation/polyanion system, PAH/ PAA, obtained by simultaneous spraying of the two constituents at pH 7.5 (see figure S7). In contrast to PAH/citrate, the film presents a grainy morphology.

In order to determine the film composition we performed XPS experiments on films obtained at different citrate/PAH spraying rate ratios. A typical XPS survey spectrum exhibits photoelectron peaks attributed to C_{1s} (285 eV), O_{1s} (533 eV), N_{1s} (400 eV) and a small amount of chlorine (Cl_{2p} , 200 eV), zinc (Zn_{2p} , 1021 eV) and silicon (Si_{2p} , 100 eV) attributed to the substrate (see Figure S8 of Supporting Information). The atomic composition of the film is given in table 1. The counter ion chloride, originally present in the PAH reactant, is

detected in very low quantity indicating that the formation of the film is mainly based on the interaction between NH_3^+ and COO^- groups.

citrate	PAH	C _{1s}	N _{1s}	O _{1s}	Cl _{2p}	Si _{2p}	Zn _{2p}
mol/s ($\times 10^{-3}$)	mol/s ($\times 10^{-3}$)	At. %	At. %	At. %	At. %	At. %	At. %
0,33	1,39	71,8	13,2	14,4	0,6	/	/
1,58	1,39	72,3	13	14,2	0,5	/	/
3,27	1,25	70,3	12,8	16,4	0,5	/	/
40,69	1,24	67,3	10,4	19,1	0,3	2,7	0,2

Table 1 : XPS composition for PAH/Citrate films for various citrate/PAH spraying rate ratios.

X-Ray Photoelectron spectroscopy is a quantitative technique and the area of each peak is proportional to the number of selected atoms in the volume probed by the technique. In order to quantify the ratio between PAH and citrate, we have selected the area of N_{1s} high resolution spectrum as a marker of the amount of PAH and the area of carboxylate components on the C_{1s} high resolution spectrum as a marker of citrate molecules. The C_{1s} high resolution spectra of sodium citrate powder, PAH powder and a PAH/citrate film are given in figure 5. The peak fitting of the C_{1s} spectrum of PAH/citrate film is composed of five components attributed to CH_x (285.0 eV), C-N (285.9 eV), C-O (286.6 eV), ketones and amide (288.1 eV) and carboxylic acids (289.1 eV). This last component is considered to be characteristic of the citrate component in the films.

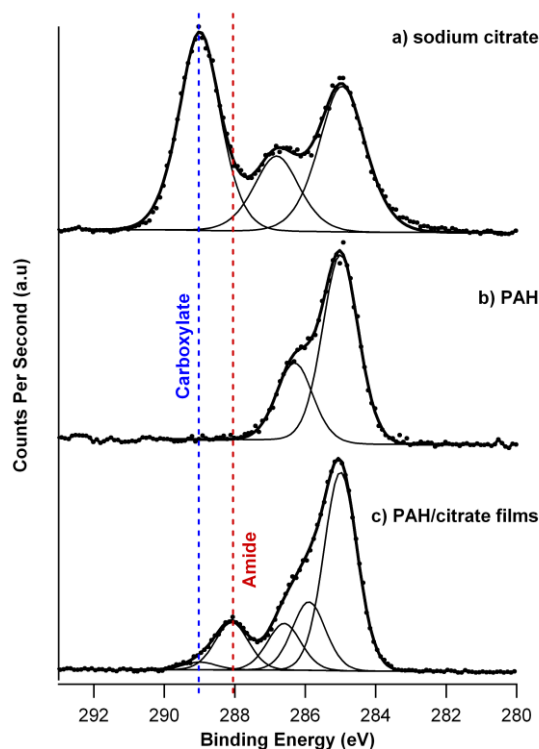


Figure 5 : Comparison of XPS C_{1s} spectra for a) sodium citrate powder, b) poly(allylamine) powder and c) PAH/ citrate film. The presence of a large amide band is characteristic of the elaboration of this film. The PAH/Citrate film as obtained by simultaneous spraying of PAH and Citrate solutions (0.5 mg/mL, pH 7.5), with steps of 5 s of spraying and 5 s of Milli-Q water sprayed for rinsing.

This component has a very small area and the composition of the films based on XPS spectra gives a very high deficit of citrate in the films (see Table 2). The ratio of carboxylate/nitrogen in the film lies around a mean value of 0.15 and the electroneutrality of the films can not be fulfilled. However, a component attributed to amide or ketones bonds (288.1 eV), which was unexpected in such a film, is also present on the C_{1s} spectrum. This component is only detectable when the elaboration of the film is effective (see figure 5) and is also observed for PAH/PAA films (data not shown).

Chapitre IV. Pulvérisation simultanée de polyélectrolytes et de petites molécules multichargées

citrate (mol/s)	PAH (mol/s)	COOH area	COO ⁻ area	NH ₃ ⁺ area	NH ₂ area	COOH/(Ntotal)	(COO ⁻)/ NH ₃ ⁺	(COO ⁻ +COOH)/ (Ntotal)
		(289.1eV)	(288.1eV)	(401.8eV)	(400eV)			
(x10 ⁻³)	(x10 ⁻³)	Cps.eV	Cps.eV	Cps.eV	Cps.eV	in the film	in the film	in the film
0.33	1.39	15	63	64	74	0.11	0.98	0.56
1.58	1.39	23	59	65	77	0.16	0.9	0.58
3.27	1.25	19	72	73	63	0.14	0.99	0.67
40.69	1.24	15	90	83	33	0.13	1.08	0.9

Table 2 : Ratio of carboxylate over nitrogen for PAH/citrate films for different citrate/PAH spraying rate ratios.

We assume that the formation of amide bonds results either from the reaction between carboxylic groups of citrate and amine groups of PAH when the film is exposed to ultra-high vacuum prior to XPS measurements (the deshydration of the films would favor the condensation between carboxylic acid and amine moieties resulting in an amide group and the elimination of a water molecule) or from the interaction between carboxylate groups and protonated amines which would induce a shift of the photoelectron peak toward lower binding energy in the XPS spectrum from 289.1 eV to 288.1 eV (see Fig 5c). With this assumption, the signal of the “free” carboxylate groups in the film arises from two contributions: that of carboxylic acid components (289.1 eV) and that of the carboxylate groups in interaction with protonated amine groups from the amide component (288.1 eV). The protonated amine NH₃⁺ can be detected on the N1s high resolution spectrum at a binding energy of 401.3 eV whereas the primary amine NH₂ component is located at a binding energy of 399.4 eV. It is then possible to calculate a corrected ratio between the carboxylate groups from the citrate molecules and the protonated amine of the PAH chains. Table 2 summarizes the corrected area of each component of interest (COOH, COO⁻, NH₂, NH₃⁺). One can notice that estimated amounts of carboxylate groups corresponding to the components at 288.1 eV and that of the protonated amines corresponding to the

Chapitre IV. Pulvérisation simultanée de polyélectrolytes et de petites molécules multichargées

components at 401.3 eV are almost equal. This allows to satisfy the electroneutrality of the film almost entirely through intrinsic charge compensation and is also in accordance with the small amount of chloride ions detected in the film. The ratio of the total amount of C_{1s} involved in carboxylate or carboxylic groups to the amount of N_{1s} involved in NH₂ and NH₃⁺ groups is always smaller than 1 and increases when the citrate/PAH spraying rate ratio increases. The composition of the film is thus dependent on the spraying rate ratios and it becomes close to 1 at high citrate/PAH spraying rate ratios. This contrasts with the findings on the simultaneous spraying of PAH and PSS where the film composition and thus charge ratio was independent of the PSS/PAH spraying rate ratio¹⁵ and always close to 1. We have compared the results obtained on the PAH/citrate films with that of polyallylamine (PAH)/polyacrylic acid (PAA) films. A typical XPS spectrum is given in figure S8 and the results are summarized in table 3. As seen previously, the major component for carboxylate groups is located at 288.1eV and the ratio between COO⁻ and NH₃⁺ is very close to 1. In this case the amount of (COOH + COO⁻) groups and that of (NH₂ + NH₃⁺) groups are almost equal, contrary to the PAH/citrate case. Electroneutrality is again ensured within experimental error, through intrinsic charge compensation.

PAA (mol/s) (x10 ⁻³)	PAH (mol/s) (x10 ⁻³)	COOH area (289.1e V)	COO ⁻ area (288.1eV)	NH ₃ ⁺ area (401.8eV)	NH ₂ area (400eV)	COOH/(Ntotal) in the film	(COO ⁻)/NH ₃ ⁺ in the film	(COO ⁻ +COOH)/ (Ntotal) in the film
		Cps.eV	Cps.eV	Cps.eV	Cps.eV			
0.5	0.5	33	112	100	41	0.23	1.12	1.03

Table 3 : XPS results for PAH/PAA film.

We have also investigated the effect of the pH of the buildup solutions on the PAH/citrate films growth process. Both the PAH and the citrate solutions were sprayed at the same pH. The pH of the solutions was adjusted by addition of HCl or NaOH. For all the investigated pH values, the films always grew linearly with the total spraying time. Figure 6 shows the evolution of the growth rate as a function of the pH. Below pH 3, no buildup takes place.

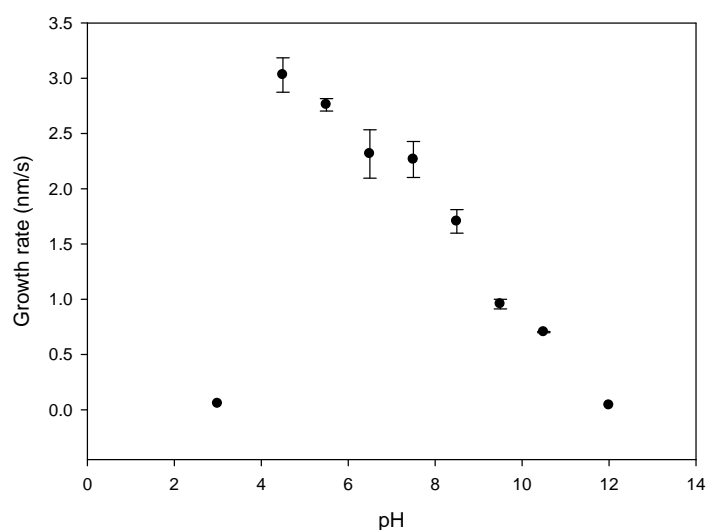


Figure 6 : Growth rate of PAH/citrate films versus the pH of the sprayed solutions. The spraying was performed with sodium citrate (solution at 12 mg/mL, spraying rate of $1.92 \times 10^{-2} \pm 2.07 \times 10^{-3}$ mol/s) and PAH (solution at 0.5 mg/mL, spraying rate of $1.56 \times 10^{-3} \pm 2.72 \times 10^{-5}$ mol/s) corresponding to a Sodium citrate/PAH sprayed ratio of 12.32.

One observes the presence of a maximum of the growth rate at around pH 4.5. The existence of such an optimal pH is expected since the pKas of citrate are 3.1, 4.7 and 6.4. What is unexpected is that the maximum of growth rate is observed for a pH close to 4.5 when only 1.5 carboxylic groups out of the 3 groups of the citrate molecule should be in their carboxylate form. One could have expected a maximum at around pH 7.5 or 8 when all the carboxylic groups are in their carboxylate form whereas the amine groups of PAH are still positively charged. We also followed the evolution of the film morphology as a function of pH. Figure S9 shows typical morphologies taken by AFM for films built at different pHs and corresponding to 35 s of simultaneous spraying. One observes that the substrate is always covered by liquid-like islands. Above pH 8.5 the size of these islands strongly decreases. By spraying a long enough time, the substrate becomes finally totally covered by a PAH/citrate film at all pHs.

Finally, we performed streaming potential measurements in order to determine the zeta potential for films built at pH 7.5. The results are summarized in table 4. The zeta potential is always positive, whatever the citrate/PAH ratio of the sprayed solutions. This indicates that, despite intrinsic charge compensation in the film there must be a small excess of positive charges originating from NH_3^+ groups pointing towards the solution. This excess

should however be small enough to lie within the experimental error of XPS determination (a few percent).

citrate (mol/s)	PAH (mol/s)	sprayed ratio	Zeta potential	Standard deviation
(x10 ⁻³)	(x10 ⁻³)	Citrate/PAH	mV	mV
1.05	1.18	0.89	31.26	1.8
10.52	1.18	8.93	22.33	0.92
70.67	1.14	61.79	31.42	0.7

Table 4 : Streaming potential results for PAH/citrate films.

PAH/sulfated α -cyclodextrin

As for the system PAH/citrate, we first investigated the influence of the PAH/CD-S spraying rate ratio on the film buildup.

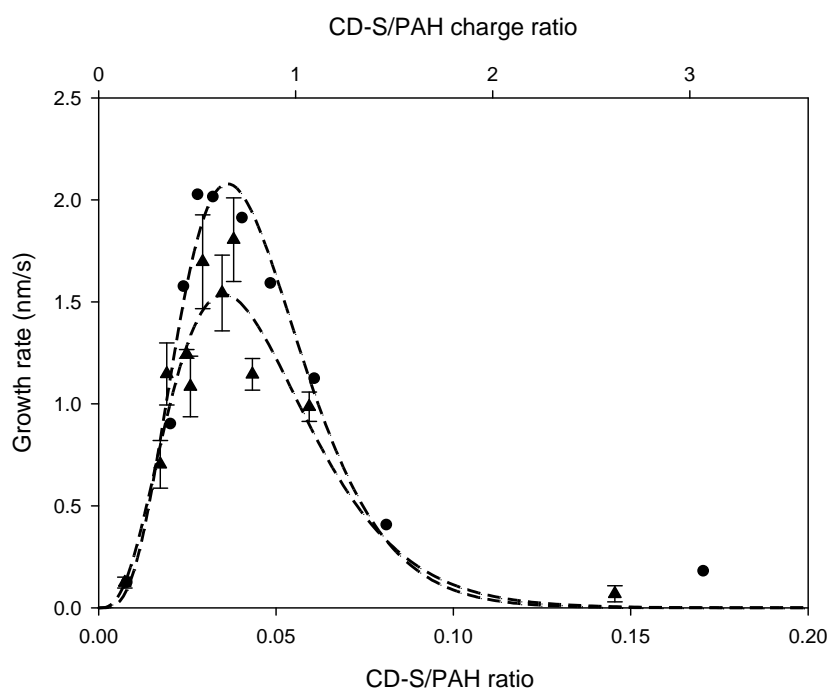


Figure 7 : Growth rate (in nm/s of spray) of sulfated alpha Cyclodextrin (CD-S)/poly(allylamine hydrochloride) (PAH) films by simultaneous spraying of both constituents at pH 7.5 as a function of the CD-S/PAH spraying rate ratio. The axis above is the same CD-S/PAH ratio but expressed in [charges carried by sulfated cyclodextrin]/[charge carried by PAH]. For the curve (●), the PAH spraying rate is maintained constant at $1.46 \times 10^{-3} \pm 2.7 \times 10^{-5}$ mol/s and the spraying rate of CD-S is varied. For the curve (▲), the CD-S spraying rate is maintained constant at $3.45 \times 10^{-5} \pm 2.97 \times 10^{-6}$ mol/s whereas that of PAH is varied. Growth rate determined by ellipsometry following the buildup of the film with the cumulated time of simultaneous spraying.

The Figure 7 represents the evolution of the film growth rate as a function of the spraying rate ratio (expressed in [charges carried by sulfated cyclodextrin]/[charge carried by PAH]) where we assume that all the amines of PAH are in their protonated form. Each sulfated cyclodextrin molecules carries 18 sulfate groups and thus 18 negative charges. The growth rate of the PAH/CD-S film passes through a maximum for an optimal value of the CD-S/PAH spraying rate ratio. This takes place when the spraying rate of the sulfated cyclodextrin is maintained constant while the PAH spraying rate varies and *vice versa*. This maximum corresponds roughly to a spraying rate ratio of 3/4 sulfate/amine. This behavior is similar to what is observed in the case of the simultaneous spraying of PAH/PSS and contrasts with the PAH/citrate case where a plateau is reached at high citrate spraying rate, the PAH spraying rate being held constant.

We have also investigated the film morphology through AFM. By scratching the surface one can easily follow the evolution of the film thickness (and morphology) as a function of the spraying time (see Figure 8).

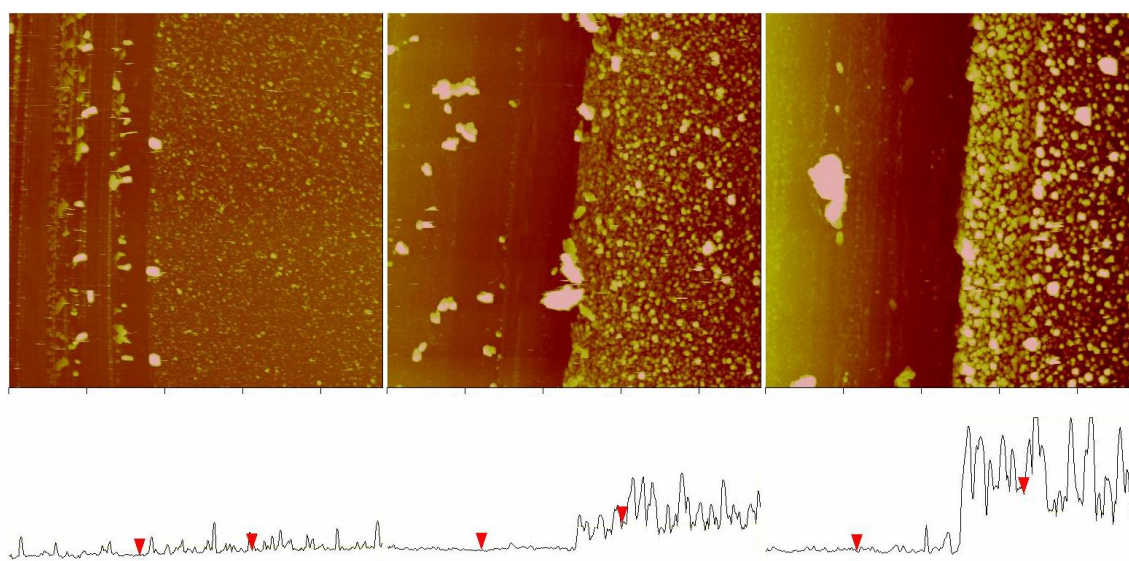


Figure 8 : AFM pictures showing the morphology (top) and line profiles (bottom) of films obtained by simultaneous spraying of PAH and sulfated- α cyclodextrin solutions on silicon wafers. From left to right: cumulated spraying times of 5 s, 15 s, and 25 s with a spraying time-step of 5 second. The spraying rates of the compounds were of $1.44 \times 10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}$ for the PAH and of $4.12 \times 10^{-5} \text{ mol.s}^{-1}$ for the sulfated- α -cyclodextrin, corresponding to a CD-S/PAH sprayed charge ratio of 0.52 (assuming all the PAH amine functions are protonated). The pH is 7.5. Scan areas are $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$. For a proper determination of height profiles, that is, film thickness, the films were scratched. From left to right : the vertical distance between the two red arrows is 4.1 nm, 21.2 nm and 45.7 nm respectively.

In contrast to PAH/citrate, the film does not appear smooth and liquid-like but is granular. During the initial deposition times, the substrate is not fully covered but sparingly seeded by granules. As spraying time increases, the substrate becomes entirely covered but the film remains extremely rough. The morphology of this film is close to what is observed for PAH/PSS films made by (SSCIS)¹². A similar morphology is also observed when PAH and sulfated cyclodextrin are sprayed alternately (figure S10). The size of the grains evolves with the spraying rate ratio, passing through a maximum at the optimal spraying rate ratio (figure 9). This seems to indicate that the film growth rate is directly related to the size of the grains constituting the film.

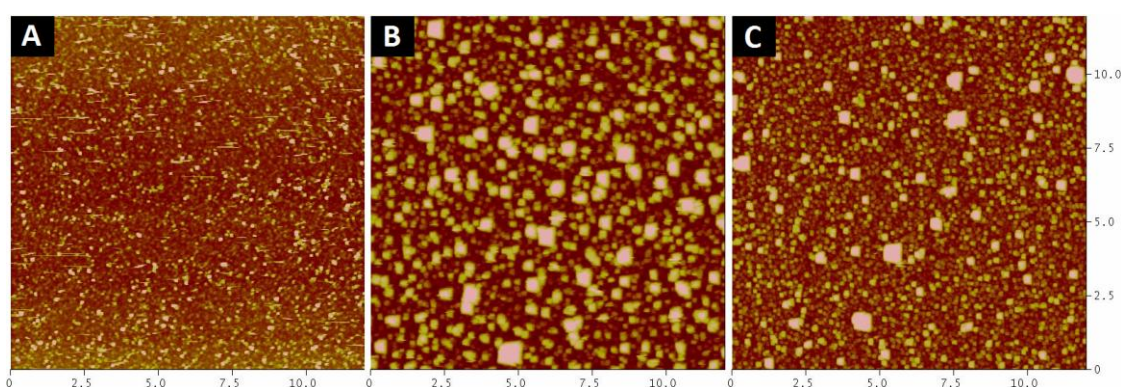


Figure 9 : AFM pictures at different spraying rate ratios of films obtained by simultaneous spraying at pH 7.5 : CD-S/PAH spraying rate ratio expressed in [charges carried by CD-S]/[charges carried by PAH] equal to : A: 0.1455; B: 0.0380; C: 0.0174. Z-scale (from dark-brown to white) is respectively 30, 300 and 200nm. It is assumed that all the amine groups are in their protonated form.

One also observes on figure 9, especially on figure 9B which corresponds to the largest grains, that the grains are of cubic geometry. We verified that this is an experimental artifact due to shape of the silicon nitride of the cantilever.

Next we performed XPS experiments to determine the composition of the films. A typical XPS spectrum is given in figure S8. The S_{2p} transition (170 eV) is characteristic of sulfated cyclodextrin and as for other systems, the N_{1s} transition (400 eV) is a marker of polyallylamine macromolecules. The atomic film composition is summarized in table ST1 of supporting information. The sulfate/amine ratio is then determined from the S_{2p}/N_{1s} area ratio. The results are summarized in table 5.

CD-S (mol/s)	PAH (mol/s)	sprayed ratio	growth rate	XPS		CD-S/PAH ratio in the film
				at% S	at% N	
($\times 10^{-3}$)	($\times 10^{-3}$)	CD-S/PAH	nm/s			
0.251	1.57	0.16	0.39	5.90%	6.20%	0.952
0.084	1.57	0.053	2.46	6.70%	6.60%	1.015
0.042	1.57	0.027	2	6.80%	6.90%	0.986
0.025	1.57	0.016	0.65	6.50%	6.60%	0.985

Table 5 : XPS results for PAH/sulfated cyclodextrin films

Within experimental error one finds that the charges from the sulfate and the amines compensate each other even if for 3 out of the 4 systems a slight deficit in CD-S is measured. In addition, the XPS spectra indicate the absence of Cl⁻ and Na⁺ ions. This confirms that electroneutrality is again obtained through intrinsic charge compensation. Such a 1/1 ratio between sulfate and amine groups was also observed for the PSS/PAH films obtained by simultaneous spraying of the two solutions¹⁵.

Spermine/Poly(acrylic acid)

We first determined the spermine/PAA film growth rate as a function of the spermine/PAA spraying rate ratio. The experiments were performed at pH 7.5. Figure 10 summarizes the results.

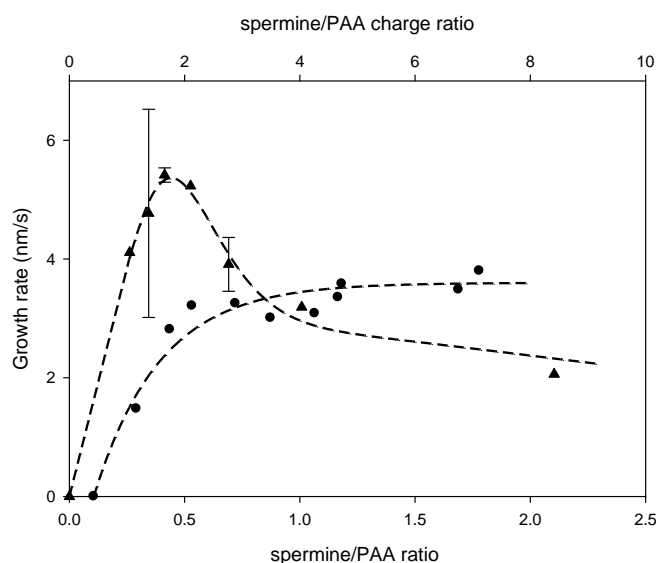


Figure 10 : Growth rate (in nm/s) of spermine/poly(acrylic acid) (PAA) film obtained by simultaneous spraying of spermine and PAA at pH 7.5 as a function of the spermine/PAA spraying rate ratio. The upper abscissa represents the spermine/PAA spraying rate ratio expressed in [charges carried by spermine]/[charge carried by PAA] and the lower abscissa expresses the spermine/PAA spraying rate ratio in [mole of spermine/s]/[mole of monomers of PAA/s]. (●), the PAA spraying rate is held constant and equal to $2.28 \times 10^{-3} \pm 5.21 \times 10^{-5}$ mol/s, and that of the spermine is varied. For the curve (▲), the spermine spraying rate is maintained constant at $1.58 \times 10^{-3} \pm 8.58 \times 10^{-4}$ mol/s whereas that of PAA is changed. The error bars represent \pm SD.

While one passes through a maximum of the growth rate for an optimal spermine/PAA ratio when the spraying rate of PAA is maintained constant, the curve reaches a plateau when the spraying rate of spermine is maintained constant and that of PAA is varied. This is similar to what was observed for the PAH/citrate case. Finally, we also determined the film morphology. Figure S12 shows the image and the profile of such a spermine/PAA film corresponding to 35 s of cumulated spraying time and subsequent scratching. Contrary to PAH/CD-S, this system leads to very smooth films with a RMS of 2 nm for a film thickness of 39 nm. The smoothness of the film seems to indicate that it behaves more or less like a liquid.

Discussion

We have found two different behaviors for the buildup process of films obtained by simultaneous spraying of polyelectrolytes and small multicharged molecules: for the systems (PAH/citrate) and (spermine/ PAA) the film growth rate increases and then reaches a plateau

when the spraying rate of the polyelectrolyte is maintained constant while the spraying rate of the small molecules is increased. When the spraying rate of the small molecule is maintained constant and that of the polyelectrolyte is varied, the film growth rate passes through a maximum for an optimal small molecule/polyelectrolyte spraying rate ratio. In contrast, for the system (PAH/CD-S) the film growth rate curve always passes through a maximum for an optimal spraying rate ratio of the two constituents whatever the constituent whose spraying rate is maintained constant. These different behaviors can be explained if one assumes that the interactions between sulfated-cyclodextrin and PAH are strong whereas those between citrate and PAH and between PAA and spermine are weak. Indeed, the simultaneous spraying of two solutions leads to the formation of a thin liquid film. One can assume that (polyelectrolyte/small molecule) complexes already form in this liquid film and then diffuse towards the substrate. For the film to grow on the substrate, the polyelectrolytes that interact in solution with the small multicharged molecules should not be fully decorated by them. Full decoration would lead to a charge reversal and suppress charge fluctuations along the chains. Yet, it is these charge fluctuations that allow the formation of complexes, constituted of several polyelectrolyte chains, linked together by the small molecules and that also drive the continuous film buildup on the substrate: the film which forms being nothing else than a very large (polyelectrolyte/small molecule) complex. Thus, if the interactions between the polyelectrolytes and the small molecules are very strong (case of PAH and sulfated-cyclodextrin), one observes a maximum of film growth rate when the concentration of small molecules in the liquid film is such that, during the diffusion process of the polyelectrolytes towards the surface, the chains become only partially decorated by the small molecules. And indeed, the maximum growth rate is observed for a CD-S/PAH charge/charge spraying rate ratio which is of the order of 0.7 corresponding to a small excess of amine groups. The PAH chains should thus be only partially decorated with CD-S. The decorated polyelectrolyte chains then appear as polyampholytes. Negative (resp. positive) areas along the chains can then interact with positive (resp. negative) areas along other chains that belong to the film. On the contrary, when one of the constituents is sprayed in large excess, the polyelectrolytes that reach the substrate are almost fully charged (either positively when the polycation is sprayed in large excess or negatively when the negative multicharged molecule is sprayed in large excess). The polyelectrolytes can thus no longer interact with the surface that is itself either strongly positive or negative. Hence, at

large excess of one of the two constituents, the film does not grow. This implies the existence of an optimal spraying rate ratio which corresponds to a maximum of film growth rate.

Let us now focus on the case of small multicharged molecules that interact weakly with the polyelectrolytes. This is assumed to be the case for PAH and citrate and for spermine and PAA. In these cases, when the small molecules are sprayed in large excess with respect to the polyelectrolyte, an equilibrium will be reached between small molecules that are bound to the polyelectrolyte chains and those from the solution. This is a dynamic process so that, at any moment, there exist charge fluctuations along the polyelectrolyte chains and on top of the film that deposits on the substrate. Due to these fluctuations, the polyelectrolyte chains that reach by diffusion the film deposited on the substrate can always interact attractively, be anchored to the film and thus contribute to the buildup. Thus, a plateau should be reached for the film growth rate when the polyelectrolyte spraying rate is maintained constant while increasing that of the small molecules. Moreover, it is expected that this plateau value is proportional to the spraying rate of the polyelectrolyte as it is observed for the PAH/citrate case (Figure 3 **(left)**). When the spraying rate of the small molecules is maintained constant while that of the polyelectrolyte is increased, the film growth rate should first increase. Yet, when the amount of sprayed polyelectrolyte becomes too high compared to that of the small molecules, the polyelectrolytes become only sparingly decorated with small molecules while reaching the surface. This should lead to a decrease of the film growth rate. One should thus observe an optimal spraying rate ratio as for the case of strong interactions between the small molecules and the polyelectrolytes. This is indeed observed for the spermine/PAA and the PAH/citrate systems. The assumptions of strong interactions between sulfated-cyclodextrins and PAH and of weak interactions between citrate groups and PAH could also explain the similarity of granular structures of the PAH/CD-S and PAH/PSS films as well as the liquid-like structure of PAH/citrate and spermine/PAA films obtained by simultaneous spraying of the two constituents. Moreover, the difference in strength of the interactions might also explain the 1:1 sulfate/amine composition of the PAH/CD-S films whatever the spraying rate ratio of the two constituents. For the weaker interactions between the small molecules and the polyelectrolytes as for

PAH/citrate, one always expects an excess of amines in the film, as observed, and this excess should diminish as the citrate spraying rate increases while the PAH one remains constant.

It is interesting to notice that for film buildups by simultaneous spraying of polycations and polyanions, one observes the existence of an optimal spraying rate ratio whatever the constituent whose spraying rate is held constant. We observe the same behavior for strong interactions between polyelectrolyte/small molecules systems. This is expected since the interactions between polycations and polyanions can be considered as irreversible since polycations and polyanions interact through many points. Due to entropic reasons, one polyelectrolyte chain can no longer be totally separated from other ones of opposite charge. The presented explanation seems thus to be fully general.

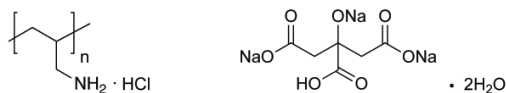
References

1. Schmitt, J.; Grunewald, T.; Decher, G.; Pershan, P. S.; Kjaer, K.; Losche, M., Internal Structure of Layer-by-Layer Adsorbed Polyelectrolyte Films - a Neutron and X-Ray Reflectivity Study. *Macromolecules* **1993**, *26*, 7058-7063.
2. Decher, G., Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites. *Science* **1997**, *277*, 1232-1237.
3. Cho, J.; Char, K.; Hong, J. D.; Lee, K. B., Fabrication of highly ordered multilayer films using a spin self-assembly method. *Advanced Materials* **2001**, *13*, 1076.
4. Schlenoff, J. B.; Dubas, S. T.; Farhat, T., Sprayed Polyelectrolyte Multilayers. *Langmuir* **2000**, *16*, 9968-9969.
5. Izquierdo, A.; Ono, S. S.; Voegel, J. C.; Schaaf, P.; Decher, G., Dipping versus spraying: Exploring the deposition conditions for speeding up layer-by-layer assembly. *Langmuir* **2005**, *21*, 7558-7567.
6. Merrill, M. H.; Sun, C. T., Fast, simple and efficient assembly of nanolayered materials and devices. *Nanotechnology* **2009**, *20*, (7).
7. Krogman, K. C.; Lowery, J. L.; Zacharia, N. S.; Rutledge, G. C.; Hammond, P. T., Spraying asymmetry into functional membranes layer-by-layer. *Nature Materials* **2009**, *8*, 512-518.

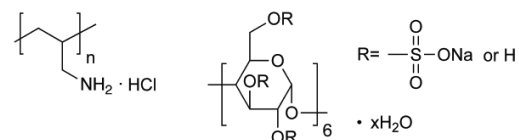
8. Michel, A.; Izquierdo, A.; Decher, G.; Voegel, J. C.; Schaaf, P.; Ball, V., Layer by layer self-assembled polyelectrolyte multilayers with embedded phospholipid vesicles obtained by spraying: Integrity of the vesicles. *Langmuir* **2005**, *21*, 7854-7859.
9. Porcel, C.; Lavalle, P.; Decher, G.; Senger, B.; Voegel, J. C.; Schaaf, P., Influence of the polyelectrolyte molecular weight on exponentially growing multilayer films in the linear regime. *Langmuir* **2007**, *23*, 1898-1904.
10. Porcel, C. H.; Izquierdo, A.; Ball, V.; Decher, G.; Voegel, J.-C.; Schaaf, P., Ultrathin coating of (Poly(glutamic acid)/polyallylamine) films deposited by continuous and simultaneous spraying. *Langmuir* **2005**, *21*, 800-802.
11. Lefort, M.; Popa, G.; Seyrek, E.; Szamocki, R.; Felix, O.; Hemmerlé, J.; Vidal, L.; Voegel, J.-C.; Boulmedais, F.; Decher, G.; Schaaf, P., Spray-on organic/inorganic films: A general method for forming ultrathin coatings by interfacial precipitation reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10110-10113.
12. Lefort, M.; Boulmedais, F.; Jierry, L.; Gonthier, E.; Voegel, J. C.; Hemmerlé, J.; Lavalle, P.; Ponche, A.; Schaaf, P., Simultaneous Spray Coating of Interacting Species: General Rules Governing the Poly(styrene sulfonate)/Poly(allylamine) System. *Langmuir* **2011**, *27*, 4653-4660.
13. Sato, K.; Suzuki, I.; Anzai, J., Preparation of polyelectrolyte-layered assemblies containing cyclodextrin and their binding properties. *Langmuir* **2003**, *19*, 7406-7412.
14. Sato, K.; Suzuki, I.; Anzai, J., Layered assemblies composed of sulfonated cyclodextrin and poly(allylamine). *Colloid and Polymer Science* **2004**, *282*, 287-290.
15. Lefort, M.; Boulmedais, F.; Jierry, L.; Gonthier, E.; Voegel, J. C.; Hemmerlé, J.; Lavalle, P.; Ponche, A.; Schaaf, P., Simultaneous Spray Coating of Interacting Species: General Rules Governing the Poly(styrene sulfonate)/Poly(allylamine) System. **2011**, *27*, 4653.

IV.4: Article 3 (supporting information)

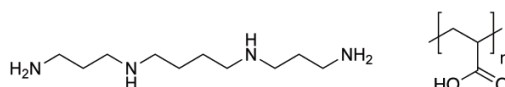
poly(allylamine • HCl) / sodium citrate



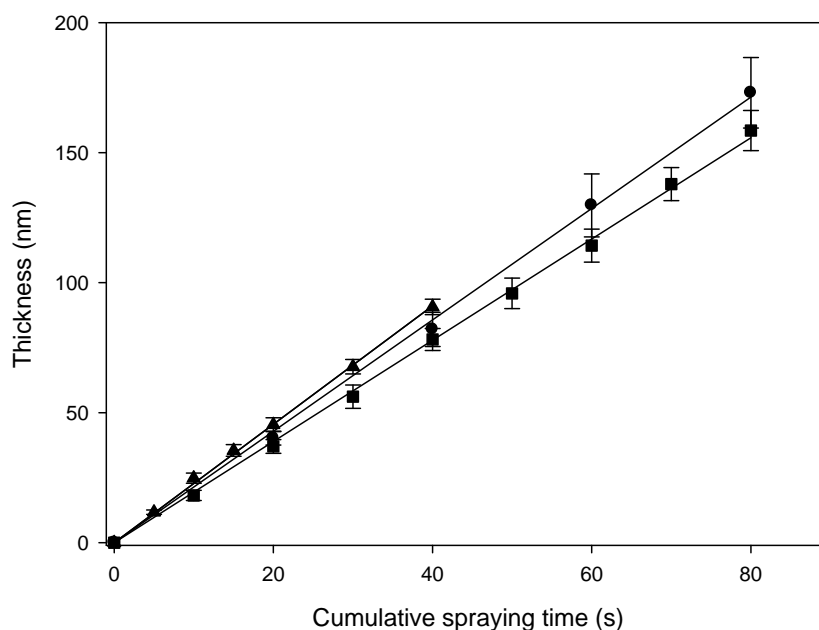
poly(allylamine • HCl) / sulfated - cyclodextrin



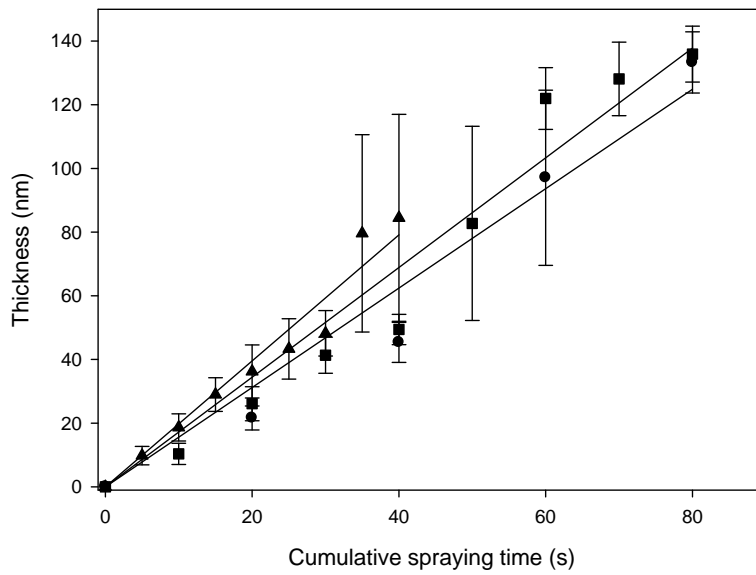
spermine / poly(acrylic acid)



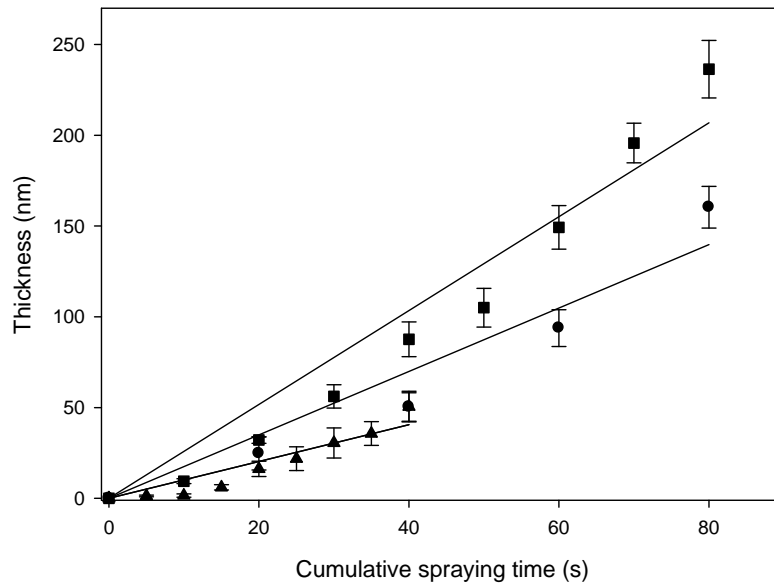
S1: Structures of the compounds of the three systems studied in the article.



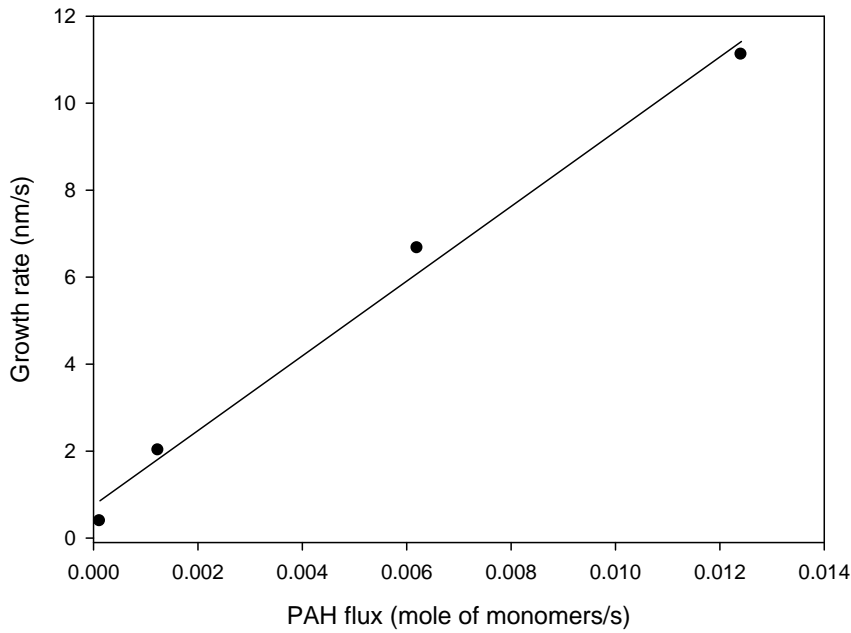
S2: Thickness (in nm) of PAH/ sodium citrate films (made by simultaneous spraying with solutions at 0.5 mg/mL at pH 7.5) as a function of the cumulative spraying time (in second). For the curve ▲, ■, ●, the spraying time between two consecutive drying steps and thickness measurements is 5 s, 10 s and 20 s, respectively. The spraying rate is maintained constant at 1.55×10^{-3} mol/s for the PAH and 1.01×10^{-3} mol/s for the sodium citrate.



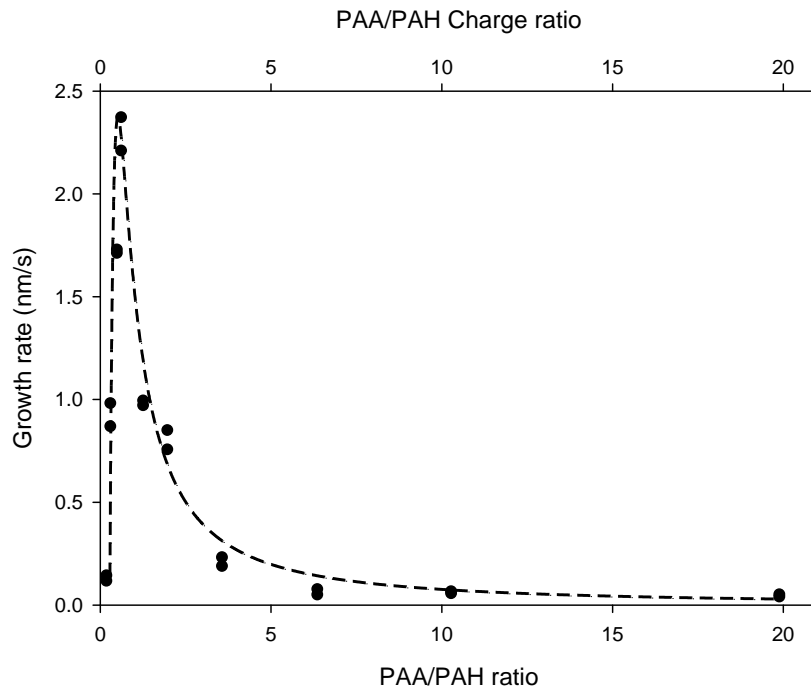
S3: Thickness (in nm) of PAH/sulfated cyclodextrin films (made by simultaneous spraying with solutions at 0.5 mg/mL at pH 7.5) as a function of the cumulative spraying time (in second). For the curve ▲, ■, ●, the spraying time between two consecutive drying steps and thickness measurements is 5 s, 10 s and 20 s, respectively. The spraying rate is maintained constant at 1.55×10^{-3} mol/s for the PAH and 8.00×10^{-5} mol/s for the sulfated-cyclodextrin (CD-S).



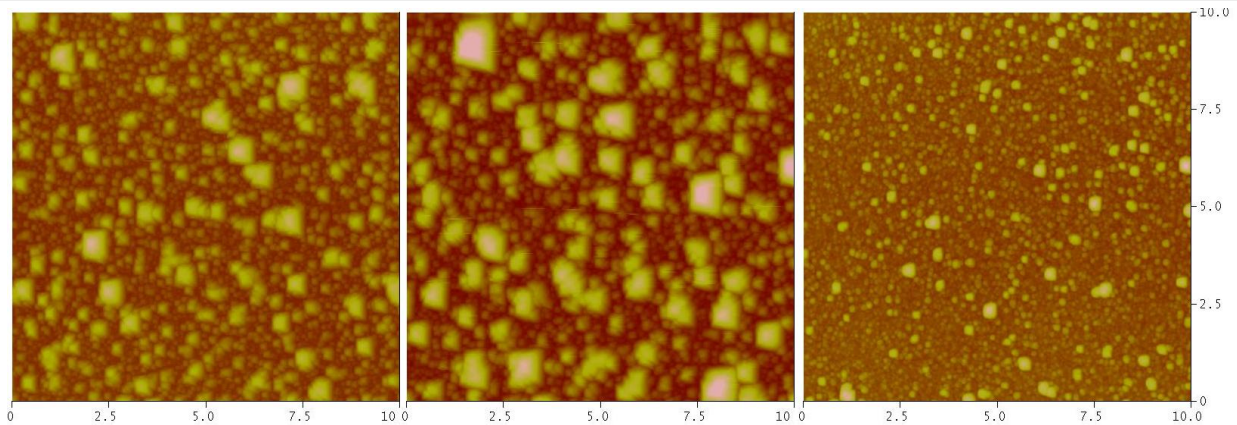
S4: Thickness (in nm) of spermine/PAA films (made by simultaneous spraying with solutions at 0.5 mg/mL at pH 7.5) as a function of the cumulative spraying time (in second). For the curve ▲, ■, ●, the spraying time between two consecutive drying steps and thickness measurements is 5 s, 10 s and 20 s, respectively. The spraying rate is maintained constant at 1.09×10^{-3} mol/s for the spermine and 3.06×10^{-3} mol/s for the PAA.



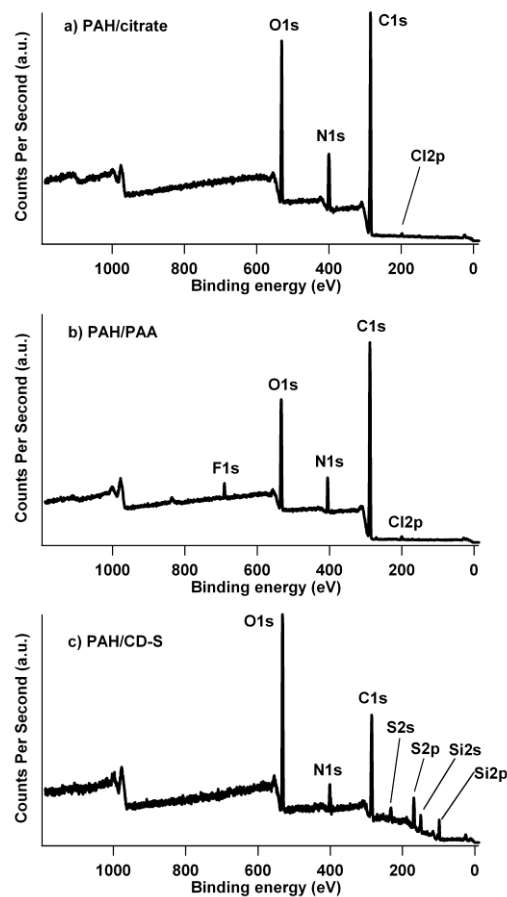
S5: Growth rate (in nm/s of spray) of PAH/Citrate films obtained by simultaneous spraying of the two solutions at pH 7.5 as a function of the PAH flux (mole of monomer/s) for a constant Citrate/PAH spraying rate ratio of 0.87.



S6: Growth rate (in nm/s of spray) of poly(allylamine hydrochloride) (PAH)/ poly(acrylic acid) (PAA) of films obtained by simultaneous spraying of PAA and PAH at pH 7.5 as a function of the PAA/PAH spraying rate ratio (bottom scale : expressed in monomers, top scale : expressed in charge). The PAH spraying rate is fixed at $1.31 \times 10^{-3} \pm 1.4 \times 10^{-4}$ mol/s, and PAA one's varies. The spraying step time is 5 seconds and washing time is 5 seconds.

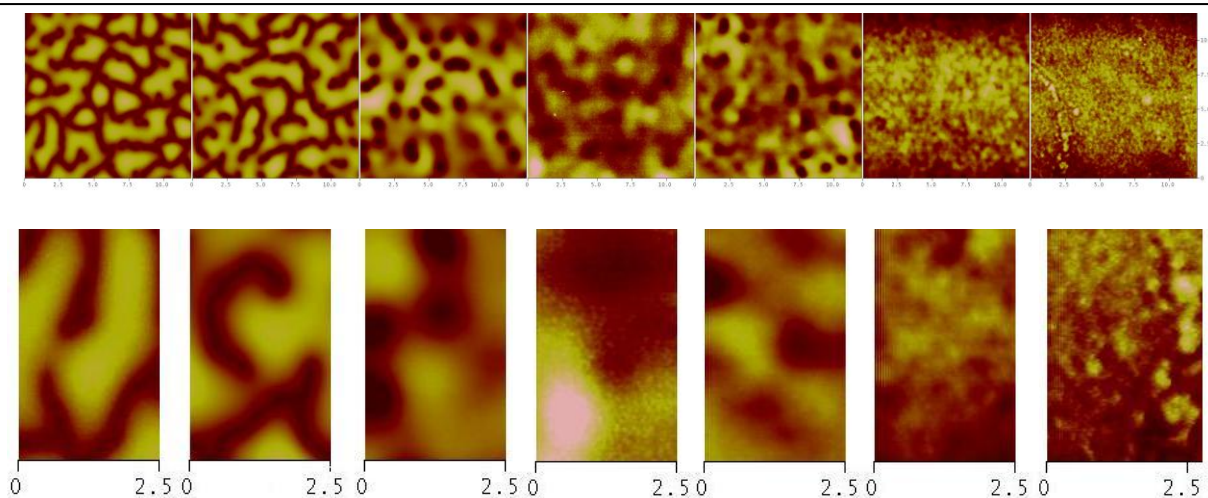


S7 : AFM pictures at different spraying rate ratios of films made of PAH/PAA obtained by simultaneous spraying at pH 7.5 : PAH/PAA spraying rate ratio expressed in [mole of monomers of PAA]/[mole of monomers of PAH] equal to (from left to right) : 0.32; 0.64; 3.59. Z-scale (dark-brown to white) is respectively 800, 800 and 300nm.

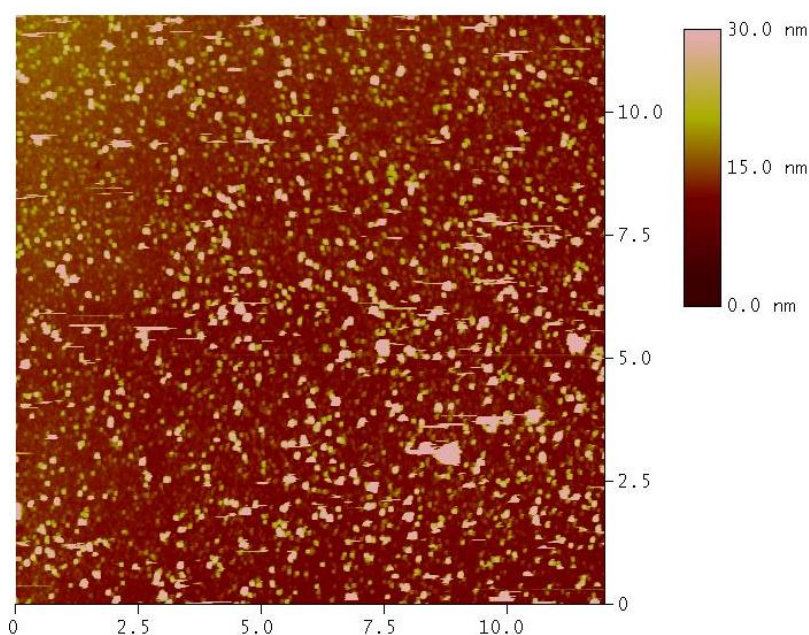


S8 : Comparaison of XPS survey spectra for a) PAH (0.5mg/mL) /citrate (0.2mg/mL) films, b) PAH (0.5mg/mL) /PAA (0.5mg/mL) films and c) PAH (0.5mg/mL) /CD-S (0.5mg/mL) films.

Chapitre IV. Pulvérisation simultanée de polyélectrolytes et de petites molécules multichargées

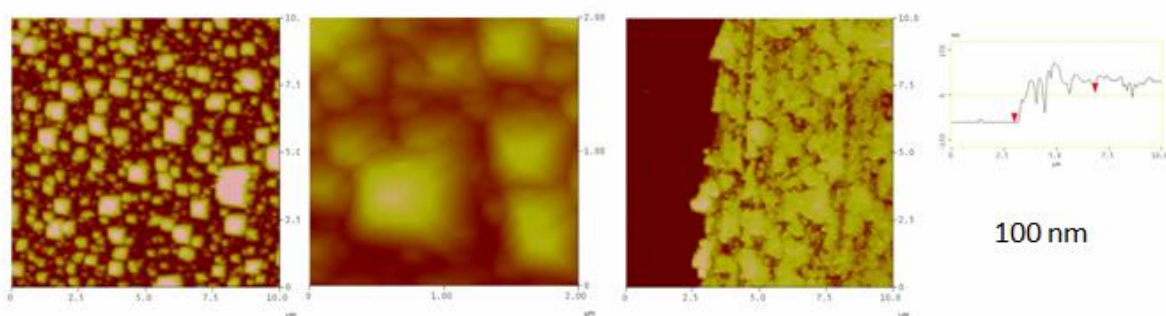


S9: AFM pictures showing the different morphologies of the PAH/sodium citrate systems sprayed during 35 s for different solution pHs (from left to right, pH = 4.5; 5.5; 6.5; 7.5; 8.5; 9.5 and 10.5, respectively). Above : $12\mu\text{m} \times 12\mu\text{m}$, bottom : zoomed area of the bottom left corner ($2.5\mu\text{m}$ wide). The spraying rates were kept constant and equal to $1.9 \times 10^{-2} \pm 2 \times 10^{-3}$ mol/s for the sodium citrate solution and $1.56 \times 10^{-3} \pm 2.7 \times 10^{-5}$ mol/s (in monomer equivalent) for the PAH solution.

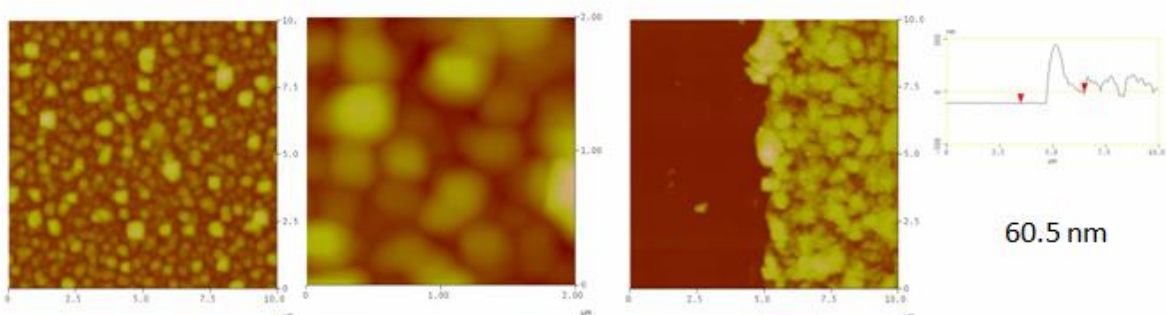


S10: AFM picture showing the morphology of a PAH/sulfated alpha cyclodextrine (CD-S) film obtained by alternated spraying of PAH and CD-S on silicon wafer. The film is composed of 10 PAH/CD-S bilayers. The film was constructed as follows: each PAH or CD-S spraying steps (5 s long) was followed by a 10 s break and a 5 s rinsing step of Milli-Q water. Ellipsometric thickness is equal to $4,8 \pm 0.2$ nm. Spraying rates of the compounds were of 1.75×10^{-3} mol.s⁻¹ for the PAH and of 6.05×10^{-5} mol.s⁻¹ for the CD-S and the pH 7.5. The scan area is $12\mu\text{m} \times 12\mu\text{m}$.

Before 3 hours of MQ water rinsing : film thickness 134 nm



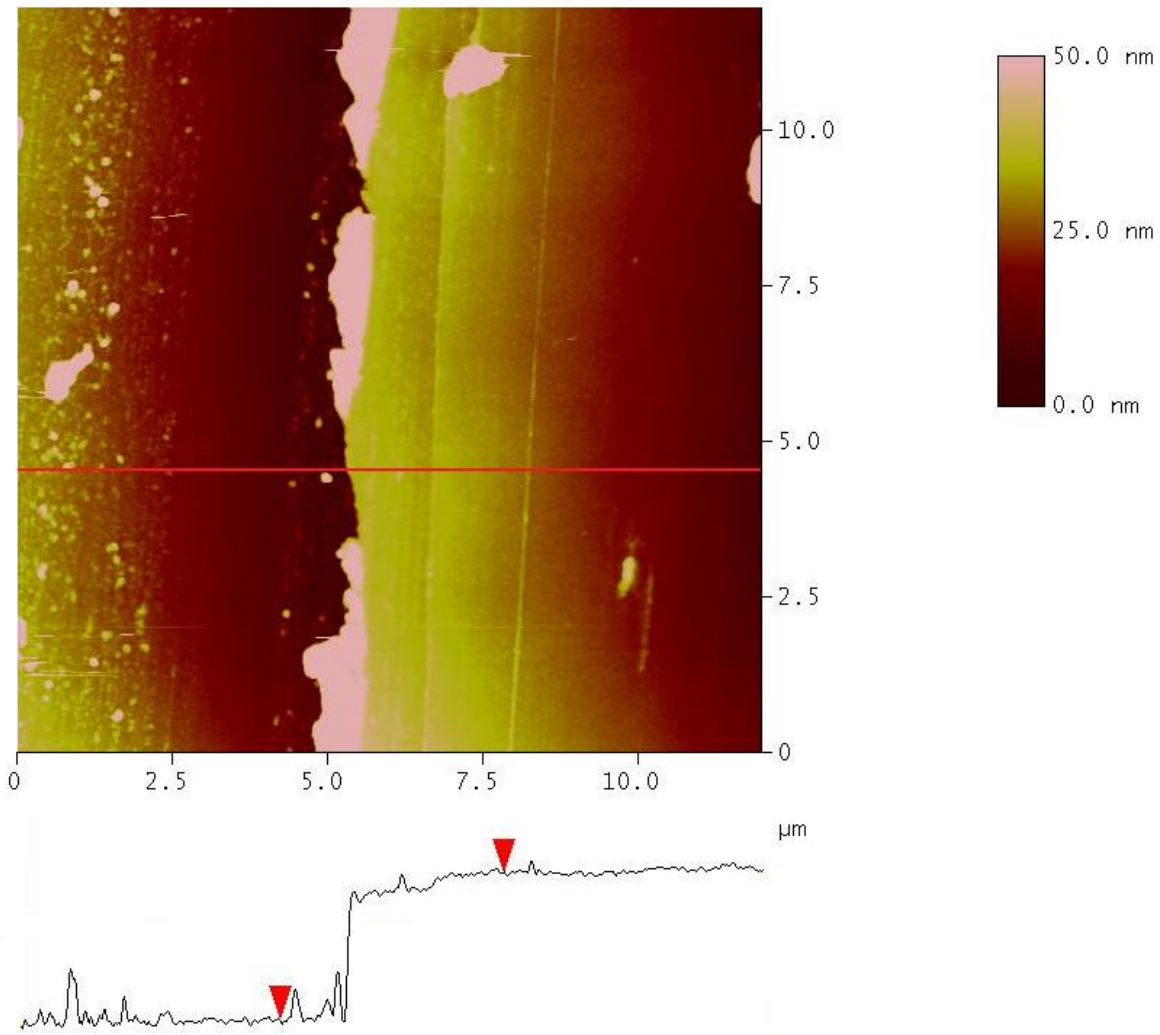
After 3 hours of MQ water rinsing : film thickness 113.6 nm



S11: AFM picture showing the morphology (left : 10 $\mu\text{m}\times 10 \mu\text{m}$ and 2 $\mu\text{m}\times 2 \mu\text{m}$) and line profiles (right) of a film made by simultaneous spraying of PAH and sulfated-cyclodextrin solutions on silicon wafers before and after 3 hours of rinsing in MQ water. Cubic structures are still visible even after rinsing.

CD-S (mol/s)	PAH (mol/s)	C _{1s} At. %	N _{1s} At. %	O _{1s} At. %	S _{2p} At. %	Si _{2p} At. %
($\times 10^{-3}$)	($\times 10^{-3}$)					
0.251	1.57	43.3	6.2	28.4	5.9	16.3
0.084	1.57	54	6.6	27.9	6.7	4.9
0.042	1.57	55.4	6.9	28.5	6.8	2.4
0.025	1.57	49.7	6.6	28.3	6.5	9

Table ST1 : XPS composition for PAH/sulfated cyclodextrin films.



S12: AFM picture showing the morphology (top) and line profiles (bottom) of a film made by simultaneous spraying of spermine and PAA on silicon wafers. Cumulated spraying times is equal to 35 seconds with a spraying step time of 5 seconds, spraying rates of the compounds were of $2.04 \times 10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}$ for the spermine and of $3.93 \times 10^{-4} \text{ mol.s}^{-1}$ for the PAA, corresponding to a spermine/PAA (sprayed) ratio of 5.18. The pH is 7.5. Scan area is 12 mm \times 12 mm. For a proper determination of height profile, that is, the film thickness, the film was scratched : the vertical distance between the two red arrows is 39.5 nm.

IV.5: Références bibliographiques

Porcel, C. H., Izquierdo, A., Ball, V., Decher, G., Voegel, J.-C. et Schaaf, P. (2005). "Ultrathin Coatings and (Poly(glutamic acid)/ Polyallylamine) Films Deposited by Continuous and Simultaneous Spraying." *Langmuir* **21**: 800-802.

Schlenoff, J. B. et Dubas, S. T. (2001). "Mechanism of Polyelectrolyte Multilayer Growth: Charge Overcompensation and Distribution." *Macromolecules* **34**: 592-598.

Chapitre V. Pulvérisation simultanée de trois polyélectrolytes

V. 1: Introduction

Après l'étude physico-chimique de la pulvérisation simultanée de deux composés (polyélectrolytes ou petites molécules multichargées), nous nous sommes intéressés à la pulvérisation simultanée de trois polyélectrolytes, en particulier à la pulvérisation de deux solutions de polyanions et d'une solution de polycations.

Des films composés de poly(hydrochlorure d'allylamine), de poly(styrène sulfonate) et de poly(acide acrylique) (PAH/PSS/PAA), ont été réalisés par pulvérisation simultanée des trois polyélectrolytes. Ces films ont été caractérisés par ellipsométrie afin de suivre leur croissance, par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion totale atténuée (FTIR-ATR) et par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) afin d'évaluer leur composition. La croissance des films est linéaire quel que soit le rapport des concentrations des solutions de polyanions pulvérisées. Le rapport des flux de pulvérisation des deux polyanions (PSS/PAA) a été modulé en maintenant les flux de polycations PAH et de polyanions PAA constants et en faisant varier soit la concentration des solutions de PSS pulvérisées soit le débit d'une solution de PSS à concentration fixée.

V.2: Pulvérisation simultanée du système poly(allylamine)/poly(styrène sulfonate)/ poly(acide acrylique) (PAH/PSS/PAA)

V.2.1. Pulvérisation des systèmes binaires : PAH/PSS et PAH/PSS

A la suite des travaux exposés dans le chapitre III sur la pulvérisation simultanée de deux polyélectrolytes PAH/PSS (paragraphe III.3. Article 2 : pulvérisation simultanée du système Poly(allylamine)/Poly(styrène sulfonate) PAH/PSS et III.4 : Article 2 (Supporting Information)) et PAH/PAA (paragraphe III.5.3 : Le système poly(allylamine)/poly(acide acrylique) (PAH/PAA)), il nous a paru intéressant d'aborder l'étude du système PAH/PSS/PAA. Rappelons que les films PAH/PSS et PAH/PAA ont une morphologie granulaire. Leur construction est linéaire avec le temps cumulé de pulvérisation. La vitesse de croissance des films varie en fonction du rapport des flux de pulvérisation polyanion/polycation et présente un maximum pour un rapport des flux de pulvérisation optimal.

V.2.2. Pulvérisation du système ternaire : (PAH/PSS/PAA)

V.2.2.1 Préparation du film à trois composés

Le mode opératoire est le même que dans les deux chapitres précédents mais ici, l'utilisation d'un pulvérisateur automatisé est nécessaire à la réalisation pratique de la pulvérisation simultanée de trois composés. Le pulvérisateur automatique a été développé au sein du laboratoire au cours de ma thèse en collaboration avec J. Hemmerlé et K. Benmlih (paragraphe II.2.4 Pulvérisation automatique).

Le pH des solutions de polyélectrolytes est ajusté à 5 par ajout d'une solution d'HCl ou de NaOH diluée. Le pH de l'eau Milli-Q de rinçage est de 5,9. La pression du gaz (diazote ou air) permettant de pulvériser les solutions est de 2 bars.

Le film est réalisé par n cycles de pulvérisations simultanées sur le substrat. Chaque cycle de pulvérisation est composé d'une étape de 10 s de pulvérisation simultanée des trois

solutions, suivi par 10 s de pause et de 5 s de rinçage avec de l'eau Milli-Q. Le film est ensuite séché à l'azote ou à l'air comprimé. Le temps cumulé de pulvérisation est égale à $n \times 10$ s.

Selon la technique de caractérisation du film, différents substrats ont été utilisés.

- Afin de réaliser des mesures d'épaisseur par ellipsométrie, le film a été construit sur un substrat de silicium de taille 40 mm × 10 mm, préalablement traité soit dans deux bains successifs (HCl/méthanol 1:1 d'une heure puis acide sulfurique 95% pendant au moins 15 minutes) puis rincé abondamment à l'eau, soit au plasma réactif sous vide (voir paragraphe II.2.2 Nettoyage et préparation des substrats).

- En spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion totale atténuée (FTIR-ATR) les spectres ont été obtenus pour des films réalisés par pulvérisation simultanée sur un cristal de séléniure de zinc (ZnSe), préalablement lavé à l'acétone, à l'éthanol et rincé à l'eau Milli-Q. Une couche de poly(éthylène imine) (PEI), un polycation ramifié, a été déposée avant la construction du film pour permettre un meilleur ancrage du film tri-composé PAH/PSS/PAA.

V.2.2.2. Croissance et composition du film (PAH/PSS/PAA)

La construction du film (PAH/PSS/PAA), obtenue par pulvérisation simultanée des trois composés, a été suivie par ellipsométrie après chaque cycle de pulvérisation. La figure 63 représente l'évolution de l'épaisseur en fonction du temps cumulé de pulvérisation. Le film croît linéairement avec le temps de pulvérisation. L'écart type déduit de dix mesures d'épaisseur sur un même substrat reste stable au cours de la construction et vaut 2 à 3 nanomètres. Il témoigne de la régularité de l'épaisseur du film sur toute la surface du substrat.

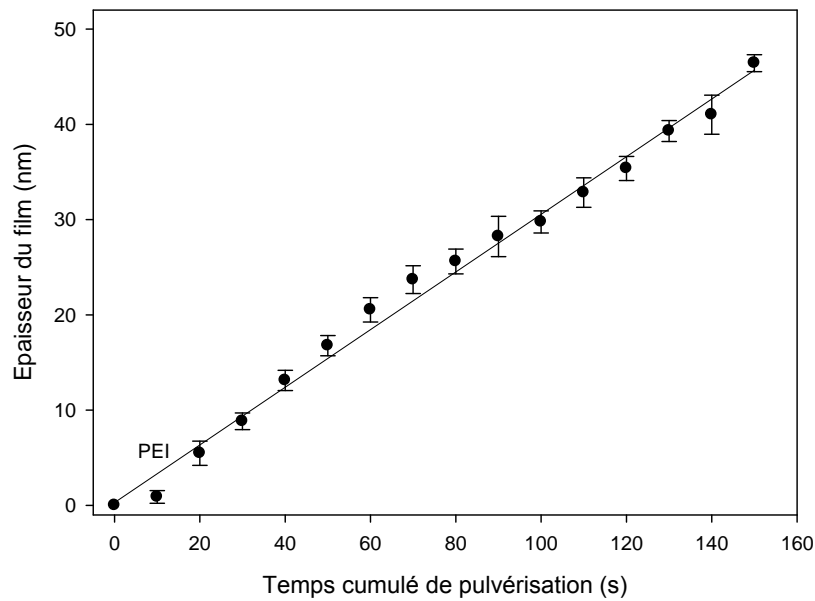


Figure 63 : Graphique montrant la construction linéaire en fonction du temps cumulé de pulvérisation simultanée d'un film PAH/PSS/PAA. Etape de pulvérisation simultanée des trois composés de 10 s. Concentration des solutions de 0,5 mg/mL à pH 5.

Afin d'évaluer la composition des films obtenus par pulvérisation simultanée de PAH, PSS et PAA, ils ont été caractérisés par FTIR-ATR. Dans un premier temps, nous avons voulu vérifier la présence ou non des bandes d'adsorption des PAH, PSS et PAA. Dans ce but nous avons d'abord réalisé une multicouche PEI/(PSS/PAH)₃/(PAA/PAH)₄ par dépôt alterné sous flux de liquide *in situ*. Les polyélectrolytes ont été dissouts dans D₂O à pH 6 et 0,15 M NaCl. D₂O a été utilisé comme solvant pour éviter les bandes de vibration de H₂O qui apparaissent dans le même intervalle de longueur d'onde que celle du PAA. En revanche, les expériences de pulvérisation n'ont pas pu être effectuées avec D₂O à cause de la grande consommation de solutions dans le procédé de pulvérisation, donc du coût de chaque expérience (voir figure 64).

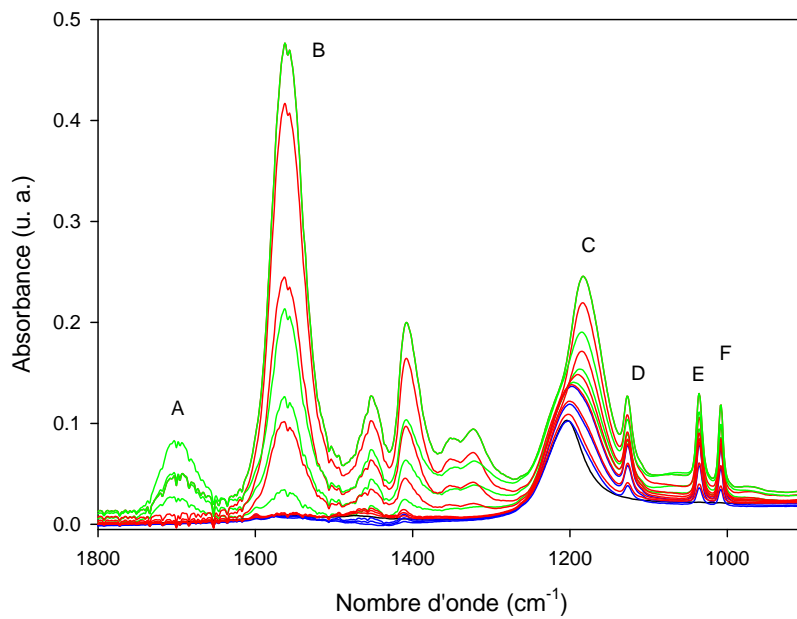


Figure 64 : Spectre FTR-ATR à différents moments de la construction d'une multicouche PEI/(PSS/PAH)₃/(PAA/PAH)₄. Construction alternée sous flux des solutions dans D₂O à pH 6 et 0,15 M NaCl (étapes d'adsorption de 5 min, suivies d'un lavage de 2 min avec la solution tampon). Ces spectres montrent la présence de PAA (pics A et B) et de PSS (pics C, D, E et F).

Un spectre typique pour ce type de film obtenu par pulvérisation simultanée est représenté sur la figure 65. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux bandes d'absorption associées à PSS et à PAA. Les bandes caractéristiques de PAH à 1552 (bande B) et 1603 cm⁻¹ (bande A) décrites par Smith *et al.*, reflétant respectivement la vibration de déformation symétrique et antisymétrique du groupe -NH₃⁺ (Smith 1979), ne sont pas visibles sur les spectres réalisés dans le cas des dépôts alternés PAH/PSS et PAH/PAA dans D₂O (voir figure 64) et lors de la construction d'un film PAH/PSS/PAA par pulvérisation simultanée avec des solutions aqueuses (voir figure 65). Par contre, on distingue clairement les bandes attribuées à PSS. Celle à 1008 cm⁻¹ (1011 cm⁻¹ pour Yang *et al.*, 2002) (bande F) est attribuée à la vibration de déformation dans le plan du cycle benzénique. Celle à 1035 cm⁻¹ (1042 cm⁻¹ pour Yang *et al.*, 2002) (bande E) est liée à la vibration symétrique du groupement SO₃⁻. La bande d'absorption à 1135 cm⁻¹ (1130 cm⁻¹ pour Yang *et al.*, 2002) (bande D) est due à la vibration dans le plan du cycle benzénique et celle à 1184 cm⁻¹ (bande C) est une vibration antisymétrique du groupement sulfonate SO₃⁻ (Orler 1993; Yang *et al.* 2002). Dans le cas de PAA, on observe deux bandes d'absorption, l'une située à 1708 cm⁻¹ due à aux vibrations d'élongation de la liaison C=O du groupement carboxylique et l'autre située à 1550 cm⁻¹ attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison C=O du groupement

carboxylate (Kawaguchi et al. 1991). Nous avons ensuite vérifié la présence de ces bandes d'adsorption, au cours de la construction par pulvérisation simultanée, pour un film PAH/PSS/PAA.

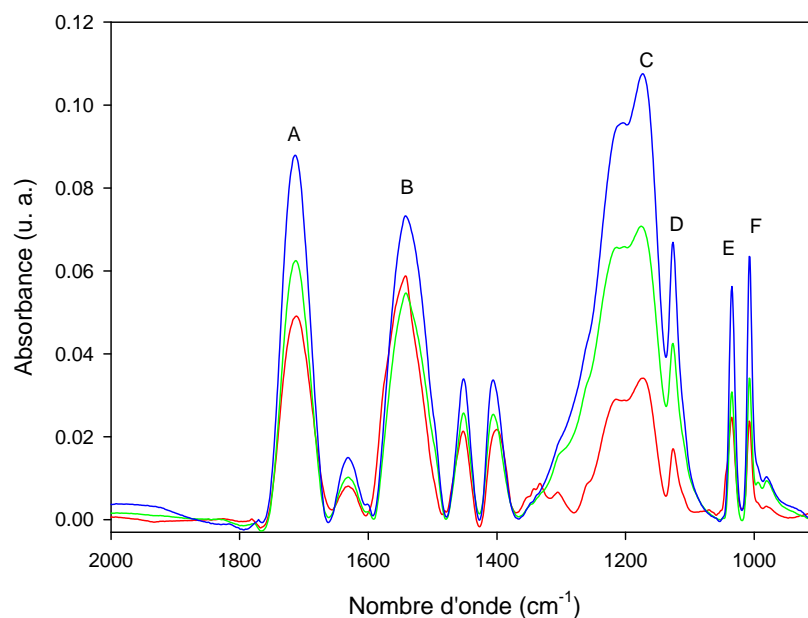


Figure 65 : Spectre FTR-ATR à différents moments de la construction d'un film tri-composés PAH/PSS/PAA sur une couche de PEI (pulvérisé, 2 étapes de 20 s, contribution soustraite du spectre) réalisé en pulvérisation simultanée : rouge/ 17 étapes de pulvérisation de 20 s avec des solutions à pH 5 à une concentration de 0,5 mg/mL pour PAH et PSS et 0,167 mg/mL pour PAA. Puis en vert, après 9 étapes de 20 s avec des solutions à pH 5 à une concentration de 0,5 mg/mL et enfin en bleu, après encore 9 étapes supplémentaires de pulvérisation simultanée avec des solutions à une concentration de 0,5 mg/mL. Ces spectres montrent la présence simultanée de PAA (pics A et B), de PSS (pics C, D, E et F).

La figure 65 montre les spectres infrarouges d'un film PAH/PSS/PAA obtenu à différentes étapes de sa construction par pulvérisation simultanée. Les pics caractéristiques de PAA (pics A et B) et de PSS (pics C, D, E et F) montrent la présence simultanée des deux polyanions au sein du film. Le PAH n'est pas visible sur le spectre mais est bien présent au sein du film car il est nécessaire à la construction.

Afin de mettre en évidence la possibilité de contrôler la composition du film obtenu, le flux de pulvérisation de PSS a été modulé alors que les flux de PAH et de PAA ont été maintenus constants. Nous nous sommes spécifiquement intéressés à PSS car PAH n'était pas visible et PAA montrait deux pics larges dont la hauteur était sensible à de très faibles variations de pH. Cette sensibilité à pH 5 diminue la reproductibilité des mesures d'absorbance et ne permet pas une détermination quantitative précise de la teneur en PAA.

Cette sensibilité est due au fait que le pH 5 des solutions utilisées pour la construction (quasi inexistante à pH 7,5 sur le cristal de ZnSe) est proche du pKa de 4,75 du PAA (Gebhardt and Furstenau 1983; Fujiwara *et al.* 1997). Or, l'ionisation (c'est-à-dire la déprotonation de groupements carboxyliques) de PAA est très sensible à de très faibles variations de pH aux alentours de son pKa. Par contre, les pics de PSS sont insensibles au pH et ceux situés à 1008 et 1035 cm^{-1} sont très étroits et permettent des mesures précises d'absorbance. Nous nous limiterons ainsi à ces deux pics pour montrer la variation de concentration de PSS au sein du film avec la variation du flux de PSS utilisé. Pour faire varier le flux de PSS, nous avons testé deux méthodes : soit le débit de solution de PSS a été varié en maintenant la concentration de solution constante (voir figure 66), soit la concentration de la solution de PSS a été variée en maintenant le débit de la solution pulvérisée constant (figure 67). Dans les deux cas, la hauteur des 2 pics d'absorbance (1008 et 1035 cm^{-1}) liés au PSS change avec la variation du flux de PSS: plus le flux de PSS est grand, plus l'absorption est élevée, donc plus la quantité de PSS au sein du film est grande. La figure 67 représente l'absorbance de PSS à 1008 cm^{-1} pour des films construits à différents le flux de PSS.

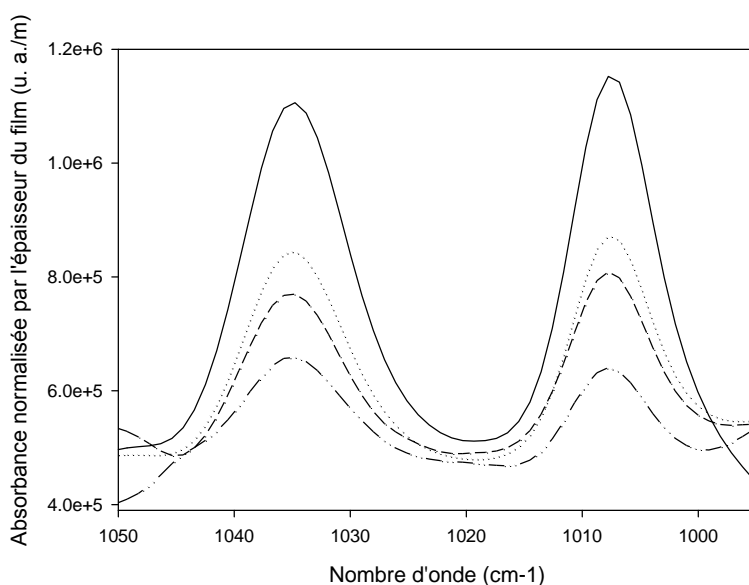


Figure 66 : Absorbance dans l'infrarouge (FTIR-ATR) des pics à 1035 et 1008 cm^{-1} correspondant au PSS pour différents films de PAH/PSS/PAA construit en pulvérisation simultanée avec différents débits d'une solution de PSS : De bas en haut : débit de solution de PSS de 0,041 ; 0,076 ; 0,164 et 0,258 mL/s, respectivement. Concentrations : PAH : 0,5 mg/mL, PAA : 0,5 mg/mL, PSS 1 mg/mL, les concentrations de toutes les solutions étant constantes, pH 5.

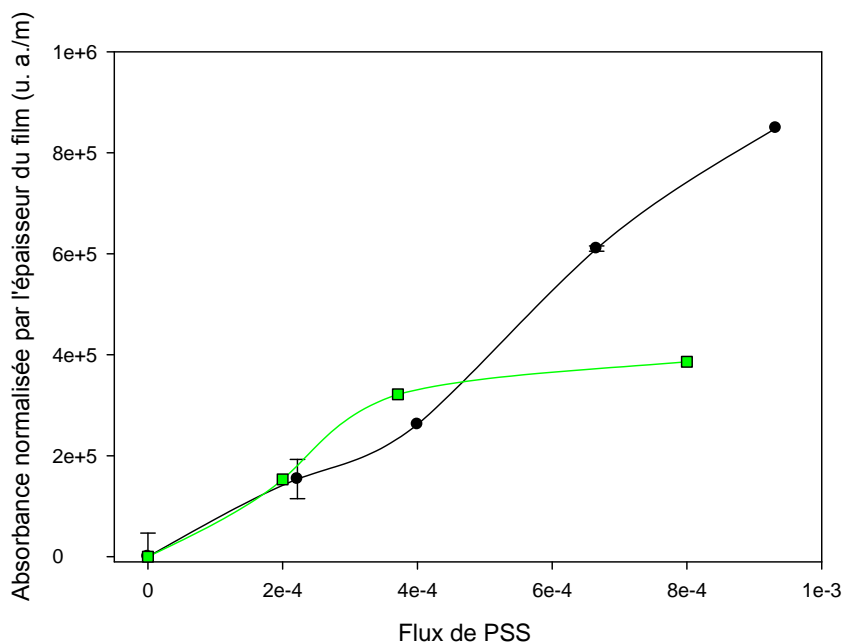


Figure 67 : En noir, absorbance correspondant au pic à 1008 cm^{-1} correspondant à PSS pour différents films PAH/PSS/PAA construits par pulvérisation simultanée pour différentes concentrations de PSS (PAH : 0,5 mg/mL, PAA : 0,5 mg/mL, débits de toutes les solutions constants, pH 5). En vert, absorbance correspondant au pic à 1008 cm^{-1} pour différents films PAH/PSS/PAA construits par pulvérisation simultanée à différents débits de solution de PSS à 1 mg/mL, les débits de toutes les autres solutions étant constants, PAH : 0,5 mg/mL, PAA : 0,5 mg/mL, (pH 5).

Afin de compléter et de renforcer les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge, des expériences de XPS ont été réalisées sur différents films PAH/PSS/PAA obtenus par pulvérisation simultanée, à débits constants, à différentes concentrations en PSS en maintenant constants les concentrations et les débit (donc les flux) des solutions de PAH et de PAA. Comme dans le cas de la pulvérisation simultanée de PAH/PAA et de PDADMAC/PAA, une « bande amide » est observée en XPS à 288 eV. Le tableau 9 résume la quantité de polyélectrolytes (en équivalents monomères) évaluée par XPS dans le film tri-composés. Dans les calculs de concentration, comme dans le cas des systèmes PAH/PAA et PDADMAC/PAA du chapitre III, la contribution du « pic amide » à 288 eV a été prise en compte comme contribution aux groupements carboxylates.

Conc. de PSS (mg/mL)	Dans le film			
	%PAA	%PAH	%PSS	
0	51%	49%	0%	pH 7,5
0.167	50%	42%	8%	pH 5
0.5	48%	41%	11%	pH 5
2	43%	38%	19%	pH 5

Tableau 9 : Résultat de l'analyse XPS pour des films PAH/PSS/PAA obtenus par pulvérisation simultanée à partir de solutions à différentes concentration en PSS. Les deux autres solutions sont à une concentration de 0,5 mg/mL. Les débits de PAH, PSS et PAA sont respectivement de 0,267 ; 0,222 et 0,289 mL/s.

De la même manière que ce qui avait été observé en FTIR-ATR, lorsque le flux de PSS pulvérisé augmente, la teneur en PSS du film augmente alors que celle de PAA et de PAH diminuent. Cela démontre une plus grande incorporation de PSS dans le film au détriment de PAA. La teneur totale du film en polyanions (PSS+PAA) est légèrement supérieure à celle en PAH. Cette observation est à rapprocher de celle mentionnée à propos du système binaire PAH/PAA (échantillon à pH 7,5 à conc. de PSS de 0) malgré la différence de pH qui était de 5 dans le cas des films tri-composés et de 7,5 dans le cas du système binaire. En effet, dans ce dernier cas, il y avait un excès de polyanions PAA (51% en équivalents monomères) face aux polycations PAH (49% en équivalents monomères).

V.3 : Conclusion

Dans ce chapitre nous avons démontré que la proportion des composés pouvait être variée au sein d'un film de polyélectrolytes tri-composés PAH/PSS/PAA réalisé par pulvérisation simultanée (procédé SSCIS) en faisant varier le flux des composés pulvérisés (soit la concentration des solutions soit le débit des solutions).

En dépit du fait que nous étions limités ici à des composés dont les pics d'absorption ne se recouvraient pas (ou peu) en spectroscopie infrarouge, ou susceptible d'être détectés en XPS, nous avons démontré que la formation de films tri-composés par procédé SSCIS est possible. Il est alors possible d'imaginer la formation de films tri-composés dont l'un (ou plusieurs) serai(en)t « actif(s) » (médicament ou composé capable de se charger d'un médicament comme la cyclodextrine). La formation de films présentant des gradients de concentration le long de leur épaisseur est également envisageable pour la libération contrôlée dans le temps de composés actifs pour des biomatériaux.

V.4 : Références bibliographiques

- Fujiwara, M., Grubbs, R. H. et Baldeschwieler, J. D. (1997). "Characterization of pH-Dependent Poly(acrylic Acid) Complexation with Phospholipid Vesicles." *Journal of Colloid and Interface Science*. **185**: 210.
- Gebhardt, J. E. et Furstenau, D. W. (1983). *Colloids and Surfaces A* **7**: 221.
- Kawaguchi, S., Kitano, T. et Ito, K. (1991). "Infrared and Ultraviolet Spectroscopic Studies on Intramolecular Hydrogen Bonding in an alternating Copolymer of Isobutylene and Maleic Acid." *Macromolecules* **24**: 6030-6036.
- Orler, E. B. Y., D.J. and Moore, R.B., . *Macromolecules*, 1993. 26 5157-5160. (1993). "Sulfonation of Syndiotactic Polystyrene for Model Semicrystalline Ionomer Investigations." *Macromolecules* **26**: 5157-5160.
- Smith, A. L. (1979). Applied Infrared Spectroscopy. New York, John Wiley & Sons.
- Yang, J. C., Jablonsky, M. J. et Mays, J. W. (2002). "NMR and FT-IR studies of sulfonated styrene-based homopolymers and copolymers." *Polymer* **43**: 5125–5132.

Conclusion générale et perspectives

Le procédé de pulvérisation simultanée (SSCIS : Simultaneous Spray Coating of Interacting Species), s'inscrit dans l'évolution du domaine des multicouches de polyélectrolytes. Cependant, cette technique s'avère très différente du procédé « couche-par-couche ». En effet, l'alternance polycations/polyanions mise en évidence dans les films à croissance linéaire disparaît. De même, la surcompensation des charges, moteur de la construction des multicouches, n'est plus observée. Nous avons ainsi développé un nouveau concept permettant de réaliser des revêtements organiques, de manière plus rapide que pour la pulvérisation alternée. La découverte du procédé de pulvérisation simultanée n'enlève rien aux avantages du procédé de pulvérisation « couche-par-couche ». Ces deux procédés s'avèrent complémentaires et l'alternance des couches obtenues par le dépôt « couche-par-couche » est requise pour des applications bien spécifiques comme la programmation dans le temps de réponses biologiques.

Nous avons montré que le procédé de pulvérisation simultanée (SSCIS : Simultaneous Spray Coating of Interacting Species) est applicable pour une vaste gamme de composés organiques. Il l'est également pour des films inorganiques (Lefort et al. 2010; Popa 2010). Concernant les films organiques, des règles générales ont pu être mises en évidence :

- la pulvérisation simultanée de deux polyélectrolytes complémentaires permet la formation d'un film dont la cohésion est assurée soit par les liaisons électrostatiques, soit par des liaisons hydrogène entre les deux composés (chapitre III).

- la pulvérisation simultanée de polyélectrolytes et de petites molécules multichargées complémentaires permet également la formation d'un film dont la cohésion est assurée par les interactions électrostatiques (chapitre IV).

- la pulvérisation simultanée de trois polyélectrolytes complémentaires (un polycation et deux polyanions) est également réalisable. La proportion relative des 3 composés peut être modifiée par la variation du flux des composés (chapitre V).

Dans le cas des films bi-composés, obtenus par SSCIS que ce soit pour des films formés d'un couple de polyélectrolytes ou de polyélectrolytes et de petites molécules multichargées, nous avons observé deux types de morphologie : liquide ou granulaire. La vitesse de croissance des revêtements dépend du rapport des flux de pulvérisation des composés : dans le cas des systèmes à base de polyélectrolytes, il existe toujours un maximum de vitesse de croissance ; pour les systèmes polyélectrolytes/petites molécules multichargées, il y a soit un maximum soit un plateau de vitesse de croissance.

Ce nouveau procédé ouvre déjà de nouvelles perspectives. Par exemple, dans le cas de systèmes bi-composés, la mesure des chaleurs de réaction entre deux composés complémentaires permettraient de prévoir la morphologie liquide ou granulaire du film obtenu par le procédé SSCIS. Il serait également intéressant de vérifier si le rapport optimal des flux de pulvérisation des composés dépend de la concentrations en NaCl. La concentration en NaCl pourrait faire varier les concentrations des composés dans le film. En effet, l'abondance relative des composés dans le film devrait changer avec la concentration en NaCl qui contrôle la compensation extrinsèque des charges. Il faudrait également étudier l'influence de la concentration en sel à différents pH de construction sur la vitesse de croissance des films (selon le rapport des flux de pulvérisation des composés) et sur leur morphologie. Par exemple, le système PDADMAC/PAA à pH 5 et 7,5 présentait deux morphologies bien différentes (respectivement granulaire et liquide). Des expériences de FRAP sur le système PDADMAC/PAA à pH 5 (granulaire) et pH 7,5 (liquide) devrait montrer une différence de mobilité de chaînes. La morphologie du film serait alors un bon indice sur la mobilité et donc l'interaction entre composés du film. Une étude sur les couples polyélectrolyte faible/fort, fort/fort, faible/faible serait également intéressante et permettrait de préciser les lois régissant la construction des films par SSCIS. Pour continuer la généralisation du procédé SSCIS, et aller au-delà des systèmes polyélectrolytes/petites molécules multichargées, serait-il possible de construire des films composés d'ions inorganiques multivalents et de polyélectrolytes comme Ca^{2+} /PAA ? L'utilisation combinée de la pulvérisation alternée et simultanée (en pulvérisation alternée puis simultanée puis de nouveau alternée; ou l'inverse) est également à étudier.

Dans le cas des systèmes tri-composés, il faudrait poursuivre l'étude en l'étendant à d'autres systèmes de polyélectrolytes. Les systèmes PAH/PSS/PVPA et PDADMAC/PSS/PAA

semblent prometteurs au vu des premiers tests réalisés. L'utilisation de petites molécules multichargées dans les systèmes tri-composés pourrait se révéler possible et intéressante en vue du développement d'applications dans le domaine des biomatériaux par exemple. Un test réalisé avec le système PAH/CD-S/PAA s'avère prometteur afin de fonctionnaliser le film obtenu par des composés hydrophobes. Il pourrait également être possible de réaliser des films quadri-composés (ou plus) par pulvérisation simultanée. Les films tri-composés pourraient également permettre des variations de concentration continues le long la normale à la surface du film, donc des gradients de concentrations. Ces gradients de concentration pourraient trouver leur application dans le domaine des biomatériaux en vue de la libération contrôlée dans le temps de molécules actives.

Enfin, voici quelques suggestions d'applications des films SSCIS :

- Membrane autosupportée réalisée par SSCIS, pour filtration et tamis moléculaire dans le cas des films à morphologie granulaire (cf. les travaux de l'équipe de Hammond : (Lutkenhaus et al. 2005))

- Lutte anticorrosion (avec le système PSS/PEI, ou PAH/PAA avec inclusion dans le film d'un agent anticorrosif (cf. les travaux de l'équipe de Möhwald (Andreeva et al. 2010))).

- Mélange inorganique/organique en SSCIS : par exemple pour la formation de cartilage artificiel ou pour la réalisation de substrat pour cellule de cartilage.

- La pulvérisation de polyélectrolytes naturels (polysaccharides) s'avère également prometteuse pour les biomatériaux (thèse en cours de Gwenaëlle Cado, Institut Charles Sadron, Strasbourg).

Références

- Andreeva, D. V., Skorb, E. V. et Shchukin, D. G. (2010). "Layer-by-Layer Polyelectrolyte/Inhibitor Nanostructures for Metal Corrosion Protection." *Applied Materials & Interfaces* **2**: 1954-1962.
- Lefort, M., Popa, G., Seyrek, E., Szamocki, R., Felix, O., Hemmerlé, J., Vidal, L., Voegel, J.-C., Boulmedais, F., Decher, G. et Schaaf, P. (2010). "Spray-On Organic/Inorganic Films: A General Method for the Formation of Functional Nano- to Microscale Coatings." *Angewandte Chemie International Edition*. **49**: 10110–10113.
- Lutkenhaus, J. L., Hrabak, K. D., McEnnis, K. et Hammond, P. T. (2005). *Journal of American Chemical Society* **127**: 17228-17234.
- Popa, G. (2010). Spray-on hybrid nanoscale coatings, Université de Strasbourg.

Annexes

Article 1

Information complémentaire de l'article 1 (Supporting Information)

Résumé de la thèse

Curriculum vitae

Article 1

Cette partie est soumise au droit d'auteur.

Les information peuvent être trouvées sur ce lien :

Article **Spray-On Organic/Inorganic Films: A General Method for the Formation of Functional Nano- to Microscale Coatings** publié dans Angewandte Chemie International.

DOI : 10.1002/anie.201002729

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201002729/abstract>

Article 1 (Supporting Information)

Cette partie est soumise au droit d'auteur.

Les information peuvent être trouvées sur ce lien :

Information complémentaire de l'article **Spray-On Organic/Inorganic Films: A General Method for the Formation of Functional Nano- to Microscale Coatings** publié dans *Angewandte Chemie International*.

DOI : 10.1002/anie.201002729

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201002729/suppinfo>



Supporting Information

© Wiley-VCH 2010

69451 Weinheim, Germany

Spray-on organic/inorganic films: A general method for forming ultrathin coatings by interfacial precipitation reactions.

M. Lefort & G. Popa, E. Seyrek, R. Szamocki, O. Felix, J. Hemmerlé, L. Vidal, J.C. Voegel³, F. Boulmedais, G. Decher, P. Schaaf**

Experimental section

Figs. S1 to S18

Table S1

Résumé : Dépôt de films minces par pulvérisation simultanée de composés organiques en interaction électrostatique.

Contexte

Le contrôle des interactions entre un matériau et son environnement se fait par l'intermédiaire de sa surface. Les propriétés à l'interface matériau/milieu environnant peuvent être contrôlées en déposant des revêtements sur le matériau. Un procédé simple de dépôt de revêtement a été développé depuis les années 90 et consiste à adsorber alternativement un polycation puis un polyanion sur un substrat (Decher et al. 1992; Decher 1997). Le résultat de ces dépôts successifs est la formation d'un film multicouche de polyélectrolytes. Ce procédé, appelé couche-par-couche (LbL : Layer-by-layer), a connu un développement incroyable depuis ses balbutiements. Aujourd'hui, trois articles utilisant ce procédé paraissent chaque jour. Différentes variantes du procédé original, qui se faisait par trempage (dipping) du substrat de manière alternée dans les solutions de polyélectrolytes, ont été développées : la centrifugation (spin-coating) et la pulvérisation alternée (spray-assisted). Le but de ces variantes est principalement de réduire le temps nécessaire à la construction de la multicouche. Certaines études ont montré que le rinçage entre les différentes étapes de pulvérisation n'est pas nécessaire et ne change rien à la construction sinon une légère augmentation de la rugosité (Izquierdo et al. 2005). Il a également été montré que la construction alternée est possible avec des complexes de polyélectrolytes dont les uns présentent un caractère plutôt cationique et les autres plutôt anionique (Schuetz et al. 2002). Le mariage de ces deux résultats conduit à proposer de pulvériser simultanément le polycation et le polyanion sur la surface au lieu de les pulvériser de manière alternée. En 2005, Porcel *et al.* (Porcel et al. 2005) ont testé avec succès ce concept avec le système poly(allylamine) (PAH)/acide poly(glutamique) (PGA). Ce nouveau procédé, historiquement lié au domaine des polyélectrolytes et des multicouches déposées de manière alternée, n'a finalement plus aucun point commun avec le dépôt « couche-par-couche » si ce n'est l'utilisation de polyélectrolytes. Cependant, après l'étude sur le PAH/PGA, Porcel *et al.* n'ont pas généralisé le procédé à d'autres systèmes chimiques.

Problématique

L'objectif de cette thèse est de généraliser à d'autres systèmes chimiques le procédé introduit par Porcel *et al.*. Il s'agit également d'étudier l'influence des paramètres et des lois régissant la construction de film par pulvérisation simultanée. Nous voulons également essayer d'établir un parallèle et de montrer les différences entre la pulvérisation simultanée et la construction alternée.

Travail effectué

Dans un premier temps, nous avons montré que ce procédé était généralisable à un grand nombre de systèmes polycation/polyanion et à des systèmes polyélectrolytes/petites molécules multichargées (Lefort et al. 2010). Nous avons ensuite étudié de manière détaillée le système poly(allylamine)/poly(styrène sulfonate) (PAH/PSS) (Lefort et al. 2011) et ce pour deux raisons. Tout d'abord, l'interaction entre PAH et PSS est forte (enthalpie de complexation de -1516 J.mol^{-1}) et permet donc *a priori* une construction aisée en pulvérisation simultanée. En outre, le système PAH/PSS a été très étudié en couche-par-couche (construction alternée) et sert donc de système modèle. Notre étude a permis de montrer que l'épaisseur d'un film PAH/PSS construit par pulvérisation simultanée croît de manière linéaire avec le temps cumulé de pulvérisation (mesure à l'ellipsomètre) et possède une morphologie granulaire (étude en microscopie à force atomique : AFM). La vitesse de construction du film dépend du rapport PSS/PAH pulvérisé (en équivalent monomère) et passe par un maximum pour un rapport PSS/PAH pulvérisé compris entre 0,55 et 0,80. Au sein du film, une analyse par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) a montré que quelle que soit la valeur du rapport PSS/PAH pulvérisé lors de la construction, le film contient autant de monomères de PAH que de monomères de PSS. Des mesures de potentiel zeta ont montré que la charge de surface dépend également du rapport PSS/PAH utilisé pour la construction: en dessous de la valeur optimale (0,55-0,80) du rapport PSS/PAH pulvérisé permettant la construction la plus rapide du film, la surface est chargée positivement alors qu'au dessus de cette valeur critique, la surface est chargée négativement. Nous avons ensuite étudié d'une manière moins systématique d'autres systèmes à base de polyélectrolytes : PAH/PAA poly(acide acrylique) qui se comporte de manière très semblable au PAH/PSS et Hydrochlorure de poly(diallyldiméthyl ammonium)

(PDADMAC)/PAA à deux pH différents qui montre une morphologie granulaire à pH 5 et liquide à pH 7,5. Pour ces deux systèmes, on retrouve le fait que la croissance du film passe par un maximum pour une valeur critique du rapport polyanion/polycation pulvérisé.

Nous proposons un modèle mécanistique de construction permettant d'expliquer les principaux résultats et en particulier l'existence d'un maximum d'augmentation de l'épaisseur du film avec le temps cumulé de pulvérisation en fonction du rapport polyanion/polycation pulvérisé.

Ensuite, nous avons étendu l'étude à des systèmes composés d'un type de polyélectrolyte et d'un type de petite molécule multichargée. Là encore, nous nous sommes focalisés sur un système servant de modèle : le PAH/Citrate. L'épaisseur du film croît toujours linéairement avec le temps cumulé de pulvérisation simultanée et la morphologie révélée par AFM est liquide. Comme dans le cas des systèmes à bases de polyélectrolytes, la vitesse de construction du film dépend du rapport Citrate/PAH. Si le flux de PAH est maintenu constant et celui du citrate varié, la vitesse de construction atteint un plateau. Nous avons également proposé un modèle mécanistique permettant d'expliquer cette observation. A l'inverse, si le flux de citrate est maintenu constant et celui du PAH est variable, la vitesse de construction atteint un maximum comme dans le cas des systèmes basés sur les polyélectrolytes. Deux autres systèmes ont également été étudiés : le PAH/CD-S (alpha-cyclodextrine sulfatée) et le Spermine/PAA.

Enfin, nous avons testé la faisabilité de films tri-composés réalisés par pulvérisation simultanée de trois polyélectrolytes. Nous avons montré par ellipsométrie que la construction de tels films est possible et que ces films sont bien composés des trois polyélectrolytes différents (par analyses infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion totale atténuée (FTIR-ATR) et aussi par XPS). Nous avons également montré qu'il est possible de faire varier la proportion des composés au sein du film lors de sa construction en faisant varier le rapport des flux pulvérisés des différents composés. Nous nous sommes concentrés sur un système en particulier : PAH/PSS/PAA, mais d'autres systèmes sont possibles comme PAH/PSS/PVPA, PDADMAC/PSS/PAA. (PVPA : poly(acide vinyl-phosphonique)).

Conclusion

Cette thèse a permis de comprendre les premières règles de construction en pulvérisation simultanée de films à base de composés organiques en interaction électrostatique. La construction du film est toujours linéaire avec le temps cumulé de pulvérisation. La croissance des films dépend fortement du rapport polyanion/polycation pulvérisé. Dans le cas de deux polyélectrolytes, cette croissance passe par un maximum pour une valeur optimale du rapport. Le film présente en général une morphologie granulaire, qui correspond à l'empilement de complexes de polyélectrolytes, ou une morphologie liquide. La surcompensation de charge, moteur de la construction des multicouches en alternée, ne se retrouve plus ici.

En perspectives, il aurait été intéressant de montrer la corrélation (de taille par exemple) existant entre les complexes en solution (en utilisant la diffusion de lumière (DLS)) et l'assemblage de complexes formant le film construit en pulvérisation simultanée. Des mesures de valeur d'enthalpie de complexation réalisées en microcalorimétrie pourrait peut-être expliquer la morphologie liquide ou granulaire. Il serait profitable d'utiliser des polyélectrolytes naturels (polysaccharides par exemple) pour réaliser des revêtements en pulvérisation simultanée en vue d'applications pour des biomatériaux.

Références

- Decher, G. (1997). "Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites." Science 277: 1232-1237.
- Decher, G. et Schmitt, J. (1992). "Fine-tuning of the film thickness of ultrathin multilayer films composed of consecutively alternating layers of ionic polyelectrolytes." Progr. Colloid. Polym. Sci. 89: 160-164.
- Izquierdo, A., Ono, S. S., Voegel, J.-C., Schaaf, P. et Decher, G. (2005). "Dipping versus Spraying: Exploring the Deposition. Conditions for Speeding Up Layer-by-Layer Assembly." Langmuir 21: 7558-7567.

Lefort, M., Boulmedais, F., Jierry, L., Gonthier, E., Voegel, J.-C., Hemmerlé, J., Lavalley, P., Ponche, A. et Schaaf, P. (2011). "Simultaneous Spray Coating of Interacting Species: General Rules Governing the Poly(styrene sulfonate)/Poly(allylamine) System." Langmuir 27: 4653–4660.

Lefort, M., Popa, G., Seyrek, E., Szamocki, R., Felix, O., Hemmerlé, J., Vidal, L., Voegel, J.-C., Boulmedais, F., Decher, G. et Schaaf, P. (2010). "Spray-On Organic/Inorganic Films: A General Method for the Formation of Functional Nano- to Microscale Coatings." Angewandte Chemie International Edition. 49: 10110–10113.

Porcel, C. H., Izquierdo, A., Ball, V., Decher, G., Voegel, J.-C. et Schaaf, P. (2005). "Ultrathin Coatings and (Poly(glutamic acid)/ Polyallylamine) Films Deposited by Continuous and Simultaneous Spraying." Langmuir 21: 800-802.

Schuetz, P. et Caruso, F. (2002). "Multilayer thin films based on polyelectrolyte-complex nanoparticles." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 207: 33-40.

Liste des publications liées à la thèse

-Lefort, M., Popa, G., Seyrek, E., Szamocki, R., Felix, O., Hemmerlé, J., Vidal, L., Voegel, J.-C., Boulmedais, F., Decher, G. et Schaaf, P. (2010). "Spray-On Organic/Inorganic Films: A General Method for the Formation of Functional Nano- to Microscale Coatings." Angewandte Chemie International Edition. 49: 10110–10113.

-Lefort, M., Boulmedais, F., Jierry, L., Gonthier, E., Voegel, J.-C., Hemmerlé, J., Lavalley, P., Ponche, A. et Schaaf, P. (2011). "Simultaneous Spray Coating of Interacting Species: General Rules Governing the Poly(styrene sulfonate)/Poly(allylamine) System." Langmuir 27: 4653–4660.

-Lefort, M., Boulmedais, F., Jierry, L., Gonthier, E., Voegel, J.-C., Hemmerlé, J., Lavalley, P., Ponche, A. et Schaaf, P. (2011). "Film formation by Simultaneous Spray Coating of Interacting Species: The case of films constituted of polyelectrolytes and oppositely multicharged small molecules." (en préparation).

Communications**Posters:**

- Simultaneous Spray Coating of Interacting Species, 24th Conference of the European Colloid and Interface Society, Septembre 2010, Prague

- Simultaneous Spray Coating of Interacting Species, 4ème journées scientifique du PMNA (Pôle Matériau et Nanosciences Alsace), Février 2011, Strasbourg

- Simultaneous Spray Coating of Interacting Species, International LbL – Symposium 2011 : “20 years Layer-by-layer Assembly : New Frontiers for Fundamental Science and for Applications”, 10-12 mars 2011, Strasbourg

-Plaquette technique en collaboration avec NanoLane: “Visualization and thickness measurement of polyelectrolyte multilayers in dry and in solution” utilisant la microscopie Sarfus.

http://www.nano-lane.com/userfiles/document/application/SARFUS_3D_IMM_Polyelectrolytes.pdf

Oral :

-“From LbL to simultaneously sprayed polyanion/polycation polyelectrolyte nanoscale coatings” (oral), ACS fall meeting, Août 2011, Denver, USA.

Articles grand public:

- Des sprays pour nanorevêtements, journal Le Monde du 27.11.2010

- Une vaste gamme de nano-revêtements en quelques « pschitt » !, communiqué de presse du CNRS du 23/11/2010

Mathias LEFORT

10 rue Marivaux
67200 STRASBOURG
tel: +0033 (0)6-60-42-28-63
E-mail: mathias.lefort@wanadoo.fr (sept 2011)

Ingénieur chimiste – ECPM Strasbourg

Master matériaux de fonction

Futur docteur en physico-chimie



Compétences :

Scientifiques :

-caractérisation des couches minces et analyse de surfaces (microscopie à fluorescence, microscopie à force atomique (AFM), spectroscopie infrarouge (ATR, transmission) et UV, ellipsométrie, mesure d'angle de contact)

-technique de dépôt de polymères par spin-coating, trempage, nébulisation, couche par couche

-techniques de synthèses de matériaux et poudres (voie sol-gel, chimique...), nanotubes.

-étude des propriétés et du comportement physique, chimique, mécanique des matériaux

connaissances en **gestion d'entreprise**, ressources humaines, **propriété industrielle, leadership**

-connaissance en culture cellulaire

Linguistiques :

Français : langue maternelle

Anglais: courant lu, parlé, écrit, **960** au TOEIC

Allemand: notions écrites et orales

Informatiques :

Office (Word, Excel, PowerPoint), CaRine, Visual Basic, Ashby, Maple, programmation HTML, FTP, End Note, Sigma plot, Opus...

Expériences professionnelles :

Octobre 2008 – Septembre 2011 : Thèse à l'**Institut Charles Sadron UPR 22 CNRS à Strasbourg** : Dépôt de films minces par pulvérisation simultanée de composés organiques en interaction électrostatique.

Avril – septembre 2008: Stage Master II à l'**INSERM U977 Strasbourg** :

Matériaux actifs pour l'ingénierie tissulaire – développement de surfaces anti-adhésion et anti-adsorption vis-à-vis de cellules et de protéines. Découverte de la culture cellulaire et des processus à l'œuvre lors de l'implantation d'un (bio)matériau dans un être vivant.

Juillet- Octobre 2007 : Stage ingénieur, **BASF, Ludwigshafen, Allemagne** :

« Imaging of single branched polymers by AFM ». Utilisation de la technique de déposition en phase vapeur (CVD), fabrication de monocouches auto-assemblées (SAMs), microscopie à force atomique (AFM) haute résolution.

Novembre 2006 : Stage au **Laboratoire de Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse, ECPM, Strasbourg** (3 semaines) : Synthèse de nanotubes de carbone sur La_2NiO_4 . Découverte du milieu de la recherche.

Juillet 2006 : Stage technicien de préparation, **Institut Fresenius, SGS, leader mondial de vérification, de test et de certification, Dortmund, Allemagne**. Découverte du travail d'équipe parmi des ingénieurs en matériaux et de la métallographie.

Juillet 2005, Juillet 2004, Juillet 2003, Juillet 2002 : employé dans l'entreprise '**Isol 45**' à **Montargis**, France, où j'ai découvert le monde du travail et l'importance des relations avec les clients.

Formation :

- 2008 - aujourd'hui : Thèse en physico-chimie à l'Institut Charles Sadron, CNRS UPR 22, Strasbourg : « Dépôt de films minces par pulvérisation simultanée de composés organiques en interaction électrostatique ».

- 2005 - 2008 : ECPM (Ecole Européenne de Chimie, Polymère et Matériaux), Strasbourg. Diplôme d'ingénieur en chimie, spécialité : Matériaux. Diplôme de Master recherche: Matériaux de fonction.

- 2002 - 2005 : Classe préparatoire au Lycée Pothier, Orléans en physique-chimie.

- 1999 - 2002 : Baccalauréat scientifique au Lycée « En Forêt », Montargis (mention Bien).

Informations complémentaires :

Goût pour les voyages, la lecture, le cinéma. Violoniste, intéressé par l'aéronautique (BIA en 1997), passionné d'astronomie, par les (micro)météorites et par la plongée sous-marine (3 étoiles CMAS). Secourisme : AFPS (2005), SST (2006 et remise à niveau annuelle), RIFAP (2011). Permis B (2002)

Publications:

- Lefort, M. 2005. A Trip Inside An Old Impact Crater. *Meteorite Magazine* 11 (4):19-21.
- Lefort, M. 2007. Micrometeorites: How to hunt for them. *Meteorite Magazine*. 13 (3):30-33.
- Lefort, M. 2008. Micrometeorites: An Important Research field worth taking into account. *Meteorite Magazine*. 14 (1): 6-10.
- Lefort, M., and M. Maurette. 2009. An Early Meteoroid Veneer for the Formation of the Earth's Atmosphere. *EPSC Abstracts* 4:300.
- Lefort, M., and M.Maurette. 2009. A meteoroid "super-volcanism" on the Earth and Mars in the Hadean eon. Workshop on Modeling Martian Hydrous Environments. LPI Houston
- Maurette, M., and M.Lefort. 2009. Formation and impact "maturation" of the early acid meteoroid atmosphere of Mars. Workshop on Modeling Martian Hydrous Environments. LPI Houston
- Reisch, A., J. Hemmerlé, A. Chassepot, M. Lefort, N. Benkirane-Jessel, E. Candolfi, P. Mesini, V. Letscher-Bru, J.-C. Voegel, and P. Schaaf. 2010. Anti-fouling phosphorylcholine bearing polyelectrolyte multilayers: Cell adhesion resistance at rest and under stretching. *Soft Matter* 6:1503-1512.
- Lefort, M., G. Popa, E. Seyrek, R. Szamocki, O. Felix, J. Hemmerlé, L. Vidal, J.-C. Voegel, F. Boulmedais, G. Decher, and P. Schaaf. 2010. Spray-On Organic/Inorganic Films: A General Method for the Formation of Functional Nano- to Microscale Coatings. *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, 10110.
- Des sprays pour nanorevêtements, journal Le Monde du 27.11.2010
- Une vaste gamme de nano-revêtements en quelques « pschitt » !, communiqué de presse du CNRS, 23.11.2010
- Lefort, M., F. Boulmedais, L. Jierry, E. Gonthier, J. C. Voegel, J. Hemmerlé, A. Ponche, P. Lavalley, and P. Schaaf. Simultaneous spray coating of interacting species: General rules governing the system poly(styrene sulfonate)/poly(allyl amine). *Langmuir*, 27, 4653–4660.

Communications:

- Simultaneous Spray Coating of Interacting Species (affiche), 24th Conference of the European Colloid and Interface Society, Septembre 2010, Prague, République Tchèque.
- Simultaneous Spray Coating of Interacting Species (affiche), 4ème journées scientifique du PMNA (Pôle Matériau et Nanosciences Alsace), Février 2011, Strasbourg, France.
- Simultaneous Spray Coating of Interacting Species (affiche), International LbL – Symposium 2011 : "20 years Layer-by-layer Assembly : New Frontiers for Fundamental Science and for Applications", 10-12 mars 2011, Strasbourg, France.
- "From LbL to simultaneously sprayed polyanion/polycation polyelectrolyte nanoscale coatings" (oral), ACS fall meeting, Août 2011, Denver, USA.
- Plaquette technique en collaboration avec NanoLane: "Visualization and thickness measurement of polyelectrolyte multilayers in dry and in solution" utilisant la microscopie Sarfus.
http://www.nano-lane.com/userfiles/document/application/SARFUS_3D_IMM_Polyelectrolytes.pdf

Références:**Frank BARTELS, Dr :**

Global PU Specialities Research.
Polymer Physics
BASF Polyurethanes GmbH, GKF/UP – A10
ElastogranstraBe 60
49448 Lemförde
Allemagne
Tel : + 49 5443 12-2968
e-mail : frank.bartekls@basf.com

Pierre SCHAAF, Dr :

Professeur, ECPM, Université de Strasbourg.
Chef de l'équipe « Ingénierie Macromoléculaire aux Interfaces »
à l'Institut Charles Sadron.
ICS (UPR22-CNRS)
23 rue du Loess
BP 84047
67034 STRASBOURG Cedex 2
Tel : 03 88 41 40 12
e-mail : pierre.schaaf@ics-cnrs.unistra.fr

Jean-Claude VOEGEL, Dr :

Directeur UMR 977 INSERM.
Biomatériaux et Ingénierie Tissulaire
Faculté de Médecine,
11, rue Humann
67085 Strasbourg Cedex
Tel : 03 68 85 33 87
e-mail : jean-claude.voegel@medecine.u-strasbg.fr

Michel MAURETTE, Dr :

Directeur de recherche émérite.
Spécialiste des micrométéorites
Centre de Spectrométrie Nucléaire et de
Spectrométrie de Masse (CSNSM)
Université d'Orsay Paris-Sud
Tel : 01 69 15 52 54
e-mail : Michel.Maurette@csnsm.in2p3.fr