

THÈSE

présentée à

L'U.F.R. DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE L'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

pour obtenir le

GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
DE FRANCHE-COMTÉ
Spécialité : Chimie

FILMS DE DEUX POLYMÈRES AUTO-ASSEMBLÉS : CHLORHYDRATE DE POLYALLYLAMINE (PAH) ET POLYSTYRÈNE SULFONATE DE SODIUM (PSS) ; MÉCANISME DE CROISSANCE ET STABILITÉ

par

Jérôme DEJEU

Soutenue le 1^{er} juin 2007 devant la commission d'Examen :

Président	M. KNORR	Professeur, Université de Franche-Comté
Directeur de Thèse	F. MEMBREY	Professeur, Université de Franche-Comté
Co-directeur de Thèse	A. FOISSY	Professeur, Université de Franche-Comté
Rapporteurs	J.-F. ARGILLIER	Chef de projet (HDR), Institut Français du Pétrole
Examineurs	F.-J.-G. CUISINIER	Professeur, Université de Montpellier 1
	D. CHARRAUT	Chargé de Recherche (HDR), FEMTO-ST (Besançon)
	K. KARAGIANNI	Ingénieur de Recherches, Rhodia Recherches et Technologies
	C.-R. SIMON	Senior Scientist, SINTEF (Norvège)

Remerciements

Financés par le projet européen NANOCAPS, 6^{ème} PCRD, les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au sein de l'Institut UTINAM, équipe des Matériaux et Surfaces Structurés.

Je tiens tout d'abord, à remercier mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur François Membrey, qui m'a enseigné les bases de l'optique et m'a formé à la réflectométrie laser à angle fixe. Je tiens également à le remercier pour sa disponibilité et sa bonne humeur quotidiennes.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur Alain Foissy pour la confiance qu'il a su m'accorder en me proposant ce sujet de thèse. Il m'a fait bénéficier de ses connaissances techniques et théoriques sur les interfaces qui ont constitué pour moi une aide considérable.

Je tiens également à adresser mes remerciements à Messieurs Jean-François Argillier et Frédéric Cuisinier pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteurs de cette thèse. Qu'ils soient assurés de ma sincère reconnaissance.

Je remercie Monsieur le Professeur Michael Knorr, responsable de l'équipe Matériaux et Surfaces Structurés à l'Institut UTINAM, pour avoir accepté d'être membre du jury.

J'exprime ma gratitude à Monsieur Christian Simon pour l'honneur qu'il me fait de participer à ce jury et pour les nombreuses discussions au cours de ce Projet Européen.

J'adresse mes remerciements à Mme Katerina Karagianni, de la Société Rhodia Recherches et Technologies, pour la confiance qu'elle nous a exprimé en acceptant d'examiner ce travail.

Je remercie Monsieur Daniel Charraut, de l'Institut Femto-ST, pour sa disponibilité, pour les images AFM et pour sa participation à ce jury.

Je suis très reconnaissant envers C. Bainier, L. Buisson et S. Diziain, de l'Institut Femto-ST de Besançon (Département d'Optique Pierre-Michel Duffieux), de m'avoir apporté leurs connaissances et leur aide en microscopie à force atomique. Je leur dois l'ensemble des images réalisées au cours de cette étude.

Je tiens à remercier M. J.M. Suau, ainsi que la Société Coatex, pour m'avoir fourni des polyélectrolytes "sur mesure" et pour la caractérisation des polyélectrolytes commerciaux.

J'adresse également mes remerciements à :

Ø M. M. Spajer, Ingénieur de Recherche au Département d'Optique Pierre-Marie Duffieux de l'Institut Femto-ST de Besançon, pour les nombreuses discussions scientifiques sur la caractérisation des films par ellipsométrie et faisceau d'ions focalisés

Ø A M. J.J. Jeannot, L. Robert, R. Salut, de la Centrale de Technologie MIMENTO (Institut Femto-ST de Besançon), pour leur accueil, leur aide à l'ellipsométrie et la réalisation des expériences FIB

Ø A Mme C. Eypert de l'entreprise Jobin-Yvon Horiba pour sa collaboration dans l'étude des films épais par ellipsométrie

Ø A Mme M.-P. Gigandet de l'Equipe "Sonochimie et Réactivité des Surfaces" de l'institut UTINAM pour les analyses de la composition chimique des films multicouches par spectroscopie à décharge lumineuse

Merci à Aladin, Ali, Caroline, Cédric, Céline, Cyrille, Guillaume, Grégoire, Hong Zhe, Latifa, Marie-Céline, Sid, Magalie, Mathieu, Virginie, et toutes les autres personnes de l'Institut que j'ai côtoyées durant ces années.

Enfin, un grand merci à mes parents, mon oncle et à Marie pour avoir accepté de corriger les dernières "fothos de phransser et d'eurthaugraffe".

Publications

- € J. Dejeu, L. Buisson, M.C. Guth, C. Roidor, F. Membrey, D. Charraut, A. Foissy,
Early steps of the film growth mechanism in self-assembled multilayers of PAH and PSS on silica polymer uptake, charge balance and AFM analysis,
Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 288 (2006) 26–35

- € J. Dejeu, A. Foissy, F. Membrey, M. Balastre, B. Bordes,
Laser reflectometry: examination of the influence of some assumptions and approximations to calculate the adsorption from the reflectometric signal,
accepté à **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**

- € S. Diziain, J. Dejeu, L. Buisson, D. Charraut, F. Membrey, A. Foissy,
Investigations in the build-up mechanism of self assembled polyelectrolyte films by laser reflectometry and atomic force microscopy,
accepté à **Thin Solid Film**

Sommaire

Chapitre 1 :
Films multicouches : construction, caractérisation
et polymères utilisés

I.	Introduction	8
II.	Films multicouches	8
II.1.	Définition	9
II.2.	Interaction	9
II.3.	Compensation intrinsèque ou extrinsèque	13
II.4.	Structure du film	14
III.	Les différentes méthodes d'analyse du mécanisme de construction du film auto-assemblé.....	16
III.1.	La réflectométrie laser	16
III.2.	L'ellipsométrie	17
III.3.	La spectroscopie par guide d'ondes.....	17
III.4.	La microscopie confocale.....	17
III.5.	La microbalance à quartz	18
III.6.	Les spectroscopies IR et UV	18
III.7.	La microscopie à force atomique	18
III.8.	Autres techniques	20
III.9.	Techniques retenues.....	20
IV.	Caractérisations des polymères.....	23
IV.1.	Le chlorure de poly(allylamine) (PAH).....	23
IV.2.	Le polystyrène sulfonate de sodium (PSS).....	28
IV.3.	Le poly(éthylèneimine) (PEI).....	30
IV.4.	Autre composé : la Silice colloïdale.....	31
V.	Propriétés des polymères.....	32
V.1.	Incrément d'indice	32
V.2.	Interactions des polyélectrolytes en solution	33
VI.	Conclusion	35
VII.	Références Bibliographiques.....	36

Chapitre 2 :
Réflectométrie laser à angle fixe : du signal
expérimental à la quantité adsorbée

I.	Introduction	43
II.	Schéma du réflectomètre	43
III.	Expression du signal réflectométrique	44
IV.	Modélisation de l'interface.....	45
V.	Détermination des coefficients de réflectivité pour un système à un dioptre... 46	
VI.	Détermination des coefficients de réflectivité pour un système à deux dioptres.....	48
	VI.1. Expression du terme de déphasage	49
	VI.2. Expression des coefficients de réflexion	50
	VI.3. Expression des réflectivités ${}_1R_p$ et ${}_1R_s$	51
VII.	Détermination des coefficients de réflectivité pour un système à trois dioptres.....	51
	VII.1. Expression des termes de déphasage	51
	VII.2. Expression des coefficients de réflexion	52
VIII.	Détermination du coefficient de sensibilité A_s	52
	VIII.1. Relation de De Feijter.....	52
	VIII.2. Définition du facteur de sensibilité A_s	53
	VIII.3. Optimisation des paramètres	54
	VIII.4. Limites du facteur de sensibilité.....	56
IX.	Modèle non-linéaire.....	59
	IX.1. Introduction d'une régression quadratique.....	59
	IX.2. Chute du signal due à l'indice de réfraction.....	60
X.	Cas des films multicouches	61
XI.	Principe de la méthode des épaisseurs.....	62
XII.	Conclusion	62
XIII.	Références Bibliographiques.....	64

Chapitre 3 :
Adsorption d'une monocouche de PAH sur
silice : Paramètres physico-chimiques et
cinétiques

I.	Introduction	67
II.	Protocole expérimental	67
II.1.	Contrôle de l'épaisseur	67
II.2.	Préparations des solutions	68
II.3.	Préparation des suspensions colloïdales	68
II.4.	Préparation des substrats.....	68
II.5.	Le réflectomètre	69
II.6.	Adsorption sur wafer	69
III.	Influence du pH.....	70
III.1.	Analyse sur colloïde	70
III.2.	Analyse réflectométrique	71
III.3.	Quantité adsorbée	72
IV.	Influence de la force ionique.....	73
IV.1.	Résultats réflectométriques	73
IV.2.	Quantité adsorbée.....	74
V.	Influence de la masse moléculaires du PAH	75
V.1.	Quantité adsorbée.....	76
VI.	Influence de la concentration.....	76
VI.1.	Résultats réflectométriques	76
VI.2.	Quantité adsorbée.....	79
VII.	Cinétique d'adsorption	80
VII.1.	Détermination de k par réflectométrie laser	80
VII.2.	Détermination de k de façon théorique.....	82
VIII.	Conclusion	86
IX.	Références Bibliographiques.....	87

Chapitre 4 :
Mécanisme de construction du film auto-
assemblé PAH/PSS

I.	Introduction	90
II.	Etude sur colloïde	90
II.1.	Conditions opératoires	91
II.2.	Isotherme d'adsorption	91
II.3.	Variation du pH durant l'adsorption des polyélectrolytes	94
II.4.	Correction du pH.....	96
II.5.	Conversion en densité de charges	99
II.6.	Bilan de charge dans le film polymère	99
II.7.	Conclusion	103
III.	Etude réflectométrique.....	104
III.1.	Conditions opératoires	104
III.2.	Courbe réflectométrique	104
III.3.	Variation de l'indice et de l'épaisseur de la couche de polymère adsorbée	105
III.4.	Polymère adsorbé à chaque injection	106
IV.	Etude AFM.....	108
IV.1.	Condition opératoire.....	108
IV.2.	Analyse morphologique.....	108
IV.3.	Analyse d'image	111
V.	Comparaison des épaisseurs déterminées par réflectométriques et AFM. ...	115
VI.	Mécanisme	116
VI.1.	Première couche	116
VI.2.	Deuxième couche.....	117
VI.3.	Troisième couche	118
VI.4.	Quatrième couche et plus	119
VII.	Conclusion	121
VIII.	Référence Bibliographique.....	122

Chapitre 5 :
Approches expérimentales des paramètres
intervenant sur la croissance des films
multicouches

I.	Introduction	125
II.	Influence du rinçage	125
II.1.	Analyse réflectométrique	126
II.2.	Analyse AFM	127
III.	Influence de la concentration en polyélectrolyte	128
III.1.	Formation d'une seule bicouche PAH/PSS	128
III.2.	Formation d'un film (PAH/PSS) ₅	132
IV.	Influence de la masse moléculaire de chaque polymère	133
IV.1.	Influence de la masse molaire de PAH avec PSS 70 kDa	133
IV.2.	Influence de la masse molaire de PSS	134
IV.3.	Discussion	135
V.	Influence de la force ionique	135
V.1.	Résultats expérimentaux	136
VI.	Influence du pH	137
VI.1.	Etude réflectométrique	137
VII.	Influence du PEI, poly(éthylène imine)	140
VIII.	Construction de film très épais	142
VIII.1.	Etude réflectométrique	143
VIII.2.	Etude par microscopie à force atomique	148
VIII.3.	Etude par faisceau d'ions focalisé (FIB)	150
VIII.4.	Etude par spectrométrie à décharge lumineuse	155
IX.	Conclusion	158
X.	Références bibliographiques	160

Chapitre 6 :
Stabilité des films auto-assemblés

I.	Introduction	164
II.	Etude bibliographique	165
II.1.	Effets de la température	165
II.2.	Effets du pH	165
II.3.	Effets de la force ionique	166
II.4.	Effets du poly(éthylène imine)	168
III.	Protocole expérimental	168
IV.	Stabilité du film lors du rinçage dans les mêmes conditions que celles de sa fabrication	169
V.	Influence du pH sur la stabilité du film suivant le nombre de couches adsorbées	169
V.1.	Film se terminant avec un dépôt de PSS : $\text{SiO}_2\text{-(PAH/PSS)}_x$, $x = 1, 2, 3, \dots, 5$	170
V.2.	Film se terminant avec un dépôt de PAH : $\text{SiO}_2\text{-(PAH/PSS)}_x$, $x = 0.5, \dots, 4.5$	176
V.3.	Réadsorption d'un polyelectrolyte après rinçage du film à pH différents ...	178
VI.	Stabilité des films vis-à-vis d'un changement de force ionique.....	179
VI.1.	Etude réflectométrique	180
VI.2.	Essai d'interprétation de la variation des signaux à partir du modèle	182
VI.3.	Etude AFM.....	185
VII.	Influence du PEI.....	187
VIII.	Conclusion	188
IX.	Références bibliographiques	190

Introduction générale

L'encapsulation de principes actifs pour leur libération contrôlée et ciblée constitue un des enjeux en Recherche et Développement en ce début de 21^{ème} siècle. Grâce au développement de ce procédé dans les milieux biologiques par exemple, nous pouvons espérer arriver à ouvrir la voie à des thérapies extrêmement ciblées, dans lesquelles le médicament sera dirigé vers l'organe à traiter par affinité sélective de la nanocapsule qui le transporte. Cela a déjà été réalisé en 2000 par A. Fischer et M. Cavazanna-Calvo, qui ont réussi, par une thérapie génique, à sortir des bébés, sans défenses immunitaires initiales, de leur bulle stérile pour mener une vie normale. Plus récemment encore, en 2004, une équipe du Généthon a traité une certaine forme de myopathie de Duchenne, sur des souris et des chiens, par la technique du saut d'Exon.

La formation des capsules peut être réalisée par la polymérisation interfaciale et la coacervation [1]. Au début des années quatre-vingt-dix est apparue une nouvelle méthode qui a depuis attiré l'attention de la communauté scientifique. Elle consiste en un dépôt alterné de polymères de charges opposées sur un substrat (le coeur) jusqu'à l'obtention d'une épaisseur ou d'une perméabilité désirée de la capsule [2-4]. Ces coeurs sont ensuite dissous afin d'obtenir des capsules creuses pouvant être remplies par la suite de composés actifs [5, 6]. Le relargage du principe actif est contrôlé par un choix approprié de l'épaisseur, de la perméabilité de la capsule, des propriétés des polyélectrolytes (hydrophobe, hydrophile) et de la concentration des contre-ions inclus dans la membrane de la capsule [7-10]. La libération du composé peut être déclenchée par l'utilisation de polyélectrolytes thermosensibles [11] ou possédant une charge fonction du pH [12]. Ce relargage contrôlé des films multicouches auto-assemblés de polyélectrolytes trouvent des applications dans d'autres domaines que le médical comme l'électronique [13], l'optique [14], les membranes [15], l'électrocatalyse [16] et d'autres secteurs [17].

Le développement de nouvelles nano-capsules, afin de résoudre les problèmes rencontrés dans le relargage contrôlé, constitue l'objectif du contrat européen NANOCAPS, "Nano-capsules for Targeted Controlled Delivery of Chemicals", dans lequel s'inscrit cette thèse. Il réunit 11 partenaires européens issus d'Universités (Université de Franche Comté), de centres de recherche (Institut Max Plank des Colloïdes et Interfaces, SINTEF, Institut Français du Pétrole, Institut de Catalyse et de la Chimie de Surface et le Centre pour la Recherche et les Technologies) et du monde industriel (PlasmaChem GmbH, Coventya SAS, Keranor AS, Coatex SAS et ICB). Les objectifs consistent à développer des nano-matériaux et des couches nano-structurées pour la production de nano-capsules. Afin de réaliser au mieux ces objectifs, le projet comprend deux grandes parties. La première concerne la

production de nano-matériaux comme le coeur de capsule, la seconde l'étude de la fabrication des membranes des capsules ainsi que le développement de nouvelles méthodes de caractérisation de ces nano-capsules.

Ce travail de thèse s'inscrit plus particulièrement dans cette seconde partie. Son objectif est de comprendre les mécanismes d'interactions entre polyélectrolytes de charges opposées dans le but de construire des films par auto-assemblage. Les films sont ainsi construits, par dépôts successifs, lors de l'immersion alternée du substrat dans des solutions de polymère. L'étude met en œuvre deux approches complémentaires. D'une part les assemblages de macromolécules seront analysés de manière fondamentale en utilisant essentiellement la réflectométrie laser à angle fixe qui permet de mesurer in-situ l'adsorption alternée des polymères sur un substrat plan. D'autre part les dépôts, réalisés sur des particules colloïdales, permettront d'étudier le rôle des petits ions (Na^+ , Cl^- , H_3O^+ , OH^-) dans le mécanisme de construction des films. Cette seconde méthode permet de se rapprocher des conditions spécifiques d'adsorption dans le cas de la réalisation de nanocapsules. Dans les deux cas, on s'attachera à comprendre les mécanismes d'adsorption et de désorption, on étudiera les principaux paramètres qui règlent les interactions (pH, force ionique, nature des sels et fonctionnalité des polymères), la cinétique d'adsorption et la morphologie des films.

Ce manuscrit débutera donc par la présentation des films auto-assemblés, des différentes interactions (polymère-surface, polymère-polymère, polymère-solution) et compensations (intrinsèque, extrinsèque) intervenant dans la croissance de ces films. Cette croissance se déclinera sous trois formes : linéaire, exponentielle ou mixte. Ensuite, on présentera l'influence de la charge du polyélectrolyte et de la force ionique sur les propriétés du film. On terminera cette partie bibliographique par l'exposition des principales techniques mises en œuvre afin d'étudier la croissance des films auto-assemblés. La justification des techniques utilisées au cours de ce travail constituera la suite de ce chapitre avec la présentation de deux techniques originales pour l'étude de l'épaisseur, de la morphologie et de la composition des films auto-assemblés. Enfin, on clôturera, ce premier chapitre, par la description des polyélectrolytes retenus, le poly(styrène sulfonate) de sodium (PSS) et le chlorure de poly(allylamine) (PAH) et l'exposition de leurs propriétés en solution.

Le deuxième chapitre sera consacré à la présentation et à la mise en oeuvre de la réflectométrie laser à angle fixe. Elle nous amènera à aborder la méthode de conversion du

signal réflectométrique en quantité adsorbée. Dans le cas d'un film monocouche, cette conversion est assez directe mais présente plusieurs limites qui seront exposées. Afin de pouvoir surmonter ces difficultés une nouvelle approche sera proposée. Dans le cas des films multicouches, nous n'énoncerons qu'une seule méthode, celle des épaisseurs, qui semble être la plus simple à mettre en oeuvre.

La première couche de polyélectrolyte déposée jouant un rôle important dans la suite de la construction du film auto-assemblé, nous étudierons, au chapitre 3, l'influence des paramètres physico-chimiques (pH, force ionique, masse moléculaire et concentration en polyélectrolyte) sur la croissance de cette couche. Cela conduira à une étude cinétique de l'adsorption du PAH et à la détermination de la concentration limite de diffusion-convection. Cette étude sera réalisée à partir des données réflectométriques. Elles permettront aussi la détermination de la constante traduisant le régime de diffusion/convection cette dernière valeur sera comparée à celle obtenue à partir d'un calcul théorique.

Le chapitre 4 s'attachera à l'étude de la formation d'un film auto-assemblé couche après couche. Cette approche sera réalisée par trois méthodes complémentaires. Une analyse sur colloïde, afin de réaliser un bilan de charge du film multicouche, mettra en évidence le rôle important des ions. Cette étude permettra aussi de montrer le changement d'ionisation des polymères et de la surface pendant l'adsorption et le nombre de couches minimum permettant de recouvrir entièrement le substrat. Elle sera complétée par la réflectométrie à angle fixe pour déterminer les quantités de polymères adsorbés à chaque couche et montrer la spécificité de comportement de chaque polyélectrolyte. Enfin la microscopie à force atomique donnera une représentation morphologique de la surface du film. Une analyse statistique des images obtenues permettra d'obtenir des informations sur la densité et la hauteur des irrégularités de surface et confirmera le rôle spécifique de chaque polymère dans la croissance et la construction des films auto-assemblés. Une utilisation nouvelle de l'AFM servira à mesurer l'épaisseur de film déposé sur le substrat. L'interprétation de ces résultats autorisera à la présentation d'un mécanisme d'adsorption des polyélectrolytes.

L'avant-dernier chapitre traitera de l'influence du temps d'injection, du rinçage éventuel entre chaque adsorption et des paramètres physico-chimiques (concentration en polyélectrolyte et en sel, pH, précouche de poly(éthylène imine) et masse moléculaire) sur la croissance du film multicouche et sur ses caractéristiques morphologiques. On poursuivra par

l'influence du nombre de couches déposées, ce qui amènera à présenter la limite de la méthode des épaisseurs et à envisager une approche complémentaire. Ces épaisseurs ainsi déterminées seront comparées à celles mesurées à l'aide du FIB (faisceau d'ions focalisé), dont il s'agira sûrement de la première utilisation dans le domaine des films de polymères auto-assemblés. La composition chimique de ces films sera abordée qualitativement par spectroscopie à décharge lumineuse.

Ce mémoire se terminera, au chapitre 6, par l'étude de la stabilité des films auto-assemblés. L'application principale des films multicouches étant, dans notre cas, la création de capsules et le contrôle du relargage de principes actifs, ces films doivent posséder un comportement dual. En effet, ils doivent se révéler stables dans leur milieu de conditionnement voire de transit et perméable dans le milieu d'application du principe actif. L'analyse portera sur des films constitués d'un nombre de couches croissant. Ils seront soumis à l'action de solutions salines, de pH ou de force ionique différents par rapport à ceux de fabrication. Le nombre de couches ainsi que la nature du dernier polyélectrolyte adsorbé seront analysés avec un double objectif : confirmation du mécanisme de construction et approches des aspects applicatifs.

Références Bibliographiques

- [1] E. Donath, S. Moya, B. Neu, G.B. Sukhorukov, R. Georgieva, A. Voigt, H. Baumler, H. Kiesewetter, H. Möhwald, *Chemistry--A European Journal*, 2002, **8**, 5481.
- [2] G. Decher, J.D. Hong, J. Schmitt, *Thin Solid Films* 1992, **210-211**, 831
- [3] G. Decher, *Sciences*, 1997, **277**, 1232
- [4] G. Decher, J.B. Schlenoff, in *Multilayer Thin Films*, Sequential Assembly of Nanocomposite Materials, Wiley-VCH, 1st edition 2003
- [5] C. Dejumat, G.B. Sukhorukov, *Langmuir*, 2004, **20**, 7265
- [6] C. Dejumat, D. Halozan, G.B. Sukhorukov, *Macromolecular Rapid Communications*, 2005, **26**, 961
- [7] N. Gupta, A.A. Patel, R. Nassar, Y.M. Lvov, M.J. McShane, J.D. Palmer, *Colloids and surfaces A*, 2004, **245**, 137
- [8] M.-K. Park, S. Deng, R.C. Advincula, *Langmuir*, 2005, **21**, 5272
- [9] D. Yoo, S. S. Shiratori, M. F. Rubner, *Macromolecules*, 1998, **31**, 4309
- [10] J. J. Harris, M. L. Bruening, *Langmuir*, 2000, **16**, 2006
- [11] G. Ibarz, L. Dähne, E. Donath, H. Möhwald, *Chemistry of Materials*, 2002, **14**, 4059
- [12] A. J. Chung, M. F. Rubner, *Langmuir*, 2002, **18**, 1176
- [13] J.H. Cheung, A.F. Fou, M.F. Rubner, *Thin Solid Films*, 1994, **244**, 985
- [14] A. Wu, D. Yoo, J.K. Lee, M.F. Rubner, *Journal of the American Chemical Society*, 1999, **121**, 4883
- [15] P. Stroeve, V. Vasquez, M.A.N. Coelho, J.F. Rabolt, *Thin Solid Films*, 1996, **285**, 708
- [16] M. Onda, K. Ariga, T. Kunitake, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 1999, **87**, 69
- [17] Y. Lvov, in *H. Nahwa (Eds.)*, Handbook for Surfaces and Interfaces, Vol 3: Nanostructured Materials, Academic Press, N.Y., 2001, pp 170-189

Chapitre 1

Films multicouches : construction, caractérisation et polymères utilisés

I. Introduction

Ce chapitre sera consacré à l'analyse bibliographique des films multicouches avant de présenter les polyélectrolytes utilisés et leurs propriétés. Dans un premier temps, on définira le film multicouche ou film auto-assemblé, avant de présenter les interactions intervenant lors de sa construction. On différenciera trois types d'interaction : polymère-surface, polymère-solution et polymère-polymère. Pour le dernier, la neutralisation des charges peut être soit intrinsèque, neutralisation stœchiométrique des charges entre les deux polymères, soit extrinsèque, neutralisation à l'aide d'ions de la solution. On continuera par la présentation des trois types de croissance en épaisseur des films multicouches : linéaire, exponentielle ou mixte. Cette présentation des films multicouches se terminera par celle de l'influence de la force ionique et de la charge des polymères sur la croissance des films.

Une deuxième grande partie sera consacrée à la présentation des différentes techniques utilisées pour caractériser la croissance des films multicouches et l'adsorption des polymères. Elle se terminera par la présentation et la justification des méthodes retenues au cours de ce travail : réflectométrie laser à angle fixe, microscopie à force atomique, ellipsométrie et analyse sur colloïde. L'avantage de la réflectométrie laser à angle fixe est de pouvoir suivre in-situ la construction du film. Deux méthodes non encore utilisées pour l'analyse des films multicouches seront brièvement présentées : le faisceau d'ions focalisé et la spectrométrie à décharge lumineuse.

Enfin, ce chapitre présentera les polyélectrolytes cationiques et anioniques utilisés au cours de ce travail, ainsi que les techniques d'analyses spécifiques de leur quantité adsorbée sur des particules de silice, utilisées au chapitre 4. On étudiera aussi les propriétés de ces polyélectrolytes en solution afin de déterminer leur valeurs d'incrément d'indice et leurs propriétés de ionisation suivant les conditions expérimentales.

II. Films multicouches

Le dépôt multicouche est basé sur la physisorption (interaction non covalente) de deux polyélectrolytes de charges opposées. Le début de l'étude de films auto-assemblés se situe au début des années 90 par le groupe de recherche dirigé par Decher [1-4]. Cette technique présente de multiples applications (encapsulation, fonctionnalisation de surface, biocapteurs, ...) comme le prouve le nombre croissant de publications sur le sujet. Néanmoins, bien que beaucoup de travaux aient été effectués, il reste beaucoup d'aspects ambigus et encore

débattus tels que les paramètres d'interaction polymère-polymère, le mécanisme de croissance, les effets de la densité de charge du polymère, du pH et de la force ionique, l'architecture et les propriétés des films de polymères.

II.1. Définition

L'assemblage de film de polymères est facile et rapide à mettre en œuvre. Le principe général de formation de films auto-assemblés par interactions électrostatiques ou hydrophobes est présenté Figure 1.1 dans le cas de capsules.

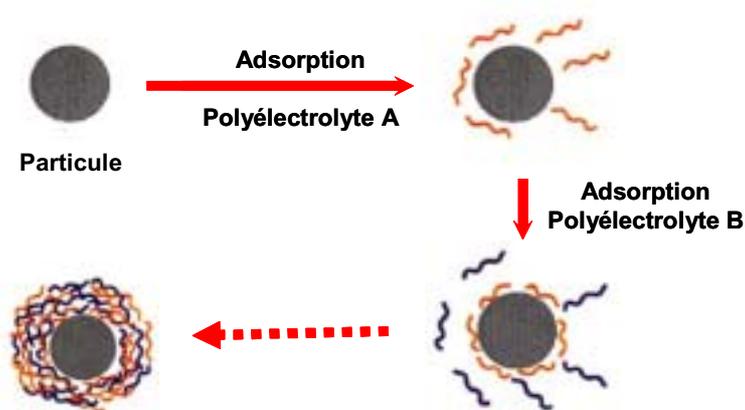


Figure 1.1 : Schéma de l'auto-assemblage de film de polyélectrolytes

Chaque couche de polyélectrolytes est obtenue en mettant en contact successivement le substrat dans des solutions de polymères de charges opposées. Cependant Schlenhoff et al. ont introduit récemment une nouvelle technique, la réalisation de multicouches par pulvérisation de solutions de polyélectrolyte [5-8]. Hong et al. [9-10] puis Wang et al. [11] ont aussi construit des films auto-assemblés par spin-coating. La pulvérisation et le spin coating ont l'avantage d'utiliser une faible quantité de solution pour recouvrir une grande surface. Les conditions de dépôts jouent un rôle important sur les caractéristiques finales du film en vue des diverses applications industrielles. Entre chaque couche de polymère déposé, une étape de rinçage peut avoir lieu. Le substrat de départ peut être constitué d'un colloïde (silice, latex,...) ou d'une surface plane, wafer de silice, mica ou or, ...

II.2. Interaction

Les études fondamentales de l'adsorption de polyélectrolytes sur une surface ont été développées en prenant en compte le comportement spécifique des polyélectrolytes en

solution dû à la présence de groupes chargés. La mise en présence de deux sites de signes opposés implique des interactions coulombiennes. Ce sont sur ces interactions que repose essentiellement la formation du film. Elle est déterminée par trois types d'interactions :

- ∉ Polymère-Surface
- ∉ Polymère-Solution
- ∉ Polymère-Polymère

On peut classer les forces qui interviennent en deux catégories :

- ∉ Forces à longue portée : ce sont les forces de dispersion qui sont généralement attractives (forces de van der Waals) et les forces électrostatiques qui peuvent être répulsives ou attractives selon le signe relatif des charges. On peut considérer que ces forces interviennent dans l'approche du polyélectrolyte vers la surface.
- ∉ Forces à courte distance : elles peuvent être de différents types : liaison hydrogène, interaction hydrophobe, liaison chimique, interactions ion-ion, ion-dipôle.

II.2.a. Polymère-surface

En milieu aqueux la plupart des forces précédentes sont importantes. Selon leur bilan, on peut s'attendre à un changement de configuration du polyélectrolyte après adsorption. Les interactions intermoléculaires du polyélectrolyte sont en compétition avec les interactions polymère-surface. La macromolécule adsorbée sur la surface est alors constituée de trois types de séquences : les trains, les boucles et les queues (Figure 1.2). La première est constituée par le polyélectrolyte en interaction directe avec la surface et les deux autres possèdent des parties non liées à la surface.

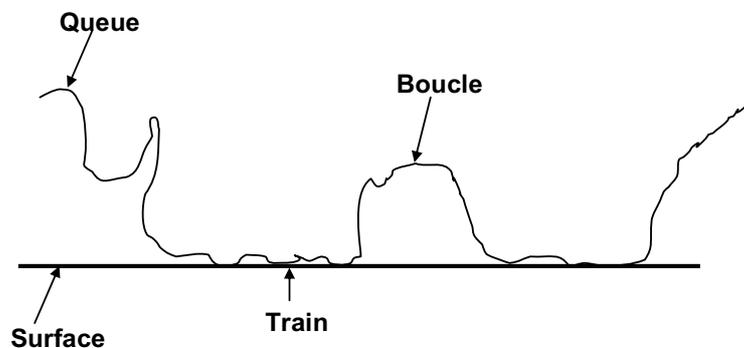


Figure 1.2 : Schématisation de l'adsorption d'une chaîne polymérique sur une surface. Configuration train/boucle/queue d'une chaîne adsorbée d'après Fler [12].

Les polymères s'adsorbent sur la surface jusqu'à neutraliser ou surcompenser les charges de la surface. Après cette première étape, une partie de la silice n'est pas recouverte de polycation à cause des répulsions électrostatiques entre les chaînes des polyions déjà adsorbées. Ce sont ces interactions qui limitent l'adsorption du polyélectrolyte. En général, il faut un minimum de 2 à 3 couches de polycations avant de recouvrir entièrement la surface et ainsi négliger l'interaction surface-polymère dans la suite de la construction du film auto-assemblé [13-15].

La structure des doubles couches associées au polyélectrolyte et aux particules solides est profondément perturbée après adsorption. Il est ainsi nécessaire de reconsidérer la distribution de charges à l'interface solide-liquide.

II.2.b. Polymère-solution

Les interactions entre les polymères adsorbés et la solution peuvent être caractérisées par le potentiel zêta. Ce dernier permet de mesurer le potentiel électrique ou la charge effective de la surface recouverte de polymère à la fin de la couche de Stern. Il prend aussi en compte les contre-ions adsorbés avec le polymère. Pour les colloïdes, les potentiels zêta sont calculés d'après la mobilité électrophorétique en utilisant la relation de Smoluchowski [16]. Les variations de mobilité électrophorétique sont mesurées par potentiel d'écoulement pour les substrats plan et par diffusion de lumière (Zétasizer Nano de chez Malvern) pour les colloïdes. Un exemple concernant des particules redispersées dans une solution de NaCl 10^{-3} M à pH 9 est présenté sur la Figure 1.3.

Les particules de silice (non couvertes) chargées négativement au départ, possèdent un potentiel zêta d'environ -50 mV. L'adsorption du PAH sur celles-ci entraîne un renversement du potentiel (+ 40 mV). Le dépôt suivant de PSS sur le PAH couvrant les particules de silice inverse de nouveau le potentiel zêta. Une alternance du signe des potentiels zêta est observée à chaque nouveau dépôt. Cette inversion de signes est systématiquement observée par d'autres auteurs [13] et sur d'autres types de particules telles que des mélanines [17] ou des latex [18-19].

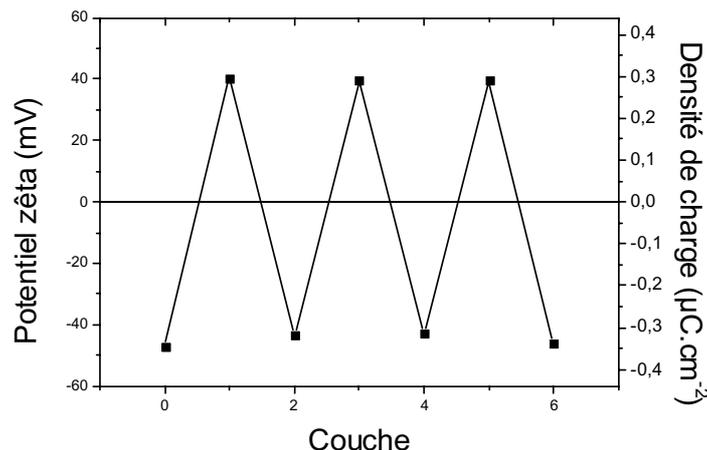


Figure 1.3 : Variation du potentiel zêta et de la charge de surface de particules de silice recouvertes alternativement par deux polyélectrolytes de charges opposées (PAH et PSS)

($C_p = 0.1 \text{ g.L}^{-1}$, $I = 10^{-3}$, $\text{pH} = 9$, $M_{m_{\text{PAH}}} = 70 \text{ kDa}$, $M_{m_{\text{PSS}}} = 70 \text{ kDa}$, silice)

On remarque aussi que les valeurs des potentiels zêta sont toujours aux environs de $\pm 45 \text{ mV}$. Cette valeur correspond à une saturation de la surface par le dernier polyélectrolyte adsorbé [20]. Des études théoriques réalisées par Cohen-Stuart et al. [21] et des vérifications expérimentales [22] ont montré que, quand le potentiel de la surface atteint une valeur donnée, la répulsion électrostatique empêche de nouvelles molécules d'atteindre la surface. En d'autres termes, l'adsorption des polyélectrolytes est cinétiquement limitée par un seuil de saturation de surface quand le potentiel zêta atteint environ $\pm 45 \text{ mV}$. Ces valeurs de potentiels zêta correspondent à une densité de charge de $\pm 0.3 \text{ } \mu\text{C.cm}^{-2}$. Cette dernière pourra être négligée, dans le bilan de charge présenté au chapitre 4, devant celle des polymères adsorbés (quelques dizaines de microcoulombs par centimètre carré). Cependant c'est le signe de ce potentiel zêta qui permettra l'adsorption de polyélectrolyte de signe opposé.

II.2.c. Polymère-polymère

Lors de l'adsorption de polymère après un certain nombre de couches seules les interactions polymère-polymère gouvernent la croissance du film multicouche. On se retrouve dans le même cas que la formation de coacervats en solution [23]. L'adsorption d'un polyélectrolyte sur un autre peut entraîner une augmentation d'ionisation des polyélectrolytes faibles. La formation de coacervats entre deux polymères de charges opposées provoque un changement de conformation du polymère par rapport à leur conformation en solution. Ces coacervats peuvent être stabilisés par la présence ou non d'ions dans la structure. L'étude des

interactions en milieu aqueux entre les deux polyélectrolytes utilisés au cours de ce travail sera réalisée à la fin de ce chapitre.

II.3. Compensation intrinsèque ou extrinsèque

Lors de l'adsorption d'un polyélectrolyte sur une surface ou sur un autre polyélectrolyte de charge opposée, l'électroneutralité du film doit être conservée. Pour cela, les charges d'un polymère peuvent s'équilibrer avec celles du polymère de charge opposée ou avec celles des petits ions (contre ions) [24]. Les deux scénarios pour un équilibre de charges sont présentés Figure 1.4. Dans le cas, d'une compensation intrinsèque, un polymère de charge positive est équilibré par une charge négative présente sur un autre polymère. Dans l'autre cas, compensation extrinsèque, des charges de polymères sont équilibrées entre elles mais également par des contre-ions provenant de la solution utilisée pour la construction des films multicouches.

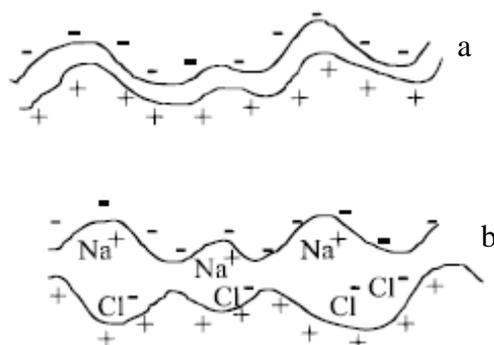


Figure 1.4 : Compensation de charge intrinsèque (a) ou extrinsèque (b) [24]

Dans la littérature, ces deux types de compensation sont évoqués. La neutralisation des charges d'un polyélectrolyte par un autre polymère ou par des petits ions est fonction des couples de polymères utilisés.

Une stœchiométrie de charges entre les polymères cationique et anionique est trouvée lors de la fabrication d'un film PSS/PDADMAC [24-25] ou PSS/PAH à pH 5 [26]. Ce type de compensation est associé à une croissance linéaire du film avec le nombre de couches déposées. Cependant, cette question de compensation reste délicate car des ions neutralisent partiellement les polyions des films PAH-PSS [13, 18, 27]. Dans le chapitre 4, on s'attachera à déterminer le type de compensation présent dans le film auto-assemblé réalisé.

II.4. Structure du film

II.4.a. Croissance linéaire

Elle se caractérise par une augmentation linéaire de la masse et de l'épaisseur. Cela se produit quand aucun des deux polyélectrolytes ne peut diffuser au sein du film déjà formé. Néanmoins il existe une forte interpénétration entre deux couches adjacentes. Ces films sont classiquement décrits comme comportant trois zones [15]. Une zone en contact avec le substrat (zone I), une zone en contact avec le milieu (zone III) et une zone intermédiaire. Les zones I et III sont respectivement influencées par la nature du substrat et la nature du milieu. La frontière entre les zones reste diffuse. Lorsque les trois zones sont formées, seule la zone II croît par addition de couches (Multilayers Thin Film). Cette croissance est généralement associée à des couples de polyélectrolytes complètement ionisés [28-30].

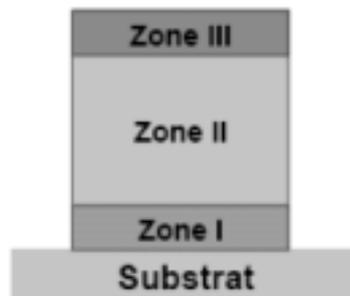


Figure 1.5 : Représentation schématique d'une multicouche à croissance linéaire [15]

II.4.b. Croissance exponentielle

Les films à croissance exponentielle sont décrits pour la première fois par Elbert *et al.* [31] avec le système PLL/alginate (Poly-(L-lysine)/alginate). Depuis, d'autres systèmes ayant le même comportement ont été étudiés tels les couples (PLL/PGA) (poly glutamique) [32] et (PLL/HA) (acide hyaluronique) [33]. Le mode de croissance est influencé par la diffusion d'un ou des deux polyélectrolytes au sein même de l'architecture. En mettant la multicouche préalablement au contact d'une solution de polyélectrolyte, ce dernier va, à la fois interagir avec l'excès de charges présent à la surface extérieure du film, conduisant à la formation d'un excès de charges positives, et diffuser à l'intérieur du film en formant un réservoir de polycations "libres". Picart *et al.* [33] ont montré la diffusion unique du polycation PLL dans le film auto-assemblé tandis que Lavalle *et al.* [34] observent la diffusion des deux polyélectrolytes (HA et PLL).

II.4.c. Croissance mixte

Dans certains cas, il a été montré qu'un changement de mode de croissance pouvait être obtenu par modification des conditions opératoires (pH, force ionique) [28, 35]. En effet, un film PAH/PSS croît linéairement à faible force ionique et exponentiellement en milieu NaCl 0.1 M [28]. Récemment, Porcel et al. [36] ont montré qu'au delà de 12 bicouches, un film de type PLL/HA passe d'un mode de croissance exponentiel à un mode croissance linéaire. Ce phénomène semble lié à la restructuration du film empêchant la diffusion de PLL dans une partie du film. Puis ils ont montré que ce changement de croissance était plus certainement lié à une épaisseur de film comprise entre 150 et 250 nm qu'à un nombre de couches déposées [37]. De plus, cette zone de non diffusion est fonction de la masse moléculaire du polymère [37]. Un modèle de croissance semblable, diffusion limitée à la partie supérieure du film multicouche, a été proposé pour expliquer le changement de croissance lors de l'utilisation d'une solution d'un mélange de polyanions (PSS/PGA) [38] et lors de la modification de la température pour des films (PDADMA/PSS)_n [39].

II.4.d. Influence des paramètres physico-chimiques

II.4.d.i. Influence de la charge du polymère

Les forces électrostatiques dirigent principalement la construction du film auto-assemblé. Un minimum de densité de charge est nécessaire sur la surface et sur le polyélectrolyte afin de construire un film multicouche. En effet, l'épaisseur d'un film multicouche, constitué de PSS et d'un polycation (DADMAC/ NMVA) (copolymère chlorure de diallyldiméthylammonium- N-méthyl-N-vinylacétamide), est maximum quand le polycation est constitué de 75 % de DADMAC [40]. Cela s'explique par une conformation de chaîne enroulée pour le polycation dans ce cas alors qu'il est adsorbé à plat lorsqu'il est entièrement constitué de DADMAC.

Pour une multicouche formée de polyélectrolytes faibles, la formation du film est plus aisée à des pH intermédiaires, où les deux polymères présentent des charges suffisantes.

Les interactions surface-polymère jouent un rôle important dans l'adsorption de polyélectrolytes. Les interactions entre les segments de polymères (influencées par la force ionique et par la densité de charge) affectent seulement l'épaisseur mais ne déterminent pas si l'adsorption a lieu ou non [41].

II.4.d.ii. Influence de la force ionique

La quantité adsorbée augmente avec la force ionique lors du trempage d'un substrat dans une solution de polyélectrolyte. Cela est dû à l'écrantage des interactions électrostatiques à forte concentration en sel. Il y a peu de sites de liaisons par chaîne et donc, plus de polymère peut s'adsorber à la surface. L'augmentation de la taille de la pelote est mise en évidence par une augmentation de rugosité du dépôt, ce qui signifie que plus de boucles sont présentes à la surface [34, 42].

L'influence de la force ionique sur l'épaisseur de film reste discutée à ce jour. Tandis que certaines données suggèrent une relation linéaire entre l'épaisseur et la force ionique [34, 43-44], d'autres montrent que l'épaisseur est proportionnelle à la racine carrée de la concentration en sel [27, 45-46].

On vient de montrer à travers les résultats de la littérature que le mécanisme de construction et le rôle des paramètres physico-chimiques sont fonction des couples de polymères utilisés mais aussi des conditions expérimentales. C'est pourquoi dans les chapitres suivants, on analysera ces paramètres et on s'attachera, plus particulièrement, à comprendre la construction des films multicouches et à étudier leur stabilité dans différents milieux salins.

Après avoir montré la construction des films auto-assemblés, présentons les techniques permettant la caractérisation de ces modes de croissance ou de compensation.

III. Les différentes méthodes d'analyse du mécanisme de construction du film auto-assemblé

De nombreuses techniques ont été mises en œuvre pour l'étude des films multicouches. L'étude d'un film auto-assemblé comprend le mécanisme de construction mais aussi sa stabilité en fonction de différentes conditions telles que le pH et la force ionique.

III.1. La réflectométrie laser

Il existe deux types de réflectométrie laser : une à angle fixe [47] et une autre à angle variable [48]. La première qui sera utilisée dans la suite de notre étude, sera présentée et modélisée au chapitre suivant. La seconde a été développée par Pierre Schaff [48].

L'utilisation de la réflectométrie à angle variable ou fixe permet la détermination de l'indice et de l'épaisseur du film adsorbé [49-50]. La réflectométrie laser à angle fixe permet l'acquisition des données en fonction du temps autorisant l'étude des aspects cinétiques de l'adsorption. Sa mise en œuvre constituera une partie importante de ce travail.

III.2. L'ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique d'analyse de surfaces permettant de caractériser les propriétés optiques des matériaux et/ou l'épaisseur de couches minces. Elle peut se mettre en œuvre in-situ [51-53] ou alors ex-situ après adsorption des polymères. Cependant la détermination de ces paramètres ne peut se faire sans la présence d'un film d'épaisseur homogène sur la zone de mesure et une parfaite modélisation du système étudié. L'ellipsométrie reste une technique fréquemment utilisée dans l'analyse des films multicouches. Elle permet de suivre la variation d'épaisseur et d'indice avec le nombre de couches de polymères déposées [54-57].

III.3. La spectroscopie par guide d'ondes

La spectroscopie par guide d'ondes est une technique récente [58-59] qui permet la détermination de l'indice et de l'épaisseur d'un film de polymères. Picart et al. montrent d'ailleurs que la détermination de l'indice et de l'épaisseur est plus facile dans l'adsorption des premières couches avec la spectroscopie à guide d'ondes que par la réflectométrie laser [49]. Avec cette technique, on obtient la variation de l'indice et de l'épaisseur du film en fonction du nombre de couches déposées et du temps [37, 60-62]. Cependant, on ne peut pas dépasser une épaisseur de film avoisinant 200 nm car au-delà, les ondes évanescentes utilisées sont trop atténuées [63].

III.4. La microscopie confocale

La microscopie confocale permet la visualisation tridimensionnelle de composés fluorescents. L'avantage de ce type de microscopie réside dans le fait que les échantillons peuvent être analysés suivant différents plans parallèle à la surface. Il est ainsi possible de déterminer des épaisseurs de films [64-65] mais aussi d'étudier le relargage de produit actif et la stabilité des capsules suivant le pH [66]. Elle a aussi été utilisée pour visualiser la diffusion

de polyélectrolytes fluorescents dans une couche de polymère. Picart et al. [32] ont ainsi mis en évidence que la croissance exponentielle d'un dépôt de poly-(L-lysine) et de l'acide hyaluronique (PLL/HA) était due à la diffusion du PLL à l'intérieur de la multicouche. Par la suite, Lavalle et al. [33] ont montré que la croissance exponentielle du film PLL/PGA était due à la diffusion des deux polyélectrolytes au sein du film auto-assemblé.

III.5. La microbalance à quartz

Elle fut imaginée simultanément par G. Sauerbrey en Allemagne et P. Lostis en France. La microbalance à quartz constitue actuellement un procédé de mesure de l'évolution de la quantité adsorbée [67]. En effet, le dépôt polymère entraîne une variation de la fréquence de résonance d'un quartz, proportionnelle, dans certaines conditions, à la masse déposée.

La microbalance à quartz est un système bien adapté à l'étude de la formation de film auto-assemblé [68-70]. Cependant, elle ne permet que l'obtention de la quantité de polymères adsorbés.

III.6. Les spectroscopies IR et UV

Ces deux techniques sont très utilisées dans l'étude et le suivi de la formation des multicouches. La spectroscopie UV est utilisée pour des molécules insaturées comme le polystyrène sulfonate dans notre cas. Elle permet de déterminer la quantité de polyélectrolyte adsorbé [71-72], mais aussi de suivre la croissance du film multicouche [73-74].

La spectroscopie infrarouge est utilisée pour suivre les changements chimiques des polymères comme l'ionisation des groupements amines primaires du PAH [75] et des fonctions carboxyliques [76], ou les changements de conformation du polyélectrolyte incorporé dans un multicouche [77-78]. Cette technique permet aussi de déterminer la quantité d'eau présente dans le film [79].

III.7. La microscopie à force atomique

Le microscope à force atomique (ou AFM pour Atomic Force Microscope) dérive de celui à effet tunnel (ou Scanning Tunneling Microscope, STM), qui peut servir à visualiser la

topographie de la surface d'un échantillon ne conduisant pas l'électricité. Son principe se base sur les interactions entre l'échantillon et une pointe montée sur un micro levier.

On utilise l'attraction/répulsion entre les atomes surfaciques et la pointe. Celle-ci est montée sur un levier flexible ; la mesure de la flexion du levier (dans un sens ou dans l'autre) rend compte de la force d'interaction entre la surface étudiée et la pointe.

Il existe essentiellement deux modes d'utilisation de l'AFM : le mode contact et le mode non-contact.

- ∄ En mode contact, la pointe est donc placée au contact de l'échantillon avec une force choisie. Une zone de la surface est alors balayée ligne par ligne, en maintenant la déflexion du levier à la valeur de la consigne au moyen d'une boucle d'asservissement qui ajuste en permanence la position verticale de la pointe. La cartographie de la zone explorée est obtenue en enregistrant les variations verticales de la pointe afin d'obtenir une force constante entre celle-ci et la surface
- ∄ Le mode tapping, de loin le plus utilisé, consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance (typiquement de l'ordre de la centaine de kHz), avec une certaine amplitude. Quand la pointe interagit avec la surface (essentiellement de façon répulsive), l'amplitude décroît parce que la fréquence de résonance change. La rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier.

A l'aide de cette technique, il est possible d'obtenir des représentations morphologiques de la surface en milieu sec ou liquide. Ainsi, Menchaca et al. [80] ont suivi la construction du film (PAH/PSS) étape par étape et ont mis en évidence la présence d'une rugosité importante du film. Par la suite, ils ont aussi montré la formation d'anneaux nanométriques dans des conditions opératoires très précises [81]. A l'aide de l'AFM, il est possible de déterminer deux rugosités : la rugosité arithmétique moyenne R_a et la rugosité quadratique moyenne R_q . R_a et R_q sont respectivement la valeur moyenne de la hauteur et la racine carrée de la valeur moyenne de z^2 sur toute la zone d'analyse.

Cette technique permet aussi de mesurer les forces de surface [82-83] et de déterminer l'épaisseur du film de polymères [34-35, 84-85].

Lobo et al. [84] ont mis au point une technique de mesure directe de l'épaisseur du film de la couche auto-assemblée. A l'aide de la pointe AFM, ils créent un sillon dans le film. Ensuite une zone contenant le sillon est à nouveau analysée, et par différence de hauteur, il est possible de déterminer l'épaisseur du film. Cette procédure est rendue possible parce que le

film polymère est moins dur que les substrats et la pointe de silice. L'épaisseur ainsi obtenue est similaire à celle obtenue par profilométrie.

Mc Aloney et al. [34] utilisent aussi cette technique pour éroder une surface de film polymère (technique de grattage). Depuis d'autres auteurs ont utilisé cette méthode pour déterminer l'épaisseur d'un film de polymère [35, 60].

III.8. Autres techniques

Il existe encore de nombreuses techniques d'analyse des films multicouches parmi lesquelles on peut citer la spectroscopie à résonance de plasmon [86], réflectométrie de rayons X et de neutrons [87-90]. L'observation de la surface peut aussi se réaliser par microscopie électronique à balayage ou à transmission. Il existe des méthodes pour déterminer des informations spécifiques sur les films multicouches telles que l'hydrophobicité ou l'hydrophilie du film. Ces informations sont accessibles par une mesure de l'angle de contact eau/multicouche [45, 91-93]. La mesure du potentiel zêta par diffusion de lumière dans le cas de colloïde et par potentiel d'écoulement dans le cas de substrat plat permet d'accéder au signe de l'excès de charge de surface et à la quantité de contre ions adsorbés [42, 72]. Cette dernière technique sera utilisée au chapitre 4.

III.9. Techniques retenues

Au cours de cette thèse, plusieurs techniques seront utilisées. Cependant une très grande partie du travail portera sur l'analyse de l'adsorption des polymères (monocouches ou multicouches) par réflectométrie laser à angle fixe. En effet, comme on le verra dans le chapitre suivant, elle nous permet d'accéder à la quantité de polymère adsorbée à chaque étape. L'ellipsométrie spectroscopique a aussi été utilisée afin de contrôler l'épaisseur des wafers de silice et pour déterminer l'épaisseur et l'indice des films épais. La spectroscopie UV et l'analyseur de carbone ont permis de déterminer les isothermes d'adsorption des deux polyélectrolytes sur colloïdes. Enfin la composition des dépôts a été réalisée par spectrométrie à décharge lumineuse (GD-EOS) et de la morphologie de ceux-ci par microscopie à force atomique (AFM) ou/et par faisceau d'ion focalisé (FIB). Les analyses FIB et GD-OES ont été réalisées respectivement à la Centrale de Technologie MIMENTO (Institut FEMTO-ST, Besançon) par R. Salut et à l'Institut UTINAM (équipe sonochimie et réactivité des surfaces) par M.-P. Gigandet. Les études AFM ont été réalisées au sein de l'Institut FEMTO-ST

(Département P.-M. Duffieux, Besançon) par S. Dizian, D. Charraut, C. Bainier et L. Buisson. Cette collaboration a été l'occasion de développer la technique de grattage. L'analyse des films multicouches a été réalisée en milieu liquide ou à sec, en fonction des paramètres chimiques tels que le pH, la force ionique, la concentration des polyélectrolytes,....

III.9.a. Etude par faisceau d'ions focalisés (FIB)

Le principe de base d'un FIB est simple [94] : il consiste à remplacer, dans un microscope électronique à balayage, la source d'électrons par un canon à ions gallium. Sur un MEB, le faisceau d'électrons arrache à l'éprouvette des électrons sans que les atomes qui la composent subissent de modifications notables. Ces électrons arrachés, appelés électrons secondaires, fournissent ainsi une information sur la topographie et la structure du matériau au point d'impact du faisceau d'électrons primaires. En faisant balayer ligne par ligne, l'objet à examiner par ce faisceau, on obtient une image globale de ce dernier. L'avantage d'un faisceau d'ions gallium par rapport au faisceau d'électrons réside dans le fait que possédant une masse beaucoup plus élevée, leur interaction avec l'échantillon entraîne l'arrachement et l'ionisation des atomes de la cible. Simultanément ce bombardement d'ions gallium génère des électrons secondaires, qui permettent l'obtention d'une image d'une qualité qui n'a rien à envier à celles fournies par les MEB.

III.9.b. Etude par spectrométrie à décharge lumineuse

Cette technique est très utilisée en électrochimie afin d'analyser les différents éléments présents dans les dépôts métalliques en fonction de l'épaisseur. Elle permet aussi de déterminer les différentes interfaces et les diffusions des éléments déposés. Elle sera utilisée ici de manière qualitative afin d'observer d'éventuelles variations de la composition du film de polymères adsorbés.

Le principe de la spectroscopie à décharge lumineuse (GD-OES) est décrit ci-après [95] :

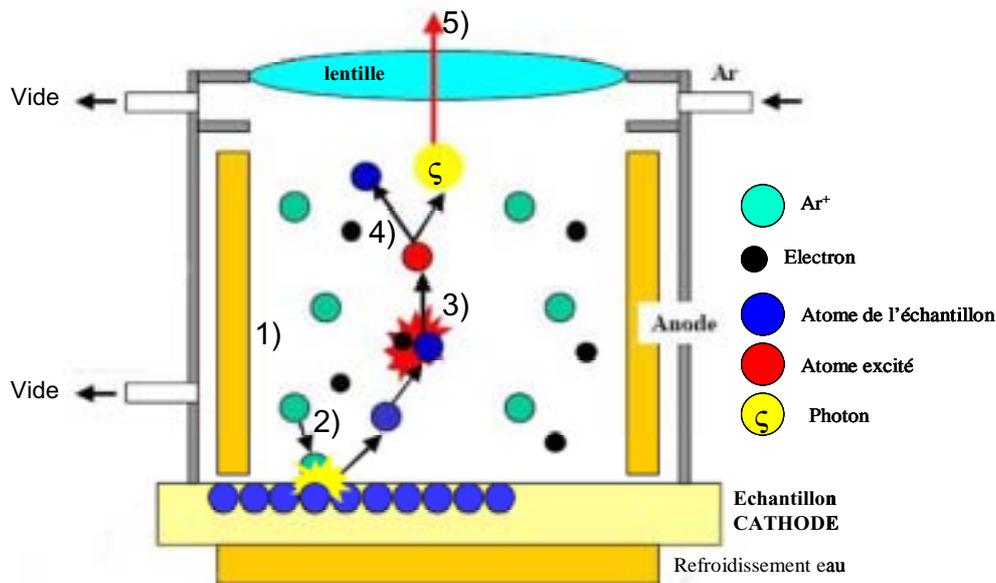


Figure 1.6 : Principe de la spectrométrie à décharge lumineuse (d'après Jobin Yvon Horiba)

Dans une atmosphère d'argon sous faible pression, une tension de quelques centaines de volts est appliquée entre une anode et l'échantillon polarisé négativement. Des ions argon sont aussi créés. Les ions Ar^+ viennent bombarder la surface de l'échantillon éjectant des atomes de celui-ci. Ceux-ci sont alors excités et lors de leur retour à l'état fondamental, ils émettent un rayonnement électromagnétique spécifique à chaque élément chimique présent. Des photomultiplicateurs permettent de détecter celui-ci. Les signaux sont traités afin d'obtenir la répartition des éléments en fonction de la durée d'érosion.

Cette technique permet de déterminer les profils des éléments présents dans un matériau en fonction du temps d'érosion. Cette technique restera qualitative (comparative) dans notre cas. Pour qu'elle devienne quantitative, il faudrait relier le temps d'érosion à l'épaisseur enlevée et l'intensité lumineuse à la concentration. Pour cela un étalonnage serait nécessaire.

IV. Caractérisations des polymères

La formation d'un film multicouche est basée sur des interactions électrostatiques entre deux polyélectrolytes de charges opposées. Afin que ce film puisse se réaliser, la densité de charge présente sur chaque polymère doit être supérieure à une certaine valeur. Il n'est donc pas possible de former un film auto-assemblé dans n'importe quelles conditions de pH et de force ionique.

La littérature présente des études réalisées avec de nombreux couples de polymères. Cependant le couple le plus utilisé est le chlorure de poly(allylamine) (PAH), polycation faible, avec le polystyrène sulfonate (PSS), polyanion fort [41]. Par ailleurs, des nombreuses autres études ont porté sur des couples comprenant au moins un de ces deux polymères et plus particulièrement le PSS [41]. Depuis quelques années, certaines recherches se tournent plutôt vers la formation de films avec deux polyélectrolytes faibles biocompatibles du type Poly-(L-lysine)/acide hyaluronique [35, 96] ou poly-(L-lysine)/acide poly-(L-glutamique) [97-98].

Le film PAH/PSS passe d'hydrophobe à hydrophile suivant la dernière couche déposée, respectivement PAH et PSS [91-93]. Ce même film se rétrécit plus (PAH) ou moins (PSS) lors d'une phase de chauffage [99]. Il est aussi constitué de plus ou moins de contre ions sodium [72] et d'agrégats suivant le dernier polyélectrolyte déposé [85].

Cependant, en fonction des conditions expérimentales de fabrication et des polyélectrolytes retenus, les propriétés physico-chimiques des films peuvent varier et être modifiées.

Les travaux ont été réalisés essentiellement à un pH peu étudié, pH 9, ce qui constitue une des originalités de ce travail. Ce pH permet d'obtenir des charges sur la silice et le PAH permettant une adsorption raisonnable.

IV.1. Le chlorure de poly(allylamine) (PAH)

IV.1.a. Présentation

Le PAH est un polycation faible. Il est commercialisé par Sigma-Aldrich pour une masse moléculaire de 70 kDa. Cependant, selon des études réalisées par chromatographie à perméation de gel (GPC) par la société Coatex (Genay, France), son poids moléculaire a été déterminé à 107.2 kDa (figure 1.4) avec une polydispersité de 2.36 après étalonnage à l'aide du PAA.

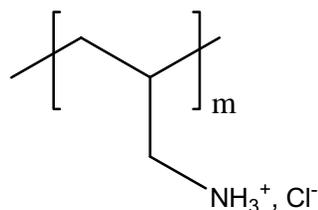


Figure 1.7 : Motif chargé du PAH

Le contre ion de la fonction amine est l'anion chlorure. La fraction de groupements amine chargés est fonction du pH.

IV.1.b. Propriétés d'ionisation

En solution, il existe un équilibre entre les fonctions amine protonées et celles neutres, décrit par :



Cet équilibre permet de définir une constante apparente K_a :

$$K_a = \frac{(-\text{NH}_3^+)}{(\text{H}^+) \cdot (\Psi \text{NH}_2 \beta)} \quad (1.2)$$

Suivant le pH, les fonctions amine sont plus ou moins protonées. Un degré de protonation α , qui tient compte de l'ionisation de la chaîne lors de la mise en solution, est alors défini. Le $\text{p}K_a$ est relié au pH et à α par la relation :

$$\text{p}K_a = \text{pH} + \log \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (1.3)$$

s'écrit alors :

$$\alpha = \frac{(-\text{NH}_3^+)}{(-\text{NH}_3^+ + \Psi \text{NH}_2 \beta)} = \frac{(-\text{NH}_3^+)}{C_{\text{mono}}} \quad (1.4)$$

où C_{mono} est la concentration totale en monomère dans la solution

Dans ce travail, il sera nécessaire de connaître la densité de charge du polymère en fonction du pH et des différentes concentrations salines. Dans ce but, nous avons réalisé la titration du PAH dans différentes solutions. Le principe consiste à ajouter progressivement une solution de soude dans la solution de PAH en mesurant les variations de pH. Une courbe représentative de cette expérience est présentée Figure 1.8.

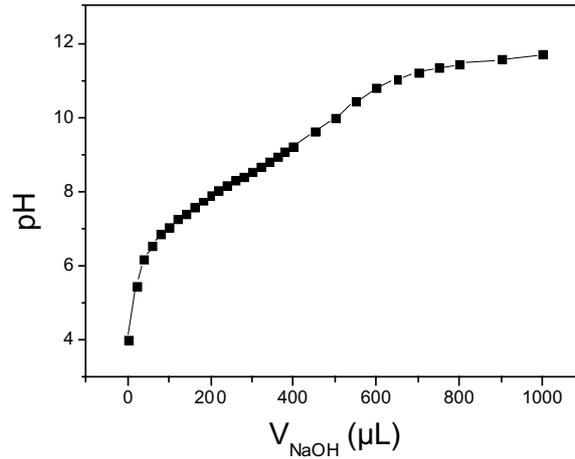


Figure 1.8 : Variation du pH lors de l'ajout d'une solution de NaOH 1M dans 100 mL de PAH à $1g.L^{-1}$ et NaCl $10^{-2} M$

D'après les résultats de Petrov et al. [100], on peut faire l'hypothèse que tout le PAH est sous sa forme protonée à pH 4, dans ce cas ζ est égal à 1, et noté ζ_0 . La valeur de ζ pour chaque point peut donc être calculée de la façon suivante :

$$\left[\begin{array}{l} \zeta_0 = 1 \\ \zeta_i \end{array} \right] \zeta_{i41} 4 \frac{C_{OH^4} \Delta V_i}{M_{PAH} \Psi_{PAH} \beta \Delta V_{PAH}} - 2 \frac{V_t \Delta (10^{4pH_{i41}} - 4 \cdot 10^{4pH_i})}{M_{PAH} \Psi_{PAH} \beta \Delta V_{PAH}} + 2 \frac{V_t \Delta (10^{4142pH_i} - 4 \cdot 10^{4142pH_{i41}})}{M_{PAH} \Psi_{PAH} \beta \Delta V_{PAH}} \quad (1.5)$$

où V_t est le volume total, C_{OH^4} et V_i respectivement la concentration et le volume de soude par ajout, $\Psi_{PAH} \beta$, V_{PAH} et M_{PAH} respectivement la concentration, le volume et la masse d'un motif de PAH.

Le terme :

- ∉ $C_{OH^4} \Delta V_i$ traduit l'ajout de soude dans le système
- ∉ $V_t \Delta (10^{4pH_{i41}} - 4 \cdot 10^{4pH_i})$ traduit la consommation d'ions H_3O^+ du milieu due aux changements de pH
- ∉ $V_t \Delta (10^{4142pH_i} - 4 \cdot 10^{4142pH_{i41}})$ traduit l'augmentation des ions HO^- du milieu due aux changements de pH

Il est donc possible de déterminer expérimentalement le degré de protonation du PAH en fonction du pH et de la force ionique du milieu, Figure 1.9.

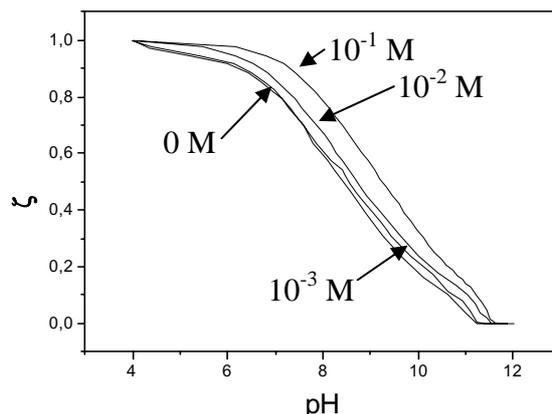


Figure 1.9 : Variation du degré de protonation du PAH en fonction du pH et pour différentes forces ioniques.

Cette figure met en évidence l'augmentation de l'ionisation du PAH avec la force ionique du milieu. Cela signifie qu'il y a déplacement de l'équilibre chimique dû à une augmentation de la concentration en ions chlorure et sodium. Ces résultats sont similaires à ceux de Petrov et al. [100]. Par la suite de l'étude, nous travaillerons principalement à pH 9. Le tableau 1.1 répertorie les pH de début et de fin d'ionisation ainsi que le pourcentage de fonction $-NH_3^+$ à pH 9.

Concentration NaCl	pH début ionisation	pH fin ionisation	ζ à pH 9 (%)
0	11.20	4	36.5
10^{-3}	11.24	4	38.5
10^{-2}	11.55	4.5	43.5
10^{-1}	11.64	5	56

Tableau 1.1 : pH de début et de fin de ionisation et pourcentage de fonction $-NH_3^+$ à pH 9

Le Tableau 1.3 montre l'influence non négligeable de la force ionique sur l'ionisation du PAH. Comme cela était prévisible, on observe une augmentation de l'ionisation à un pH donné pour des concentrations salines croissantes. Il existe donc un déplacement d'équilibre chimique dû à une augmentation en ions chlorure. L'ionisation de la chaîne est alors plus facile en raison d'une basicité plus grande des groupements amines. Le Tableau 1.3 permettra aussi de réaliser le bilan de charges lors de la formation des films auto-assemblés au chapitre 4.

L'adsorption de ce polymère à pH 9 sur des colloïdes de silice sera déterminée par un analyseur de carbone.

IV.1.c. Analyseur de carbone

IV.1.c.i. Description

Cette analyse permet d'évaluer les quantités en carbone (donc en polyélectrolytes) en solution selon le principe suivant : l'analyseur de carbone (Shimadzu COT-5050) prélève un petit volume (quelques dizaines de μL) de l'échantillon à analyser et l'injecte dans un four à 680°C sur un catalyseur de platine. Le dosage s'effectue alors par détermination du dioxyde de carbone issu de l'oxydation thermocatalysée du carbone présent dans l'échantillon. La quantification spectrométrique de ce dioxyde de carbone est ensuite convertie en concentration par interpolation d'une courbe de calibration interne obtenue au préalable à partir de l'analyse de l'acide phtalique. L'analyseur donne alors une concentration en carbone en partie par millions (ppm). Cependant la détermination de la concentration du polymère se réalise à partir de celle en carbone analysée. Il est donc nécessaire de tracer les droites d'étalonnage de ce polymère afin de pouvoir convertir la concentration en carbone en celle du polymère.

IV.1.c.ii. Courbe étalon

Cette courbe étalon est obtenue en réalisant des solutions de polymères à différentes concentrations connues. Elles sont ensuite analysées au TOC puis on compare les concentrations introduites avec celles obtenues, Figure 1.10.

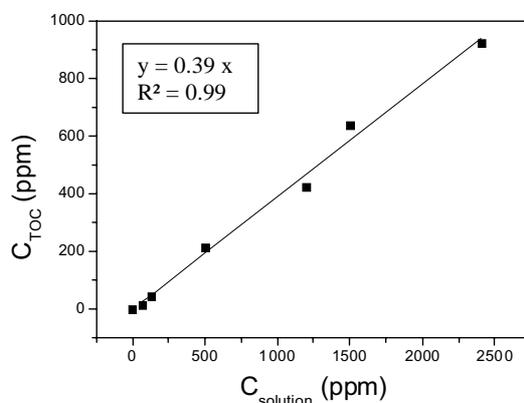


Figure 1.10 : Concentration en carbone déterminée par le TOC en fonction de la concentration en polymère introduite

Dans notre molécule de PAH, le pourcentage de carbone est de 38.5 %. Or l'analyseur de carbone, comme son nom l'indique ne détecte et ne mesure que les atomes de carbone de la macromolécule. Il est donc parfaitement logique que la pente de cette droite soit de 39 %.

IV.2. Le polystyrène sulfonate de sodium (PSS)

IV.2.a. Présentation

Le PSS est un polyélectrolyte anionique fort. En effet, la chaîne latérale de chaque motif monomère porte un groupement sulfonate (Figure 1.11) qui est complètement chargé à partir de pH 3 [101].

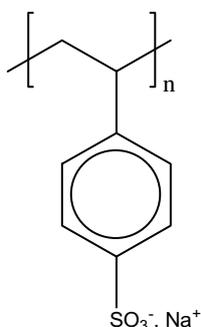


Figure 1.11 : Motif monomère du PSS

Le PSS est commercialisé par Alfa Aesar pour un poids moléculaire de 70 kDa. Après analyse GPC, elle est en fait de 38.1 kDa avec un indice de polydispersité de 4.47. Du fait de sa forte densité de charge, constante avec le pH, la macromolécule à une conformation étirée résultant de la répulsion entre les charges et de sa faible flexibilité due au cycle benzénique. Cependant, ce cycle aromatique lui confère des propriétés importantes en spectroscopie UV, qui permettront de déterminer sa quantité adsorbée sur colloïde.

IV.2.b. Spectrométrie UV

IV.2.b.i. Description

La spectrométrie UV va permettre de déterminer les isothermes d'adsorption du polystyrène sulfonate de sodium. C'est pourquoi, il est nécessaire de déterminer ces droites d'étalonnage avant toute analyse.

Le principe de ce dosage est basé sur la loi de Beer-Lambert qui traduit la relation entre la fraction de lumière absorbée par une solution et la concentration en molécules absorbantes contenues dans celle-ci à une certaine longueur d'onde et à une température donnée. Cette loi est la suivante :

$$A = \ln(I_0/I) = \int L \int c \quad (1.6)$$

avec A l'absorbance (ou densité optique) ; I_0 et I les intensités lumineuses respectivement incidente et résiduelle ; κ le coefficient d'extinction en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$; L la longueur de la cuve de mesure en cm et c la concentration en adsorbant en $mol \cdot L^{-1}$.

Pour pouvoir appliquer cette loi, il faut travailler avec une densité optique comprise entre 0.1 et 0.9. Cette condition permet de limiter les interactions intermoléculaires. Expérimentalement, il sera indispensable d'effectuer des dilutions, parfois importantes, de nos échantillons.

Afin de pouvoir tracer ces droites d'étalonnage, il faut, dans un premier temps, déterminer la longueur d'onde pour laquelle l'absorption de la molécule est optimale. Pour cela, nous effectuons un spectre d'absorption (Figure 1.12) dans le domaine UV à l'aide d'un spectromètre Beckman DU-520.

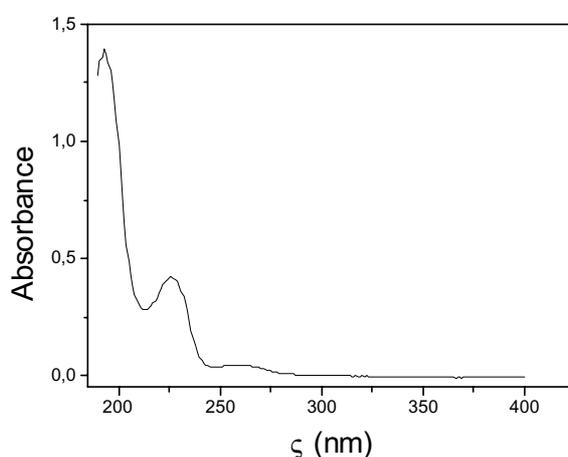


Figure 1.12: Spectre d'absorbance du PSS

D'après cette figure, nous remarquons un pic d'absorption pour $\lambda_{max} = 225$ nm. Celui obtenu pour une longueur d'onde de 193 nm n'est pas retenu parce qu'il se situe trop près de la limite de détection de l'appareil. C'est cette longueur d'onde (225 nm) qui sera retenue afin de déterminer le coefficient d'extinction et la concentration en PSS de la solution.

IV.2.b.ii. Courbe étalon

Pour différentes concentrations de PSS, l'absorbance a été mesurée et ainsi on a pu déterminer le coefficient d'extinction pour $\lambda_{max} = 225 \text{ nm}$ (Figure 1.13).

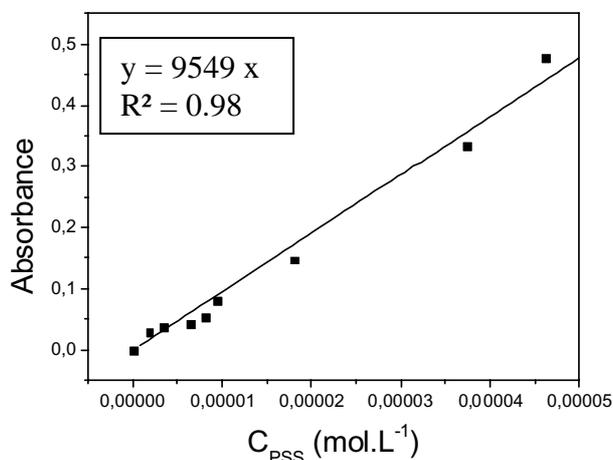


Figure 1.13 : Droite d'étalonnage d'une solution de PSS à $\lambda_{max} = 225 \text{ nm}$

Sur la Figure 1.13, la valeur de la pente donne un coefficient d'extinction molaire égal à $9549 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

IV.3. Le poly(éthylèneimine) (PEI)

Le PEI sera utilisé comme premier polymère adsorbé, afin d'étudier son influence sur la croissance mais aussi sur la stabilité des films auto-assemblés. Il est commercialisé par Sigma Aldrich pour un poids moléculaire de 750 kDa. Son motif monomère est représenté ci-dessous :

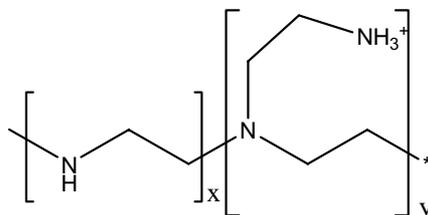


Figure 1.14 : Motif monomère du PEI

Il s'agit aussi d'un polyélectrolyte cationique faible. La titration du PEI s'est effectuée selon la méthode de Suh et al. [102]. Elle consiste à ajouter progressivement une solution de

HCl 1M dans la solution de PEI. Le pH de départ est fixé à 11.5 où le PEI est complètement déchargé. Son degré de protonation en fonction du pH est présenté Figure 1.15.

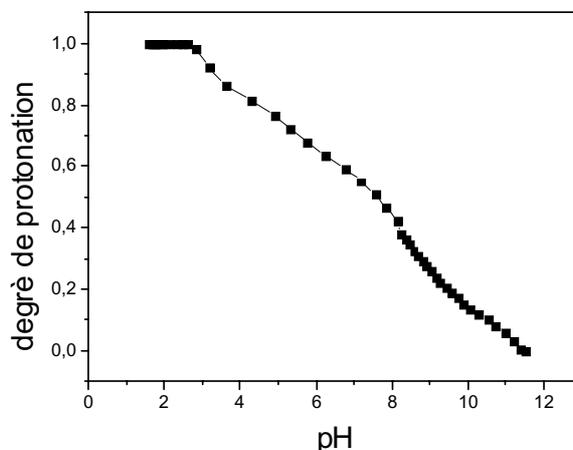


Figure 1.15 : Degré de protonation du PEI en fonction du pH de la solution
 ($C_{PEI} = 2.5 \text{ g.L}^{-1}$, $NaCl 10^{-2} \text{ M}$, $V_{solution} = 20 \text{ mL}$, $HCl 1 \text{ M}$)

Nous remarquons que le PEI est protoné sur une plus large gamme de pH que le PAH. En effet, il commence à être ionisé à partir de pH 11.2 (comme le PAH) pour être complètement chargé à pH 2.5. Cette courbe de titration est en accord avec celle de Meszaros et al. [103]. Cette différence avec le PAH s'explique par la présence de différents groupes amine sur le PEI (amines primaires, secondaires, ...) contrairement au PAH.

IV.4. Autre composé : la silice colloïdale

La silice colloïdale utilisée est composée de particules sphériques dont le diamètre moyen est de 12 nm. Hydrophile, elle est commercialisée sous le nom de Aérosil 200. Elle possède une surface spécifique de $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

Les groupements silanol présents à la surface de la particule de silice donnent lieu à des échanges de protons avec la solution. Cette réactivité acido-basique est responsable des propriétés de surface, en particulier dans le domaine de l'adsorption de polymères et des interactions entre particules. Les réactions de surface peuvent s'écrire sous la forme :



Ces équations décrivent les réactions conduisant à la formation d'une charge de surface. Celle-ci est nulle vers pH 3 ou 4 [104]. Cependant quand le pH augmente, la charge de surface devient négative. On choisira donc comme premier polyélectrolyte à adsorber un polycation, chargé positivement entre pH 4 et 10.

V. Propriétés des polymères

V.1. Incrément d'indice

Comme on le verra dans le chapitre suivant, la conversion du signal réflectométrique en quantité adsorbée nécessite la connaissance des valeurs des incréments d'indice de réfraction des polymères en fonction des conditions expérimentales (pH, force ionique et type d'ions). Ces incréments d'indice, dérivés de l'indice de réfraction de la solution de polymère en fonction de leur concentration, sont déterminés en mesurant les indices de réfraction de solutions à différentes concentrations en polymère, à l'aide d'un réfractomètre Mettler Toledo . DE 40.

		PAH	PSS
Influence force ionique NaCl pH 9	0 M	0.283	0.176
	10^{-3} M	0.2249	0.173
	5×10^{-3} M	0.225	0.177
	10^{-2} M	0.2255	0.1707
	5×10^{-2} M	0.2106	0.170
	10^{-1} M	0.206	0.166
	5×10^{-1} M	0.1957	0.173
	Influence pH NaCl 10^{-2} M	4	0.236
5		0.229	0.160
9		0.2255	0.1707
10		0.2344	0.167
11		0.239	0.169
12		0.240	0.167

Tableau 1.2 : Incréments d'indice en fonction des conditions expérimentales (dn/dc en $mL.g^{-1}$)

Pour le PAH, l'incrément d'indice diminue légèrement avec l'augmentation de la force ionique. Pour le PSS, ce paramètre varie très peu avec la concentration en sel.

On observe une influence très réduite du pH sur la valeur de l'incrément d'indice des deux polymères contrairement à celle de la force ionique.

V.2. Interactions des polyélectrolytes en solution

Il a été démontré que l'ionisation d'un polymère pouvait changer lors de son interaction avec un polyélectrolyte ou une surface de charge opposée [105-107]. Le changement de densité de charge est un facteur important dans le cas des dépôts multicouches et dans les processus d'interactions des polymères. Plusieurs auteurs ont montré la similitude entre la formation de films multicouches et les interactions en solution [21]. Dans cette partie une expérience est exposée pour mesurer le changement d'ionisation du PAH en solution lors de son interaction avec le PSS.

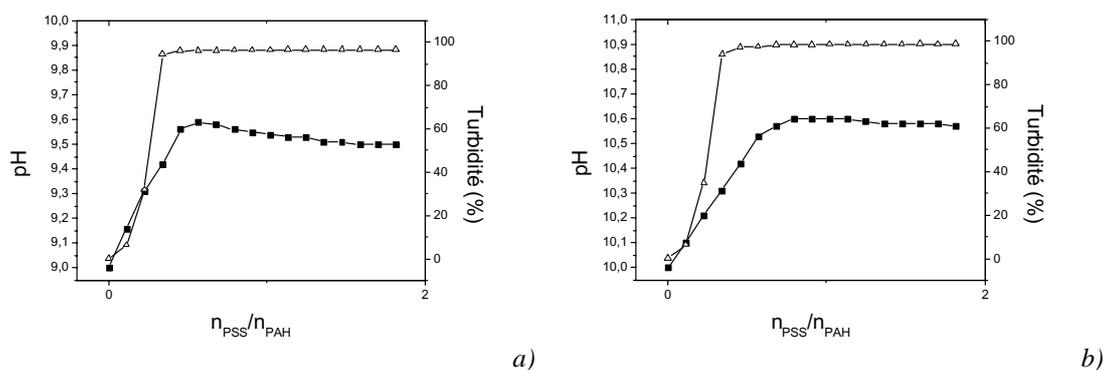
V.2.a. Conditions expérimentales

Les solutions de polymères sont ajustées à pH 9, 10, 11 et 12. Des incréments de 0.5 ml d'une solution PSS à 5 g.L^{-1} à une force ionique de 10^{-2} M en NaCl sont ajoutés dans une solution de PAH à 100 ppm à la même force ionique. Pour chaque ajout, le pH et la turbidité ($\zeta = 500 \text{ nm}$) du système sont relevés à l'équilibre. À la fin du titrage (rapport molaire PSS sur PAH de 1.8), la quantité nécessaire de HCl ou de NaOH est ajoutée afin de ramener le système au pH original. Cela permet de déterminer le changement final d'ionisation du PAH dû à l'interaction avec le PSS (le PSS est un acide fort, totalement ionisé dans la gamme entière de pH utilisée ici).

V.2.b. Résultats

Pour les quatre pH énoncés ci-dessus le résultat est présenté Figure 1.16.

A pH 12, Aucune précipitation ni ionisation du PAH ne sont mesurées, ce qui explique la non formation de film multicouche qui sera observée au chapitre 5.



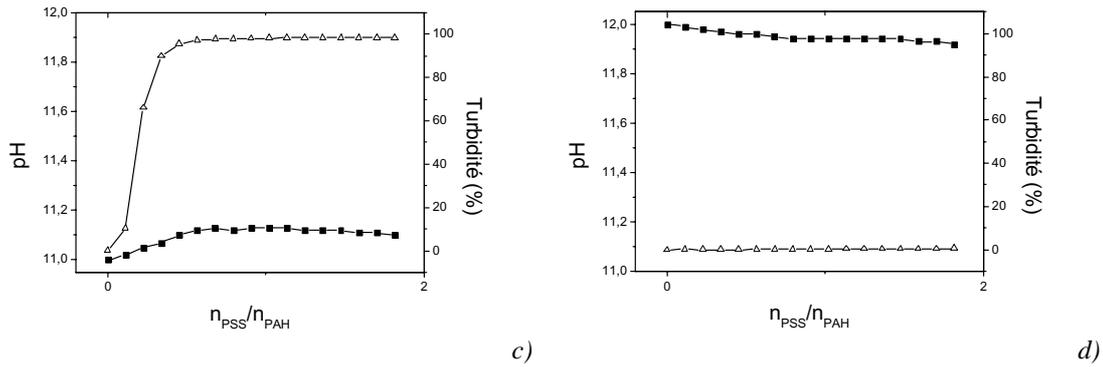
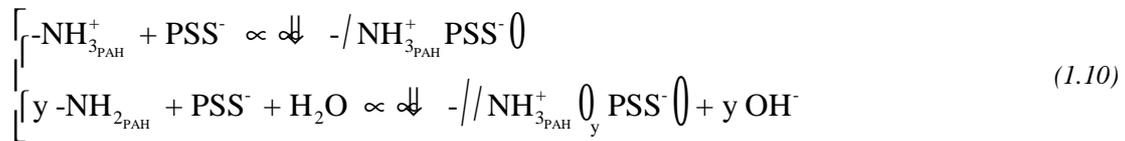


Figure 1.16 : Variation de la turbidité (f) et du pH () du système lors de l'ajout de PSS dans une solution de PAH à : a) pH 9, b) pH 10, c) pH 11, d) pH 12

Pour des pH allant de 9 à 11, l'augmentation de la turbidité de la solution indique la formation d'un complexe insoluble (coacervat). Fahrat et al. [21] ont montré par spectroscopie infrarouge que les complexes formés en solution par mélange de polycation et polyanion sont similaires à ceux trouvés dans les films multicouches. Cette réaction s'accompagne d'une augmentation du pH qui est le résultat d'une élévation d'ionisation du PAH. Cette ionisation se produit par adsorption du PSS sur les groupements NH_2 du PAH. Elle s'accompagne d'une consommation de protons issus des molécules d'eau de la solution :



Il est possible de quantifier cette élévation d'ionisation du polycation en ramenant le pH de la solution après ajout de PSS à son pH initial. Le Tableau 1.3 présente le volume d'acide ajouté pour ramener le pH à sa valeur initiale, l'ionisation initiale du PAH, son augmentation d'ionisation due à l'ajout de PSS et l'ionisation totale du polyélectrolyte cationique.

pH	$V_{\text{HCl } 0.1 \text{ N}} \text{ (mL)}$	$\text{NH}_3^+ \text{ initiale } \%$	$\div \#_{\text{ionisation}} \text{NH}_3^+ \%$	$\% \text{NH}_3^+ \text{ total}$
9	0.175	41	16	57
10	0.425	23	40	63
11	0.300	10	23	38

Tableau 1.3 : Bilan de l'ionisation du PAH lors de l'ajout de PSS à différents pH.

On remarque que l'élévation d'ionisation du PAH due à son adsorption sur les molécules de PSS est maximale à pH de 10. Cependant, l'ionisation totale de molécules est presque la même à pH 9 ou 10 et est inférieure à pH 11. La suite du travail sera réalisée à pH

9, afin de ne pas induire de changement de force ionique par ajustement du pH et pour conserver une densité de charge convenable sur le PAH.

VI. Conclusion

Au cours de ce chapitre, on a montré que les films auto-assemblés se construisaient surtout par des interactions électrostatiques. Ces trois principales interactions sont celles polymère-surface, lors de la construction des premières couches de polymères, polymère-polymère, et polymère-solution, décrites par le potentiel zêta de la surface recouverte. Ces interactions entraînent la construction d'un film multicouche dont la croissance peut être linéaire ou exponentielle dans les premières étapes. Par contre à partir, d'environ 250 nm la croissance est exclusivement linéaire. Les charges du film auto-assemblé peuvent se neutraliser entre elles, compensation intrinsèque, ou avec l'aide de petits ions coadsorbés avec les polymères, compensation extrinsèque.

Ces croissances et compensations sont analysées par un grand nombre de techniques différentes. Au cours de ce travail, nous mettrons en œuvre la réflectométrie laser à angle fixe afin de pouvoir déterminer la quantité de polymères adsorbée à chaque couche. La morphologie du film ainsi que son épaisseur seront déterminés par microscopie à force atomique et faisceau d'ions focalisé. Enfin ces résultats seront complétés par une étude de spectrométrie à décharge lumineuse de certains cas bien précis.

On a aussi présenté les deux polyélectrolytes retenus pour la formation du film auto-assemblé : chlorhydrate de poly(allylamine) et poly(styrène sulfonate) de sodium. L'adsorption de chaque polymère sera aussi étudiée spécifiquement sur colloïdes par respectivement l'analyseur de carbone et la spectroscopie ultraviolet.

On a terminé par l'étude de deux comportements des polymères en solution : incréments d'indice et ionisation lors de la formation d'agrégats. Comme on le verra dans le chapitre suivant, les incréments d'indice sont obligatoires pour convertir le signal réflectométrique en quantité adsorbée.

VII. Références Bibliographiques

- [1] **G. Decher, J.-D. Hong**, Germ. Pat. DE 402 6978, 1990
- [2] **G. Decher, J.-D. Hong**, *Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia*, 1991, **46**, 321
- [3] **G. Decher, J.-D. Hong, J. Schmitt**, *Thin Solid Films*, 1992, **210/211**, 831
- [4] **G. Decher, J. Schmitt**, *Progress in Colloid & Polymer Science*, 1992, **89**, 160
- [5] **J.B. Schlenoff, S.T. Dubas, T. Fahrat**, *Langmuir*, 2000, **16**, 9968.
- [6] **A. Izquierdo, S.S. Ono, J.-C. Voegel, P. Schaaf, G. Decher**, *Langmuir*, 2005, **21**, 7558
- [7] **M. Michel, A. Izquierdo, G. Decher, J.-C. Voegel, P. Schaaf, V. Ball**, *Langmuir*, 2005, **21**, 7854
- [8] **C. Porcel, A. Izquierdo, V. Ball, G. Decher, J.-C. Voegel, P. Schaaf**, *langmuir*, 2005, **21**, 800
- [9] **J. Cho, K. Char, J.-D. Hong, K.-B. Lee**, *Advanced Materials*, 2001, **13**, 1076
- [10] **S.-S. Lee, J.-D. Hong, C.C. Kim, K. Kim, J.P. Koo, K.-B. Lee**, *Macromolecules*, 2001, **34**, 5358
- [11] **P.A. Chiarelli, M.S. Johal, J.L. Casson, J.B. Roberts, J.M. Robinson, H.-L. Wang**, *Advanced Materials*, 2001, **13**, 1167
- [12] **G.J Fler, M.A. Cohen Stuart, J.M.H.M. Scheutjens, T. Cosgrove, B. Vincent**, *Polymers at Interfaces*, Chapman and Hall, London 1993
- [13] **T. Radeva, V. Milkova, I. Petkanchin**, *Colloids and Surfaces A*, 2004, **240**, 27
- [14] **V. Bosio, F. Dubreuil, G. Bogdanovic, A. Fery**, *Colloids and Surfaces A*, 2004, **243**, 147
- [15] **G. Ladam, P. Schaad, J.C. Voegel, G. Decher, P. Schaaf, F. Cuisinier**, *Langmuir*, 2000, **16**, 1249
- [16] **M. von Smoluckowski**, *Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie*, 1903, **8**, 182
- [17] **N. Gupta, A.A. Patel, R. Nassar, Y.M. Lvov, M.J. McShane, J.D. Palmer**, *Colloids and Surfaces A*, 2004, **245**, 137
- [18] **F. Caruso, H. Lichtenfeld, E. Donath, H. Möhwald**, *Macromolecules*, 1999, **32**, 2317
- [19] **G.B. Sukhorukov, E. Donath, H. Lichtenfeld, E. Knippel, M. Knippel, A. Budde, H. Mohwald**, *Colloids and Surface A*, 1998, **137**, 253.
- [20] **D. Barten**, *Thèse*, Université de Wageningen, 2003

- [21] **M.A. Cohen Stuart, C.W. Hoogendam, A. de Keizer**, *Journal of Physics : Condensed Matter*, 1997, **9**, 7767
- [22] **C. Geffroy, M.P. Labeau, K. Wong, B. Cabane, M.A. Cohen Stuart**, *Colloids and Surfaces A*, 2000, **172**, 47
- [23] **T. Farhat, J.B. Schlenhoff**, *Langmuir*, 2001, **17**, 1184
- [24] **J.B. Schlenhoff, H. Ly, M. Li**, *Journal of the American Chemical Society*, 1998, **120**, 7626
- [25] **J.B. Schlenhoff, S.T. Dubas**, *Macromolecules*, 2001, **34**, 592
- [26] **J.M.C. Lourenço, P.A. Ribeiro, A.M. Botelho do Rego, F.M.B. Fernandes, A.M.C. Moutinho, M. Raposo**, *Langmuir*, 2004, **20**, 8103
- [27] **H. Riegler, F. Essler**, *Langmuir*, 2002, **18**, 6694
- [28] **J. Ruths, F. Essler, G. Decher, H. Riegler**, *Langmuir*, 2000, **16**, 8871
- [29] **T. Radeva, V. Milkova, I. Petkanchin**, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, **266**, 141
- [30] **Y. Lvov, G. Decher**, *Crystallography Reports*, 1994, **39**, 696
- [31] **D.L. Elbert, C.B. Herbert, J.A. Hubbell**, *Langmuir*, 1999, **15**, 5355
- [32] **P. Lavalle, C. Gergely, F.J.G. Cuisinier, G. Decher, P. Schaaf, J.-C. Voegel, C. Picart**, *Macromolecules*, 2002, **35**, 4458
- [33] **C. Picart, J. Mutterer, L. Rchert, Y. Luo, G.D. Prestwich, P. Schaaf, J.C. Voegel, P. Lavalle**, *Proceedings-National Academy of Sciences Usa*, 2002, **99**, 12531
- [34] **P. Lavalle, V. Vivet, N. Jessel, G. Decher, J.-C. Voegel, P.J. Mesini, P. Schaaf**, *Macromolecules*, 2004, **37**, 1159
- [35] **R.A. Mc Aloney, M. Sinyor, V. Dudnik, M. C. Goh**, *Langmuir*, 2001, **17**, 6655
- [36] **C. Porcel, P. Lavalle, V. Ball, G. Decher, B. Senger, J.-C. Voegel, P. Schaaf**, *Langmuir*, 2006, **22**, 4376
- [37] **C. Porcel, P. Lavalle, G. Decher, B. Senger, J.-C. Voegel, P. Schaaf**, *Langmuir*, 2007, **23**, 1898
- [38] **E. Hubsch, V. Ball, B. Senger, G. Decher, J.-C. Voegel, P. Schaaf**, *Langmuir*, 2004, **20**, 1980
- [39] **M. Salomaki, I.A. Vinokurov, J. Kankare**, *Langmuir*, 2005, **21**, 11232
- [40] **D. Ruppelt, J. Kotz, W. Jaeger, S.E. Friberg, R.A. Mackay**, *Langmuir*, 1997, **13**, 3316
- [41] **G. Decher, J.B. Schlenhoff**, in *Multilayer Thin Films, Sequential Assembly of Nanocomposite Materials*, Wiley-VCH, 1st edition 2003

- [42] **C.C. Buron**, *Thèse*, Université de Franche Comté, Besancon, 2004
- [43] **M. Losche, J. Schmitt, G. Decher, W.G. Bouwman, K. Kjaer**, *Macromolecules*, 1998, **31**, 8893
- [44] **S. Dubas, J. Schnlenoff**, *Macromolecules*, 1999, **32**, 8153
- [45] **D. Yoo, S.S. Shiratori, M.F. Rubner, A.M. Mayes**, *Macromolecules*, 1998, **31**, 4309
- [46] **R. Steitz, V. Leiner, R. Siebrecht, R.v. Klitzing**, *Colloids and Surfaces A*, 2000, **163**, 63
- [47] **J.C. Dijt, M.A. Cohen Stuart, G.J. Fler**, *Advances in Colloid and Interface Science*, 1994, **50**, 79
- [48] **P. Schaaf**, *Thèse*, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1987
- [49] **C. Picart, G. Ladam, B. Senger, J.-C. Senger, P. Schaaf, F.J.G. Cuisinier, C. Gergely**, *Journal of Chemical Physics*, 2001, **115**, 1086
- [50] **C.C. Buron, F. Membrey, C. Filiatre, A. Foissy**, *Colloids ans Surfaces A*, 2006, **289**, 163
- [51] **D. Muller, M Malmsten, S. Tanodekaew, C. Booth**, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, **228**, 317
- [52] **F. Tiberg, M. Landgren**, *Langmuir*, 1993, **9**, 927
- [53] **T. Tsuru , M. Yamamoto**, *Thin Solid Film*, 2006, **515**, 947
- [54] **S. Kostler, V. Ribitsch, K. Stana-Kleinschek, G. Jakopic, S. Strnad**, *Colloids and Surfaces A*, 2005, **270-271**, 107
- [55] **O.M. Tanchak, C.J. Barrett**, *Chemistry of Materials*, 2004, **16**, 2734
- [56] **O. Mermut, C.J. Barrett**, *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107**, 2525
- [57] **D. Laurent, J.B. Schlenoff**, *Langmuir*, 1997, **13**, 1552
- [58] **K. Tiefenthaler, W. Lukosz**, *Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics*, 1989, **6**, 209
- [59] **J.J. Randsem**, *Quarterly Reviews of Biophysics*, 1994, **27**, 41
- [60] **F. Boulmedais, M. Bozonnet, P. Schwinte, J.-C. Voegel, P. Schaaf**, *Langmuir*, 2003, **19**, 9873
- [61] **I. Pelsoczi, K. Turzo, C. Gergely, A. Fazekas, I. Dekany, F. Cuisinier**, *Biomacromolecules*, 2005, **6**, 3345
- [62] **A.P. Ngankam, P.R. Van Tassel**, *Langmuir*, 2005, **21**, 5865
- [63] **F. Boulmedais, V. Ball, P. Schwinte, B. Frisch, P. Scaaf, J.-C. Voegel**, *Langmuir*, 2003, **19**, 440
- [64] **T. Mauser, C. Dejumat, H. Mohwald, G.B. Sukhorukov**, *Langmuir*, 2006, **22**, 5888

- [65] **K. Kohler, D.G. Shchukin, H. Mohwald, G.B. Sukhorukov**, *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **109**, 18250
- [66] **G. Ibarz, L. Dahne, E. Donath, H. Mohwald**, *Advanced Materials*, 2001, **13**, 1324
- [67] **G. Sauerbrey**, *Zeitschrift fur Physik*, 1959, **155**, 206
- [68] **T. Serizawa, S. Kamimura, M. Akashi**, *Colloids and Surfaces A*, 2000, **164**, 237
- [69] **H. Hoffmannova, D. Fermin, Petr Krtil**, *Journal of Electroanalytical chemistry*, 2004, **562**, 261
- [70] **C.C. Buron, C. Filiâtre, F. Membrey, H. Perrot, A. Foissy**, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, **296**, 409
- [71] **E. Tjijto, J.F. Quinn, F. Caruso**, *Langmuir*, 2005, **21**, 8785
- [72] **J. Dejeu, L. Buisson, M.C. Guth, C. Roidor, F. Membrey, D. Charraut, A. Foissy**, *Colloids and Surfaces A*, 2006, **288**, 26–35
- [73] **E. Nicol, A. Moussa, J.-L. Habib-Jiwan, A.M. Jonas**, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 2004, **167**, 31
- [74] **G.B. Sukhorukov, H. Mohwald, G. Decher, Y.M. Lvov**, *Thin Solid Film*, 1996, **284-285**, 220
- [75] **K. Itano, J. Choi, M.F. Rubner**, *Macromolecules*, 2005, **38**, 3450
- [76] **J.D. Merndelsohn, C.J. Barrett, V.V. Chan, A.J. Pal, A.M. Mayes, M.F. Rubner**, *Langmuir*, 2000, **16**, 5017
- [77] **P. Schwinte, V. Ball, B. Szalontai, Y. Haikel, J.-C. Voegel, P. Schaaf**, *Biomacromolecules*, 2002, **3**, 1135
- [78] **M. Muller, B. Kessler, K. Lunkwitz**, *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107**, 8189
- [79] **J.A. Jaber, J.B. Schlenoff**, *Macromolecules*, 2005, **38**, 1300
- [80] **J.L. Menchaca, B. Jachimska, F. Cuisinier, E. Perez**, *Colloids and Surfaces A*, 2003, **222**, 185
- [81] **H. Flores, J.L Menchaca, F. Tristan, C. Gergely, E. Perez, F.J.G. Cuisinier**, *Macromolecules*, 2005, **38**, 521
- [82] **E. Blomberg, E. Poptoshev, P.M. Claesson, F. Caruso**, *Langmuir*, 2004, **20**, 5432
- [83] **H. Gong, J. Garcia-Turiel, K. Vasilev, O.I. Vinogradova**, *Langmuir*, 2005, **21**, 7545
- [84] **R. F. M. Lobo, M. A. Pereira-da Silva, M. Raposo, R. M. Faria, O. N. O. Jr, M. A. Pereira-da Silva, R. M. Faria**, *Nanotechnology*, 1999, **10**, 389.
- [85] **S. Diziain, J. Dejeu, L. Buisson, D. Charraut, F. Membrey, A. Foissy**, *Thin Solid Film*, accepté ; titre : Investigations in the initial build-up stages of polyelectrolyte multilayers by laser reflectometry and atomic force microscopy

- [86] O.V. Lebedeva, B.-S. Kim, K. Vasilev, O.I. Vinogradova, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, **284**, 455
- [87] C. Delajon, T. Gutberlet, R. Steitz, H. Mohwald, R. Krastev, *Langmuir*, 2005, **21**, 8509
- [88] G.J. Kellogg, A.M. Mayes, W.B. Stockton, M. Ferreira, M.F. Rubner, *Langmuir*, 1996, **12**, 5109
- [89] D. Korneev, Y. Lvov, G. Decher, J. Schmitt, S. Yaradaikin, *Physica B*, 1995, **213-214**, 954
- [90] H.W. Jomaa, J.B. Schlenoff, *Macromolecules*, 2005, **38**, 8473
- [91] M. Kolasinska, P. Warszynski, *Applied Surface Science*, 2005, **252**, 759
- [92] M. Kolasinska, P. Warszynski, *Bioelectrochemistry*, 2005, **66**, 65
- [93] M. Kolasinska, R. Krastev, P. Warszynski, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, **305**, 46
- [94] J. Orloff, M. Utlaut, L. Swanson, *High Resolution Focused Ion Beams*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2003.
- [95] J.C. Charbonnier, H. Hocquaux, D. Loison, *Techniques de l'ingénieur, traité Analyse chimique. Caractérisation*, 1993, vol P4, 2715-1
- [96] C. Picart, P. Lavalle, P. Hubert, F.J.C. Cuisinier, G. Decher, P. Schaaf, J.-C. Voegel, *Langmuir*, 2001, **17**, 7414
- [97] F. Boulmedais, B. Frisch, O. Etienne, Ph. Lavalle, C. Picart, J. Ogier, J. -C. Voegel, P. Schaaf, C. Egles, *Biomaterials*, 2004, **25**, 2003
- [98] L. Richert, Y. Arntz, P. Schaaf, J.-C. Voegel, C. Picart, *Surface Science*, 2004, **570**, 13
- [99] S. Leporatti, C. Gao, A. Voigt, E. Donath, H. Mohwald, *European Physical Journal E: Soft Matter*, 2001, **5**, 13
- [100] I. Petrov, A.A Antipov, G.B. Sukhorukov, *Macromolecules*, 2003, **36**, 10079
- [101] M. Balastre, J. Persello, A. Foissy, J.F. Argillier, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, **219**, 155
- [102] J. Suh, H.-J. Paik, B.K. Hwang, *Bioorganic Chemistry*, 1994, **22**, 318
- [103] R. Meszaros, L. Thompson, M. Bos, P. de Groot, *Langmuir*, 2002, **18**, 6164
- [104] A. Foissy, J. Persello, A.P. Legrand (eds), J. Wiley & Sons, 1998
- [105] S. Ulrich, M. Seijo, S. Stoll, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 2006, **11**, 268

[106] **A. Laguecir, S. Stoll**, *Polymer*, 2005, **46**, 1359

[107] **S. Ulrich, A. Laguecir, S. Stoll**, *Macromolecules*, 2005, **38**, 8939

Chapitre 2 :
Réflectométrie laser à angle fixe : du
signal expérimental à la quantité
adsorbée

I. Introduction

Le réflectomètre laser se révèle comme un très bon appareil pour l'étude des films de polyélectrolytes qu'ils soient de type monocouche ou multicouche. Cependant son utilisation nécessite une modélisation des différentes interfaces rencontrées afin de convertir les données expérimentales en quantité adsorbée par unité de surface. Chaque cas étant en effet spécifique, cette modélisation doit prendre en compte de nombreux paramètres décrivant la ou les solutions de polymère et le substrat.

Après avoir présenté la réflectométrie laser à angle fixe, on déterminera les expressions analytiques des coefficients de réflectivité des composantes parallèle et perpendiculaire pour des systèmes constitués de 2 ou 3 dioptries. Ces coefficients interviennent dans la modélisation des signaux réflectométriques enregistrés pendant l'adsorption. Différentes méthodes permettront la conversion de ces signaux en quantité adsorbée. Pour un système monocouche, la conversion peut être réalisée à l'aide d'une hypothèse de linéarité entre le signal réflectométrique et la quantité adsorbée. Cette première méthode permet l'optimisation des paramètres d'analyses tels que l'épaisseur du substrat et l'angle d'incidence du faisceau laser sur le substrat. Cependant, cette approche n'est pas utilisable dans le cas de forte adsorption ou pour des solutions de polymère concentrées. Afin de pouvoir convertir ces signaux réflectométriques, une méthode non-linéaire a été développée au laboratoire. Elle consiste en l'établissement d'une régression polynomiale entre la quantité adsorbée et le signal réflectométrique. Cette nouvelle approche sera comparée aux résultats expérimentaux dans le cas de solutions concentrées en polyélectrolytes possédant des indices de réfraction importants. Pour l'étude des systèmes multicouches, la méthode des épaisseurs mise au point par Buron et al., au laboratoire, servira à cette conversion des signaux. Elle consiste en la détermination simultanée de l'indice et de l'épaisseur du film auto-assemblé. Ces deux paramètres, déjà importants par eux-mêmes, permettent ensuite le calcul de la masse adsorbée. Cependant, comme on le verra au chapitre 5, cette méthode ne peut être appliquée dans tous les cas de films multicouches épais.

II. Schéma du réflectomètre

Les deux réflectomètres à angle fixe construits au sein du laboratoire sont pratiquement identiques à celui développé chez AKZO Research Laboratories [1]. Cette technique a été au départ très utilisée chez l'équipe de Cohen Stuart à Wageningen [2-3] et

par Böhmer chez Philips [4-5]. Depuis ces dernières années d'autres laboratoires s'équipent de cet appareil [6-7]. Son schéma est présenté figure 2.1.

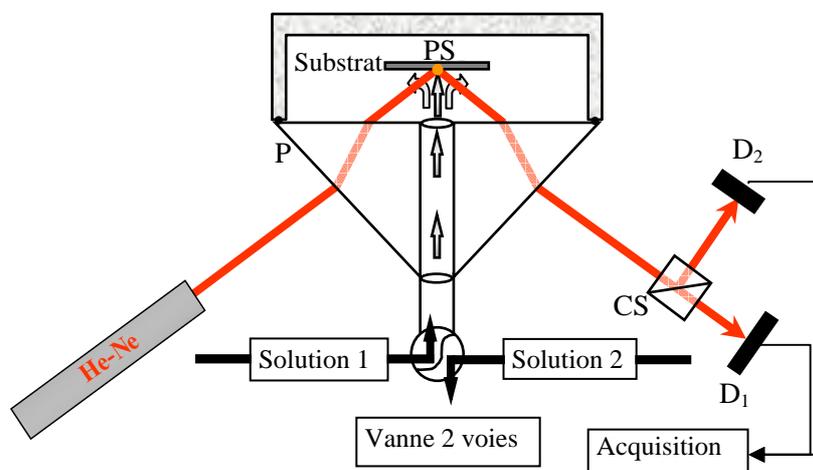


Figure 2.1 : Schéma du réflectomètre à angle fixe.

Le réflectomètre est constitué d'un laser He-Ne (Uniphase), $\lambda = 632.8 \text{ nm}$, générant un faisceau polarisé linéairement, d'une cellule où est placé le wafer et d'un système de détection associé à un dispositif d'acquisition (Figure 2.1). Le substrat, un film de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur, est réalisé sur un wafer de silicium par différentes méthodes : thermo-oxydation, dip coating.... Il reçoit, perpendiculairement à sa surface, le flux de la solution de polymère issu d'un canal percé dans un prisme (P) afin d'être dans la configuration hydrodynamique d'un point de stagnation (PS). C'est à ce point que se fait l'analyse de l'adsorption par le faisceau laser incident. Les intensités des deux composantes parallèle (p) et perpendiculaire (s) du champ électrique sont mesurées après avoir été différenciées par un cube séparateur (CS). Deux photodiodes (D_1 et D_2) convertissent l'intensité de ces deux composantes en courant électrique (I_p et I_s), ultérieurement transformé en tension électrique (U_p et U_s) avant acquisition. Le rapport S de ces signaux constituera la grandeur expérimentale à partir de laquelle, la masse adsorbée par unité de surface en fonction du temps, sera calculée.

III. Expression du signal réflectométrique

Le signal réflectométrique est donc obtenu à partir du rapport des deux tensions électriques, proportionnelles à l'énergie lumineuse arrivant sur chaque photodiode :

$$S = \frac{U_p}{U_s} = \frac{R \cdot I_p}{R \cdot I_s} \left| \frac{I_p}{I_s} \right. \quad (2.1)$$

Ce rapport des intensités lumineuses permet de compenser toute variation de puissance du faisceau laser. Les composantes des intensités lumineuses réfléchies s'expriment à partir des facteurs f_p et f_s , des coefficients de réflectivité de l'interface R_p et R_s et des intensités lumineuses des composantes à la sortie du laser I_p^l et I_s^l :

$$I_p \left| f_p \left(R_p \right) \left(I_p^l \right) \quad (2.2)$$

$$I_s \left| f_s \left(R_s \right) \left(I_s^l \right) \quad (2.3)$$

Les facteurs f_p et f_s prennent en compte les pertes dues aux réflexions sur les dioptries, l'efficacité de détection des photodiodes et la conversion intensité lumineuse/tension électrique. A l'aide des équations,

(2.1), (2.2) et (2.3), le signal S s'exprime alors en fonction des réflectivités R_p et R_s :

$$S = f \cdot X \quad \text{avec} \quad f = \frac{f_p \cdot I_p^l}{f_s \cdot I_s^l} \quad \text{et} \quad X = \frac{R_p}{R_s} \quad (2.4), (2.5) \text{ et } (2.6)$$

X est le rapport à l'interface des réflectivités parallèle et perpendiculaire. Ces réflectivités feront l'objet d'une modélisation afin de convertir le rapport S en quantité adsorbée par unité de surface. Le signal S peut prendre deux formes S_0 et S_B respectivement avant et pendant l'adsorption.

IV. Modélisation de l'interface

Celle-ci se fait en deux étapes : avant l'adsorption et lors de l'adsorption. Dans le premier cas, il n'y aura pas de polymère injecté dans la cellule. Deux milieux semi-infinis (silicium et solution) séparés par une couche homogène d'épaisseur constante (substrat) constitueront seuls le système.

Lors de l'adsorption de polymères, une couche d'épaisseur d_{ads} et d'indice n_2 se forme sur le substrat. Quatre milieux, séparés par trois dioptries (Figure 2.2), formeront alors le système. Les deux milieux semi infinis (silicium et solution) sont toujours présents mais avec un nouveau milieu fini : la couche de polymère adsorbé. Seuls les indices de réfraction caractérisent les milieux semi infinis tandis que l'épaisseur et l'indice de réfraction décrivent les milieux finis (substrat et couche de polymère). Le support du substrat nécessaire à la réflectométrie laser doit répondre à des critères spécifiques. Il doit être plat et optiquement

homogène. En effet, une rugosité de surface trop importante entraînerait une diffusion du faisceau laser.

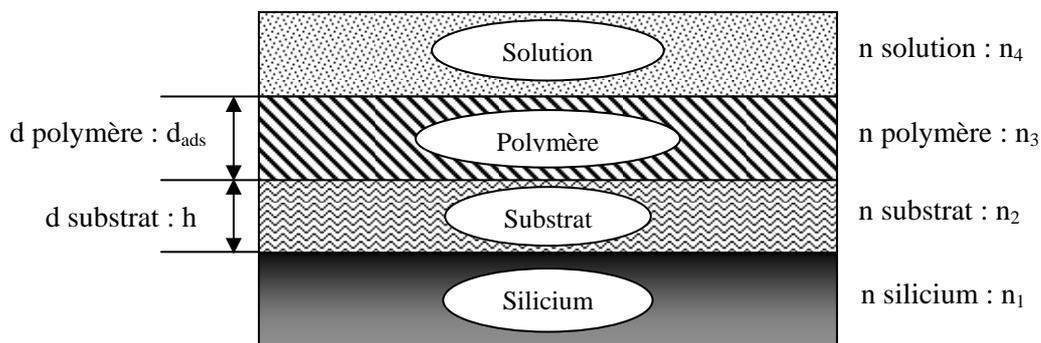


Figure 2.2: Schéma de l'interface

Le support du substrat doit aussi posséder un indice de réfraction élevé pour permettre une bonne réflexion de la lumière. Peu de matériaux répondent à ces exigences : les verres polis, le quartz ou le silicium poli. C'est cette dernière possibilité qui a été retenue. Le silicium est commercialisé sous forme de disques appelés wafers. Le substrat déposé dessus peut être de différentes natures. Le plus communément utilisé pour des mesures optiques d'adsorption est la silice générée par oxydation thermique du silicium [8-12]. Cependant des expériences ont déjà été réalisées sur des substrats d'or [13-14], de cellulose [15], de polyamide 6.6 [16] ou de polypropylène, de silane [17], de verre [18] et de carbone [19]. Le silicium se révèle particulièrement performant du fait de la grande différence d'indice entre le silicium (3.871) et le substrat (1.46 pour la silice, 1.54 pour le polyamide 6.6).

Les utilisateurs de la réflectométrie préfèrent généralement travailler avec un substrat de silice car ce système est le plus facile à mettre en œuvre. L'épaisseur du substrat constitue toujours un paramètre très important en réflectométrie (paragraphe VIII.3.b).

Après avoir présenté le système, on va s'intéresser à la modélisation optique de l'interface.

V. Détermination des coefficients de réflectivité pour un système à un dioptré

Une onde électromagnétique plane monochromatique polarisée linéairement se sépare en une onde réfléchie et réfractée (ou transmise) au contact d'un dioptré plan. Le vecteur champ électrique \vec{E}_0^X suffit à décrire le comportement de l'onde électromagnétique. Il

est considéré comme la somme vectorielle de sa composante parallèle \vec{E}_p^i et perpendiculaire \vec{E}_s^i au plan d'incidence, défini comme le plan normal au dioptre contenant le rayon incident. La réflexion et la réfraction de l'onde incidente sur le dioptre (Figure 2.3) modifient l'amplitude des composantes parallèle \vec{E}_p^i et perpendiculaire \vec{E}_s^i .

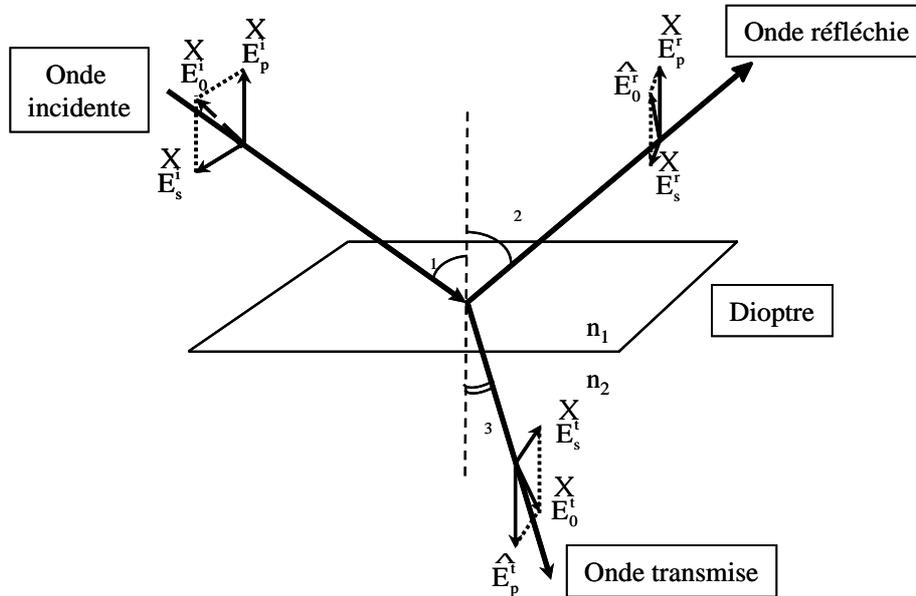


Figure 2.3 : Réflexion et réfraction de la lumière polarisée sur une surface plane entre deux milieux diélectriques homogènes d'indices différents.

Les relations de Snell-Descartes définissent les angles de réflexion ou de transmission d'une onde à travers un dioptre :

$$\theta_1 = \theta_2 \quad (2.7)$$

$$n_1 \cdot \sin \theta_1 = n_2 \cdot \sin \theta_3 \quad (2.8)$$

où θ_1 , θ_2 et θ_3 sont respectivement les angles d'incidence, de réflexion et de transmission, n_1 et n_2 les indices de réfraction des deux milieux.

Les variations relatives des amplitudes des composantes parallèle et perpendiculaire de l'onde réfléchie sur le dioptre peuvent être déterminées à partir des coefficients de Fresnel et de l'amplitude des composantes de l'onde incidente. Les coefficients de Fresnel sont définis comme suit [20] :

$$r_{12p} = \frac{E_p^r}{E_p^i} = \frac{n_2 \cdot \cos \theta_1 - n_1 \cdot \cos \theta_2}{n_2 \cdot \cos \theta_1 + n_1 \cdot \cos \theta_2} \quad (2.9)$$

$$r_{12s} = \frac{E_s^r}{E_s^i} = \frac{n_1 \cdot \cos \theta_1 - n_2 \cdot \cos \theta_2}{n_1 \cdot \cos \theta_1 + n_2 \cdot \cos \theta_2} \quad (2.10)$$

avec r_{12_p} et r_{12_s} les coefficients respectifs de réflexions parallèle et perpendiculaire, n_1 et n_2 les indices de réfraction réels.

L'utilisation des lois de Snell-Descartes, pour des milieux diélectriques, simplifie les équations de Fresnel ((2.9) et (2.10)) qui peuvent s'écrire :

$$r_{12_p} = \frac{E_p^r}{E_p^i} = \frac{\tan(\theta_1 - \theta_2)}{\tan(\theta_1 + \theta_2)} \quad (2.11)$$

$$r_{12_s} = \frac{E_s^r}{E_s^i} = -\frac{\sin(\theta_1 - \theta_2)}{\sin(\theta_1 + \theta_2)} \quad (2.12)$$

Les coefficients de Fresnel de transmission sont quant à eux:

$$t_{13_p} = \frac{2 \cdot n_1 \cdot \cos \theta_1}{n_1 \cdot \cos \theta_3 + n_3 \cdot \cos \theta_1} = \frac{2 \cdot \sin \theta_3 \cdot \cos \theta_1}{\sin(\theta_1 + \theta_3) \cdot \cos(\theta_1 - \theta_3)} \quad (2.13)$$

$$t_{13_s} = \frac{2 \cdot n_1 \cdot \cos \theta_1}{n_1 \cdot \cos \theta_1 + n_3 \cdot \cos \theta_3} = \frac{2 \cdot \sin \theta_3 \cdot \cos \theta_1}{\sin(\theta_1 + \theta_3)} \quad (2.14)$$

t_{13_p} et t_{13_s} sont appelés respectivement les coefficients de transmissions parallèle et perpendiculaire.

Les coefficients de réflectivités parallèle (R_p) et perpendiculaire (R_s) sont égaux au carré du module des coefficients de réflexion :

$$R_p = \left\| \frac{E_p^r}{E_p^i} \right\|^2 = \|r_{12_p}\|^2 \quad (2.15)$$

$$R_s = \left\| \frac{E_s^r}{E_s^i} \right\|^2 = \|r_{12_s}\|^2 \quad (2.16)$$

VI. Détermination des coefficients de réflectivité pour un système à deux dioptries

Ce cas se produira lors de l'injection d'une solution sans polymère afin de réaliser la ligne de base et déterminer S_0 . Deux milieux semi-infinis (silicium et solution) et un milieu fini (silice) constitueront alors le système. Le système se schématise comme ci-après :

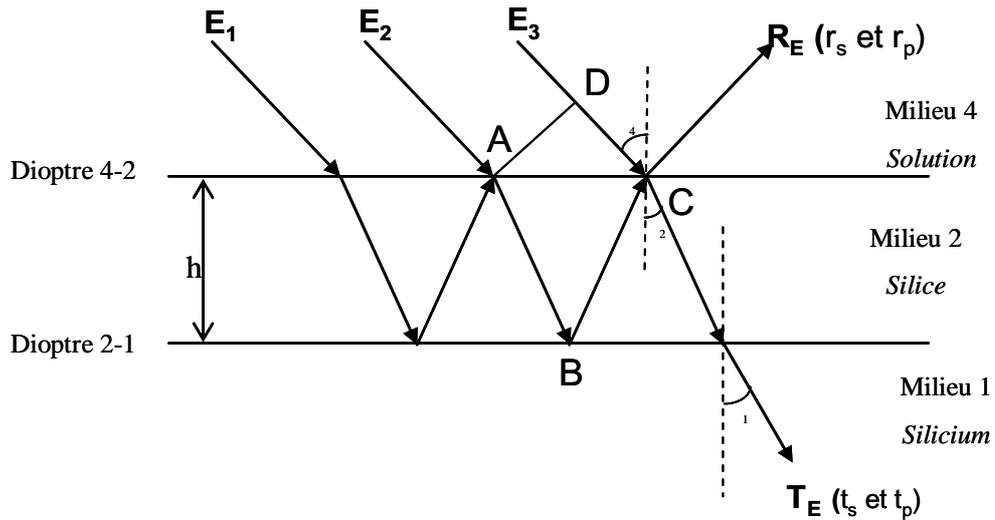


Figure 2.4 : Schéma de réflexion et de transmission de la lumière dans un système à 2 dioptres.

VI.1. Expression du terme de déphasage

L'amplitude complexe de l'onde associée à un rayon émergent R_E est la somme d'une infinité de termes prenant en compte les réflexions et les réfractions sur les dioptres 4-2 et 2-1. A cela, il faut ajouter l'existence d'une différence de phase η entre les composantes issues de deux rayons E_n et E_{n+1} et présentes dans R_E . Le rayon, T_E , ne sera pas étudié car il n'intervient pas dans la modélisation optique de l'interface. Seul le rayon émergent dans l'autre milieu semi infini (solution), R_E , sera pris en compte.

La différence de phase η , entre les deux fractions consécutives du faisceau lumineux, est due à une différence de chemin optique L . Prenons par exemple la différence de chemin optique au niveau de R_E entre les fractions issues de E_2 et E_3 . Le rayon E_2 arrive en retard au point C par rapport au rayon E_3 qui n'a subi qu'une seule réflexion. En effet le rayon E_3 a parcouru le chemin DC dans le milieu 4 alors que E_2 a parcouru la distance AB plus BC dans le milieu 2. On peut donc définir L comme égal à :

$$L = (AB + BC) \cdot n_2 - DC \cdot n_4 = 2 \cdot h \cdot n_2 \cdot \cos \alpha_2 \quad (2.17)$$

La différence de phase η s'écrit donc :

$$\eta = \frac{2 \cdot \pi \cdot L}{\lambda} = \frac{4 \cdot \pi \cdot h \cdot n_2 \cdot \cos \alpha_2}{\lambda} \quad (2.18)$$

VI.2. Expression des coefficients de réflexion

Après avoir défini l'expression du déphasage, on peut expliciter les coefficients de réflexion et de transmission d'un système à deux dioptries. Dans ce système, l'expression des coefficients de Fresnel change mais l'expression des coefficients de réflexion parallèle et perpendiculaire est comparable. Celle-ci est obtenue en prenant en compte toutes les réflexions et les réfractions à travers les dioptries 4-2 et 2-1 :

- ∅ Transmission sur le dioptre 4-2 (t_{42})
- ∅ Réflexion sur le dioptre 2-1 (r_{21})
- ∅ Réflexion sur le dioptre 2-4 (r_{24})
- ∅ Transmission sur le dioptre 2-4 (t_{24})
- ∅ Réflexion sur le dioptre 4-2 (r_{42})

Le coefficient de réflexion se définit donc comme ci-dessous :

$${}_1r = r_{42} + \sum_{j=1}^{\infty} t_{42} \cdot r_{21}^j \cdot r_{24}^{j-1} \cdot t_{24} \cdot e^{-i} \quad (2.19)$$

$${}_1r = r_{42} + t_{42} \cdot r_{21} \cdot t_{24} \cdot e^{-i} + t_{42} \cdot r_{24} \cdot t_{24} \cdot r_{21}^2 \cdot e^{-2i} + t_{42} \cdot r_{24}^2 \cdot t_{24} \cdot r_{21}^3 \cdot e^{-i} + \dots \quad (2.20)$$

En factorisant par le terme $t_{42} \cdot r_{21} \cdot t_{24} \cdot e^{-i}$, l'expression ci-dessus devient :

$${}_1r = r_{42} + \left((t_{42} \cdot r_{21} \cdot t_{24} \cdot e^{-i}) \cdot (1 + r_{42} \cdot r_{21} \cdot e^{-i} + r_{42}^2 \cdot r_{21}^2 \cdot e^{-2i} + \dots) \right) \quad (2.21)$$

On obtient ainsi pour le second facteur une suite géométrique infinie de premier terme égal à 1 et de raison $r_{42} \cdot r_{21} \cdot e^{-i}$. L'équation (2.21) se simplifie et devient :

$${}_1r = r_{42} + \frac{t_{42} \cdot r_{21} \cdot t_{24} \cdot e^{-i}}{1 + r_{42} \cdot r_{21} \cdot e^{-i}} \quad (2.22)$$

A partir de l'hypothèse d'homogénéité et d'isotropie des différents milieux, il résulte que $r_{42} = -r_{24}$ et $(r_{42})^2 + t_{42} \cdot t_{24} = 1$. Les coefficients de réflexion des composantes parallèle et perpendiculaire s'écrivent donc :

$${}_1r_p = \frac{r_{42p} + 2 r_{21p} \cos \delta}{1 + r_{42p} r_{21p} \cos \delta} \quad (2.23)$$

$${}_1r_s = \frac{r_{42s} + 2 r_{21s} \sin \delta}{1 + r_{42s} r_{21s} \sin \delta} \quad (2.24)$$

VI.3. Expression des réflectivités ${}_1R_p$ et ${}_1R_s$

Les réflectivités s'écrivent en fonction de tous les paramètres décrivant les 3 milieux (solution, silice et silicium). Ils s'expriment par :

$${}_1R_p = \left\| {}_1r_p \right\|^2 = \frac{(r_{42p})^2 + (r_{21p})^2 + 2 \cdot r_{42p} \cdot r_{21p} \cdot \cos(\delta_p)}{1 + (r_{42p})^2 \cdot (r_{21p})^2 + 2 \cdot r_{42p} \cdot r_{21p} \cdot \cos(\delta_p)} \quad (2.25)$$

$${}_1R_s = \left\| {}_1r_s \right\|^2 = \frac{(r_{42s})^2 + (r_{21s})^2 + 2 \cdot r_{21s} \cdot r_{42s} \cdot \cos(\delta_s)}{1 + (r_{42s})^2 \cdot (r_{21s})^2 + 2 \cdot r_{21s} \cdot r_{42s} \cdot \cos(\delta_s)} \quad (2.26)$$

Les réflectivités deviennent des fonctions périodiques de l'épaisseur de la couche de silice par l'intermédiaire de terme de phase δ . Cette propriété sera utilisée au chapitre 5.

S_0 sera donc égal au rapport ${}_1R_p / {}_1R_s$.

VII. Détermination des coefficients de réflectivité pour un système à trois dioptries

Ce cas correspond à celui obtenu lors de l'adsorption d'un polymère sur une couche de silice. Le système se constitue de deux milieux semi infinis et deux milieux finis (Figure 2.2). Il permet la détermination de S_B

VII.1. Expression des termes de déphasage

Dans ce nouveau système, il faut définir deux termes de phase : un pour la couche de polymère adsorbé δ_3 et un second pour la couche de silice δ_2 .

$$\delta_3 = \frac{4 \cdot d_{ads} \cdot n_{ads} \cdot \cos \theta_3}{\lambda} \quad (2.27)$$

$$\delta_2 = \frac{4 \cdot h \cdot n_2 \cdot \cos \theta_2}{\lambda} \quad (2.28)$$

Cette expression de δ_3 suppose que le film adsorbé est homogène. Ce point sera repris au paragraphe VIII.1.

VII.2. Expression des coefficients de réflexion

L'apparition d'une nouvelle couche, provoque des réflexions et transmissions sur deux nouveaux dioptrés (polymère adsorbé/silice et solution/polymère adsorbé). Il faut donc les prendre en compte. Ces coefficients de réflexions ${}_2r_p$ et ${}_2r_s$, dans ce cas, s'obtiennent en

posant, $r_{42} = r_{43}$ et en remplaçant r_{21p} par $\frac{r_{32p} + r_{21p} \cdot e^{-i \cdot 2}}{1 + r_{21p} \cdot r_{32p} \cdot e^{-i \cdot 2}}$ et r_{21s} par

$\frac{r_{32s} + r_{21s} \cdot e^{-i \cdot 2}}{1 + r_{21s} \cdot r_{32s} \cdot e^{-i \cdot 2}}$, dans les équations (2.23) et (2.24). On obtient ainsi :

$${}_2r_p = \frac{r_{43p} + r_{32p} \cdot e^{-i \cdot 3} + r_{21p} \cdot e^{-i \cdot 3} \cdot e^{-i \cdot 2} + r_{43p} \cdot r_{32p} \cdot r_{31p} \cdot e^{-i \cdot 2}}{1 + r_{43p} \cdot r_{32p} \cdot e^{-i \cdot 3} + r_{43p} \cdot r_{21p} \cdot e^{-i \cdot 3} \cdot e^{-i \cdot 3} + r_{32p} \cdot r_{21p} \cdot e^{-i \cdot 3}} \quad (2.29)$$

$${}_2r_s = \frac{r_{43s} + r_{32s} \cdot e^{-i \cdot 3} + r_{21s} \cdot e^{-i \cdot 3} \cdot e^{-i \cdot 2} + r_{43s} \cdot r_{32s} \cdot r_{31s} \cdot e^{-i \cdot 2}}{1 + r_{43s} \cdot r_{32s} \cdot e^{-i \cdot 3} + r_{43s} \cdot r_{21s} \cdot e^{-i \cdot 3} \cdot e^{-i \cdot 3} + r_{32s} \cdot r_{21s} \cdot e^{-i \cdot 3}} \quad (2.30)$$

D'où des coefficients de réflectivité dans ce cas :

$${}_2R_p = \left\| {}_2r_p \right\|^2 \quad (2.31)$$

$${}_2R_s = \left\| {}_2r_s \right\|^2 \quad (2.32)$$

S_B sera donc égal au rapport ${}_2R_p / {}_2R_s$. Après cette approche, il devient possible d'aborder les différentes méthodes utilisées dans la conversion du signal réflectométrique en quantité adsorbée.

VIII. Détermination du coefficient de sensibilité A_s

Dans la couche adsorbée, la quantité de polymère adsorbé B, son indice et son épaisseur sont reliés par la relation de De Feijter.

VIII.1. Relation de De Feijter

Lors de l'adsorption d'un polymère sur une surface plane (ici la silice), le profil de concentration est une fonction qui décroît lentement vers la valeur de la concentration du polymère en solution [21] (Figure 2.5).

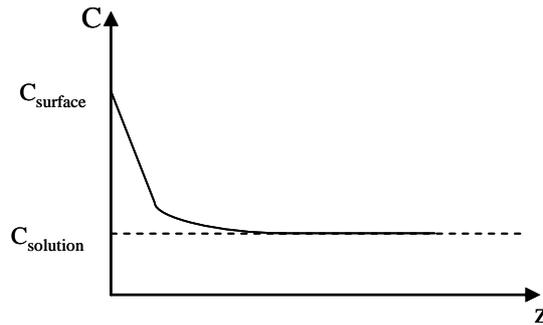


Figure 2.5 : Représentation schématique du profil de concentration durant l'adsorption d'un polymère sur une surface en fonction de la distance z à la surface. $C_{surface}$ représente la concentration à la surface du substrat, $C_{solution}$ la concentration en polymère au sein de la solution

Ce profil de concentration induit un profil d'indice variable, qui a été modélisé par Schaaf et al. [22]. Cependant dans de nombreux cas, le profil d'indice de la couche adsorbée peut être approximé par un créneau d'indice. Ce modèle a été retenu pour l'adsorption de polymères [2-3, 6], de tensioactifs [11, 23], de particules [4-5] et même de protéines [10, 24-25] sur des surfaces planes. L'indice de la couche adsorbée sera donc considéré comme spatialement constant dans le reste de l'étude, ne tenant pas compte des variations de la concentration du polymère en fonction de la distance à la surface. Une couche homogène, d'épaisseur fixe d_{ads} et d'indice de réfraction constant n_{ads} , modélise aussi la couche adsorbée. De Feijter a déterminé la relation entre ces deux grandeurs [26]:

$$n_{ads} = n_s \sqrt{2 \frac{dn}{dc} \frac{B}{d_{ads}}} \quad (2.33)$$

où n_s est l'indice de réfraction du solvant (sans polymère), (dn/dc) l'incrément d'indice de réfraction du polymère en solution ($m^3.kg^{-1}$) et B la quantité adsorbée par unité de surface ($kg.m^{-2}$).

VIII.2. Définition du facteur de sensibilité A_s

A partir de la définition du signal réflectométrique S (relation (2.4), (2.5) et (2.6)), Dijt et al. [27] définissent le facteur de sensibilité A_s à partir de l'approche qui suit. L'adsorption d'une quantité B de polymère sur le wafer de silice entraîne une modification du signal réflectométrique, qui peut s'écrire :

$$S = f \cdot \left| \frac{R_p}{R_s} \right| - S_0 = f \cdot \left| \frac{R_p}{R_s} \right| - \left| \frac{R_p}{R_s} \right|_0 = f \cdot \left| \frac{R_p}{R_s} \right| - \left| \frac{R_p}{R_s} \right|_0 \quad (2.34)$$

Les indices B et 0 font respectivement référence à la présence ou non d'une couche de polymère adsorbé. Si on fait l'hypothèse que le rapport des réflectivités varie linéairement en fonction de B, la quantité adsorbée est reliée à $\Delta S/f$ [27] par :

$$\frac{S}{f} = \frac{S}{f} - \frac{S_0}{f} = \left(\frac{\textcircled{R}_p}{\textcircled{\text{TMR}}_s} \right)_B - \left(\frac{\textcircled{R}_p}{\textcircled{\text{TMR}}_s} \right)_0 = \frac{d \left(\frac{\textcircled{R}_p}{\textcircled{\text{TMR}}_s} \right)_B}{d} \quad (2.35)$$

En définissant le facteur de sensibilité A_s comme étant :

$$A_s = \frac{1}{S_0} \left(\frac{\textcircled{R}_p}{\textcircled{\text{TMR}}_s} \right)_0 = \frac{1}{\left(\frac{\textcircled{R}_p}{\textcircled{\text{TMR}}_s} \right)_0} \left(\frac{d \left(\frac{\textcircled{R}_p}{\textcircled{\text{TMR}}_s} \right)_B}{d} \right) \quad (2.36)$$

on obtient finalement :

$$\boxed{= \frac{S}{S_0} \left(\frac{1}{A_s} \right)} \quad (2.37)$$

Cette dernière relation est la base de la réflectométrie à angle fixe dans le cas où l'hypothèse de linéarité précédente est valable (modèle linéaire de Dijt et al.). Elle permet de calculer directement la masse de polymère adsorbé par unité de surface à partir des données expérimentales. Le rapport $\Delta S/S_0$ permet de comparer les expériences réalisées sur différents appareils en éliminant le facteur de perte f , caractéristique d'un appareil donné.

VIII.3. Optimisation des paramètres

Dans le système présenté, plusieurs paramètres peuvent varier parmi lesquels on retrouve l'angle d'incidence du faisceau laser et l'épaisseur du substrat.

VIII.3.a. L'angle d'incidence

Afin de déterminer le meilleur angle d'incidence à utiliser, son influence sur les variations du facteur de sensibilité A_s est étudiée pour différentes épaisseurs de substrat de silice (100 nm et 300 nm).

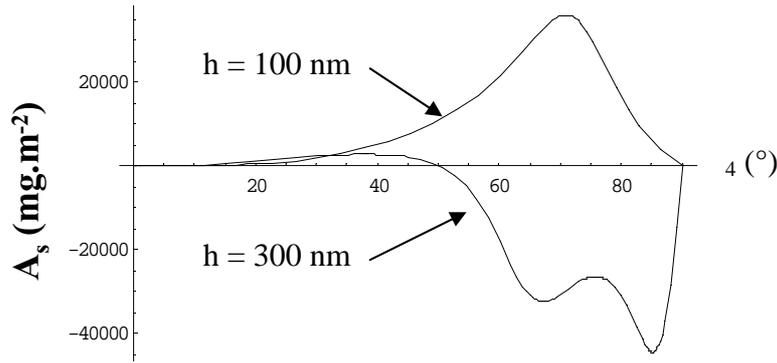


Figure 2.6 : Variation du facteur de sensibilité A_s en fonction de l'angle d'incidence du faisceau laser et de l'épaisseur de silice.
 ($n_1=3.882$, $n_2=1.465$, $n_4=1.33299$, $\zeta = 632.8 \text{ nm}$, $d_{ads} = 5 \text{ nm}$, $(dn/dc) = 0.225 \text{ mL.g}^{-1}$, $B = 0.5 \text{ mg.m}^{-2}$)

La Figure 2.6 montre que le facteur de sensibilité A_s est proche de zéro pour des angles compris entre 0 et 40°. Ensuite il croît en valeur absolue jusqu'à un angle de 70° puis diminue pour l'épaisseur de 100 nm de silice. Pour travailler dans des conditions optimales, l'angle d'incidence doit donc être choisi à 70°, très proche de l'angle de Brewster pour le dioptre eau/silicium. Quand l'épaisseur de silice augmente (300 nm par exemple), la sensibilité peut changer de signe et devenir maximale pour des incidences très rasantes difficiles à réaliser expérimentalement.

Dans la suite de l'étude, le faisceau laser arrivera avec un angle d'incidence de 70° sur le wafer de manière à obtenir une sensibilité maximum. Cette valeur correspond au cas où la cellule est remplie de solution d'indice de réfraction proche de l'eau (1.33298). L'angle d'incidence B sur la face d'entrée du prisme est fixé à la valeur de 16°26'. L'injection de solutions d'indice de réfraction n_4 différentes de celle de l'eau entraîne une modification de l'angle d'incidence θ_4 sur le dioptre eau/silice ou eau/polymère adsorbé. Dans la simulation, θ_4 est donc défini par la relation (2.38) :

$$\theta_4 = \text{Arcsin} \left(\frac{n_p \sin \theta_4}{n_4} \right) + \text{Arcsin} \left(\frac{n_a \sin \theta_4}{n_p} \right) \quad (2.38)$$

avec n_p , n_a respectivement les indices de réfraction du prisme et de l'air (1.519 et 1).

VIII.3.b. L'épaisseur de silice

Comme vu Figure 2.6, l'épaisseur de la silice influe beaucoup sur le facteur de sensibilité A_s . Visualisons ce rôle à la Figure 2.7 pour une incidence de 70°.

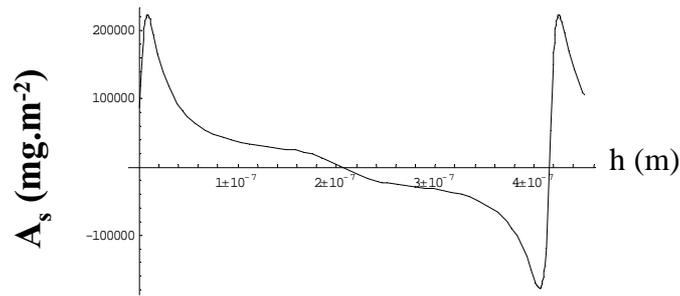


Figure 2.7 : Variation du facteur de sensibilité A_s en fonction de l'épaisseur de silice. ($n_1=3.882$, $n_2=1.465$, $n_4=1.33299$, $\zeta=632.8\text{ nm}$, $\theta_4=70^\circ$, $d_{ads}=5\text{ nm}$, $(dn/dc)=0.225\text{ mL.g}^{-1}$, $B=0.5\text{ mg.m}^{-2}$)

La Figure 2.7 a été volontairement arrêtée à une épaisseur de silice de 450 nm mais cette variation est périodique, comme l'avait montré Dijt et al [27], à cause du terme de phase φ_2 . Dans ce cas précis, le coefficient de sensibilité possède une période de 415 nm et s'annule pour une épaisseur de 207 nm.

Le choix de l'épaisseur de silice ne peut donc pas se faire au hasard. En effet, afin que le coefficient de sensibilité A_s ne dépende pas drastiquement d'éventuelles faibles variations d'épaisseur de silice, on ne peut pas choisir celle-ci à l'une des extrémités de la courbe. Sur la Figure 2.7, pour un substrat de 100 nm ou de 300 nm, une faible variation de cette épaisseur n'engendre que de petites variations du facteur de sensibilité. Ce sont des valeurs proches de celles-ci qui seront retenues.

Les conditions expérimentales étant déterminées, étudions les limites de ce modèle linéaire proposé par Dijt et al. [27].

VIII.4. Limites du facteur de sensibilité

Dans le modèle développé précédemment, la détermination de B nécessite une relation réellement linéaire entre $\Delta S/S_0$ et B (paragraphe VIII.2) mais aussi une valeur minimale du facteur de sensibilité.

VIII.4.a. Limite inférieure de A_s

Afin d'obtenir des signaux réflectométriques exploitables, Dijt et al. proposent la valeur minimale de $5000\text{ m}^2.\text{kg}^{-1}$ ($0.005\text{ m}^2.\text{mg}^{-1}$), cette valeur étant déduite de l'expérience.

Considérons l'exemple du polyélectrolyte cationique PAH, en solution aqueuse, s'adsorbant sur une surface de silice. Son incrément d'indice étant 0.225 mL.g^{-1} , déterminons

l'influence de l'épaisseur supposée du film adsorbé sur le facteur de sensibilité, pour une épaisseur de 100 nm de silice et une adsorption de 0.5 mg.m^{-2} (figure 2.8).

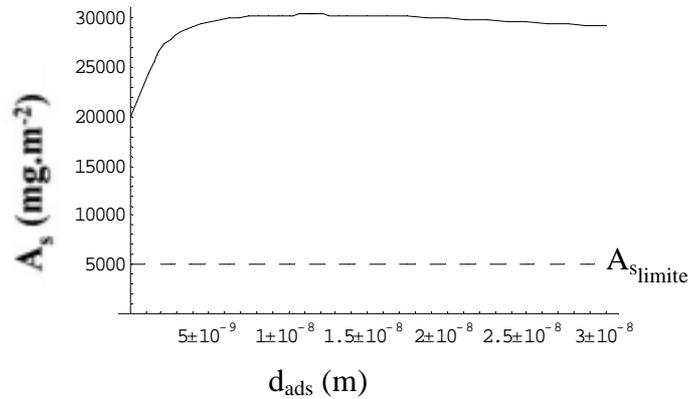


Figure 2.8 : Variation du facteur de sensibilité A_s en fonction de l'épaisseur supposée du film adsorbé. ($n_1=3.882$, $n_2=1.465$, $n_4=1.33299$, $\zeta=632.8 \text{ nm}$, $\theta=70^\circ$, $h=100 \text{ nm}$, $(dn/dc)=0.225 \text{ mL.g}^{-1}$, $B=0.5 \text{ mg.m}^{-2}$)

La Figure 2.8 met en évidence un facteur de sensibilité toujours supérieur à sa valeur limite indépendamment de d_{ads} . Simultanément, A_s semble faiblement dépendant des variations de l'épaisseur supposée de la couche de polymère pour des valeurs de d_{ads} supérieures à 5 nm.

VIII.4.b. Limite supérieure

Cette deuxième limite provient de l'hypothèse de linéarité du signal réflectométrique S avec la quantité adsorbée B (relation (2.35)). Plusieurs études [27-29] ont montré que le signal S variait de façon linéaire avec B jusqu'à environ 5 mg.m^{-2} pour une épaisseur de silice de 100 nm et ce quelle que soit l'épaisseur supposée de la couche de polymère adsorbé. En fait, les calculs ont été effectués en gardant constant le produit $(n_3 - n_4) \cdot d_{\text{ads}}$, appelé masse optique, la quantité adsorbée et l'incrément d'indice dn/dc étant fixes. La grandeur à prendre en compte n'est donc pas l'épaisseur mais plus exactement la différence d'indice de réfraction entre la couche adsorbée et la solution. Dijt et al. [27] ont montré que cette différence doit être inférieure à environ 0.04 :

$$n_3 - n_4 = \left. \frac{dn}{dc} \right\} \left(\frac{dn}{dc} \cdot d \right) \leq 0.04 \quad (2.39)$$

Cependant des études sur un substrat de polyamide [16] au lieu de la silice montre que la limite de la linéarité dépend de façon importante de l'épaisseur de substrat et de sa nature.

En effet pour une épaisseur de 60 nm de polyamide, la linéarité entre S et B n'est valable que pour des valeurs de B inférieures à 2 mg.m^{-2} . Cette limite passe de plus de 5 à 2.6 mg.m^{-2} quand l'épaisseur varie de 112 nm à 138 nm. Ce modèle linéaire, ne peut pas s'appliquer lors de l'injection de solutions très concentrées en polymère [16].

VIII.4.c. Limite de la concentration en polymère

Une limite supplémentaire au modèle développé par Dijt et al. est la diminution du rapport $\pm S/S_0$ lors de l'introduction d'une solution concentrée en polymère dans la cellule du réflectomètre. La Figure 2.9 montre les variations du signal réflectométrique simulées en fonction de la quantité adsorbée pour plusieurs concentrations en polymère (PAH) dans la solution injectée.

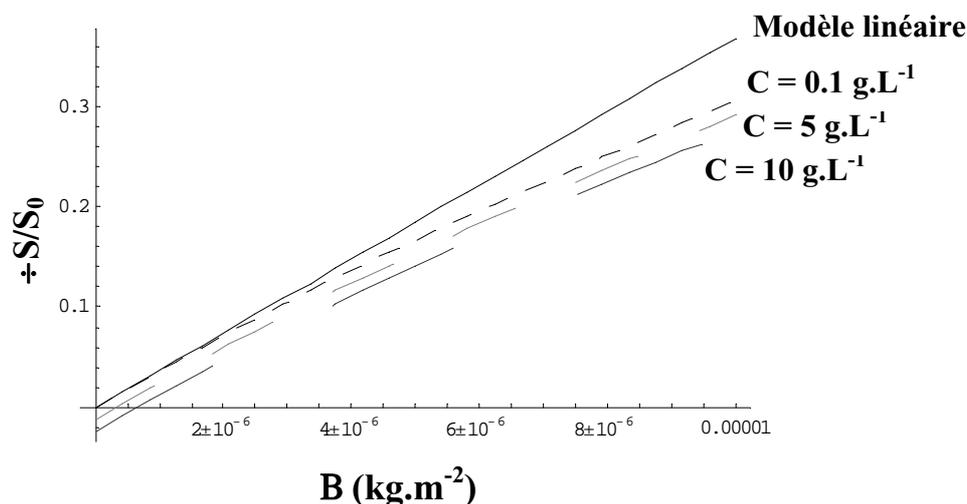


Figure 2.9 : Variation du signal $\pm S/S_0$ simulé en fonction de la quantité adsorbée pour différentes concentrations en PAH (de 0.1 à 10 g.L^{-1}) et comparaison avec le modèle linéaire ($n_1 = 3.882$, $n_2 = 1.465$, $n_4 = 1.33308$, $\zeta = 632.8 \text{ nm}$, $\theta = 70^\circ$, $h = 100 \text{ nm}$, $(dn/dc) = 0.225 \text{ mL.g}^{-1}$, $d_{ads} = 5 \text{ nm}$)

La Figure 2.9 montre un comportement différent selon la concentration en polymère. A 0.1 g.L^{-1} , l'hypothèse de linéarité est valable jusqu'à une quantité adsorbée de l'ordre de 4 mg.m^{-2} . Lorsque la concentration du polymère en solution augmente, le signal $\pm S/S_0$ devient négatif pour des petites quantités adsorbées. L'intersection avec l'axe des abscisses ne correspond plus à une absorption nulle. Cette diminution initiale est due à la différence d'indice de réfraction entre la solution servant de ligne de base et la solution de polymère injectée. Les valeurs de cette diminution initiale de $\pm S/S_0$ en fonction de la concentration en polymère sont regroupées au Tableau 2.1 dans le cas du PAH sur silice et dans celui du PSS sur polyamide 6.6.

C (kg.m ⁻³)	PAH sur silice		PSS sur polyamide 6.6	
	n ₄	+S/S ₀ à B# 0 mg.m ⁻²	n ₄ #	+S/S ₀ à B# 0 mg.m ⁻²
0.001	1.33308	0	1.33299	0
0.01	1.33308	0	1.33299	0
0.1	1.33311	-3 × 10 ⁻⁴	1.33301	0
0.5	1.33319	-1.2 × 10 ⁻³	1.33311	-2 × 10 ⁻⁴
1	1.33331	-2.5 × 10 ⁻³	1.33323	-1.1 × 10 ⁻³
2.5	1.33364	-6 × 10 ⁻³	1.33358	-3.8 × 10 ⁻³
5	1.33421	-1.2 × 10 ⁻²	1.33418	-8.1 × 10 ⁻³
10	1.33533	-2.4 × 10 ⁻²	1.33536	-1.6 × 10 ⁻²

Tableau 2.1 : Valeur de la chute du signal en fonction de la concentration en polymère pour deux système : PAH sur silice et PSS sur polyamide 6.6
 ($n_1 = 3.882$, $\zeta = 632.8$ nm, $\theta = 70^\circ$, $d_{ads} = 5$ nm ; pour PAH : $h = 100$ nm, $n_2 = 1.465$, $(dn/dc) = 0.225$ mL.g⁻¹ ; pour PSS $h = 60$ nm, $n_2 = 1.54$, $(dn/dc) = 0.2374$ mL.g⁻¹)

Cette chute initiale du signal $\div S/S_0$ dépend donc du système étudié (Tableau 2.1). Le modèle développé par Dijt et al. [27] ne prenant pas en compte ce phénomène, un modèle non-linéaire sera développé ici.

IX. Modèle non-linéaire

IX.1. Introduction d'une régression quadratique

Cette nouvelle approche repose sur une relation polynomiale, d'ordre 2, entre le signal réflectométrique $\div S/S_0$ et la quantité adsorbée B (Figure 2.10).

La relation entre $\div S/S_0$ et la quantité adsorbée sera donc supposée de la forme :

$$\frac{S}{S_0} = a B^2 + b B + c \quad (2.40)$$

Les coefficients a, b et c ont une signification réelle ; b est la valeur du facteur de sensibilité A_s quand l'hypothèse de linéarité s'applique (a = 0, c = 0), c mesure la chute initiale de $\div S/S_0$, a traduisant la déviation de B par rapport à l'approximation linéaire quand le recouvrement de la surface augmente.

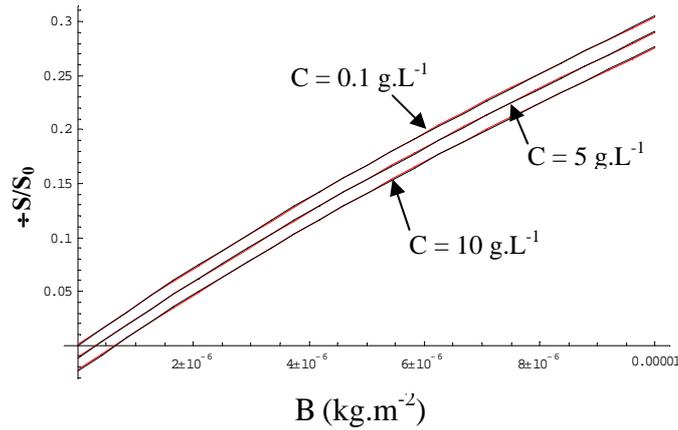


Figure 2.10: Variation du signal réflectométrique (trait plein) et régression polynomiale (trait pointillé) en fonction de la quantité adsorbée pour différentes concentrations en PAH.

($n_1 = 3.882$, $n_2 = 1.465$, $\zeta = 632.8 \text{ nm}$, $\theta = 70^\circ$, $h = 100 \text{ nm}$, $(dn/dc) = 0.225 \text{ mL.g}^{-1}$, $d_{ads} = 5 \text{ nm}$)

A partir de la relation (2.40), il est alors aisé de déterminer la quantité adsorbée :

$$B = \frac{1}{2a} \left(\frac{R}{C} \right) \left[b \pm 2 \sqrt{b^2 - 4a \left(\frac{R+S}{C_{TM} S_0} - c \right)} \right] \quad (2.41)$$

$$B = \frac{1}{2a} \left(\frac{R}{C} \right) \left[b \mp 4 \sqrt{b^2 - 4a \left(\frac{R+S}{C_{TM} S_0} - c \right)} \right] \quad (2.42)$$

Le choix entre les relations (2.41) et (2.42) se fait selon l'épaisseur de la couche du substrat. En effet, le but est d'avoir une quantité adsorbée qui augmente au fur et à mesure de l'adsorption du polyélectrolyte. C'est pourquoi lorsque b est positif (respectivement négatif), la relation (2.41) (respectivement (2.42)) sera choisie. Pour une épaisseur de 100 nm, la première solution est retenue. En supposant une épaisseur de couche adsorbée de 5 nm, et pour une concentration de polymère 0.1 g.L^{-1} et une de NaCl de 10^{-2} M à pH 9, les valeurs des coefficients sont : $a = -7.196 \times 10^8 \text{ m}^4.\text{kg}^{-2}$, $b = 33745 \text{ m}^2.\text{kg}^{-1}$, $c = -2.6 \times 10^{-4}$.

Les simulations présentées figure 2.10 prennent évidemment en compte la chute du signal due à l'augmentation d'indice de la solution. Cependant, on est en droit de se demander si cette chute du signal modélisée correspond à celle observée expérimentalement.

IX.2. Chute du signal due à l'indice de réfraction

Pour valider cette modélisation, on a comparé ces chutes calculées avec celles observées expérimentalement dans le cas de liquides ne donnant pas lieu à des adsorptions

significatives. Pour cela, des mélanges eau/composant organique sont injectés sur un wafer de silice afin de couvrir une gamme d'indice de réfraction entre 1.333 (eau Milli Q pure) et 1.400 (butan-1-ol pur). Les solutions sont introduites successivement par ordre d'indice croissant. Le flux est de $4 \text{ mL}\cdot\text{mn}^{-1}$ afin d'atteindre rapidement un état stationnaire et d'éviter des problèmes de mélange de solutions. Chaque injection d'une nouvelle solution entraîne la diminution du signal puis un palier. La Figure 2.11 présente les valeurs de $\Delta S/S_0$ pour ces paliers () comparées à celles obtenues théoriquement (trait plein) par le modèle non-linéaire en fonction de l'indice de réfraction du liquide injecté. Rappelons qu'au cours de cette expérience, l'angle d'incidence réel du faisceau laser sur le wafer change en accord avec la relation de Snell-Descartes (relation (2.38)).

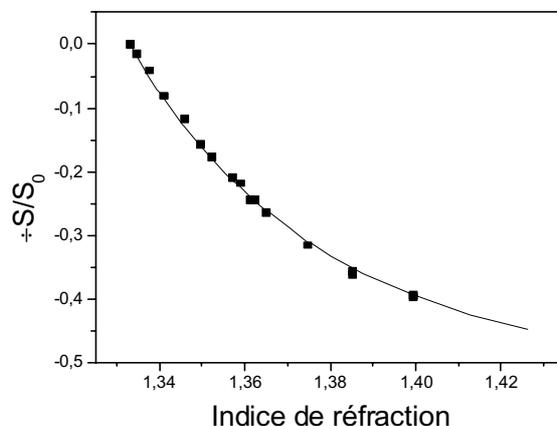


Figure 2.11 : Influence de l'indice de réfraction sur la chute du signal $\Delta S/S_0$ de manière expérimentale () et théorique (trait plein) lors de l'injection d'une solution d'indice de réfraction différente de celui de la ligne de base.

$$(n_1 = 3.882, n_2 = 1.465, \zeta = 632.8 \text{ nm}, h = 100 \text{ nm})$$

La Figure 2.11 montre une très bonne corrélation entre la diminution d'indice modélisée et celle expérimentale, justifiant ainsi l'approche développée.

X. Cas des films multicouches

Ces deux approches précédentes ne peuvent cependant pas être mises en œuvre dans le cas de films multicouches épais. Aussi Hoogeveen et al. [30], ne convertissent pas les variations réflectométriques en quantité adsorbée même si Wagberg et al. [31] réalisent cette conversion à l'aide du facteur de sensibilité A_s . Cependant, une étude récente de Buron et al. [14], au laboratoire, ont montré qu'au cours de la formation du film multicouche, le facteur de

sensibilité change de valeur avec le nombre de couches. Une méthode de détermination de l'indice et de l'épaisseur du film a été mise au point par ces mêmes auteurs et appelée méthode des épaisseurs [32]. Cette approche consiste à envisager le dépôt multicouche non comme un "mille feuilles" mais comme une couche homogène d'indice et d'épaisseur connue. Cette dernière approche sera reprise aux chapitres 4 et 5 et montrera également ses limites.

XI. Principe de la méthode des épaisseurs

Lors de la construction de films auto-assemblés, on ne peut plus utiliser une épaisseur constante pour le film auto-assemblé. On est donc en présence d'une couche avec deux variables : épaisseur et indice de réfraction. La méthode développée par Buron et al. [32] permet de déterminer simultanément ces deux grandeurs, à partir de deux expériences effectuées dans les mêmes conditions physico-chimiques mais avec deux épaisseurs de silice d_1 et d_2 . Ils obtiennent donc un système de deux équations à deux inconnues, relation (2.43). Elles traduisent l'égalité entre le signal expérimental ($\div S/S_0$) et son expression obtenue par simulation, fonction de deux inconnues, l'épaisseur d_3 et l'indice n_3 du film auto-assemblé [32].

$$\left[\begin{array}{c} \textcircled{R} S \\ \textcircled{C} \\ \text{TM} S_0 \end{array} \right]_{d_1} = f(n_3, d_3)_{d_1} \quad (2.43)$$

$$\left[\begin{array}{c} \textcircled{R} S \\ \textcircled{C} \\ \text{TM} S_0 \end{array} \right]_{d_2} = f(n_3, d_3)_{d_2}$$

La validité de cette approche repose sur l'hypothèse raisonnable que l'adsorption des différents polyélectrolytes s'effectue de la même manière quelle que soit l'épaisseur de silice et que la surface du film multicouche côté solution reste peu rugueuse.

La limite de cette dernière hypothèse sera évoquée au chapitre 5.

XII. Conclusion

Dans ce chapitre, on a décrit la réflectométrie laser à angle fixe. Les différentes interfaces ont été modélisées à partir des coefficients de Fresnel. Le signal réflectométrique S est transformé en $\div S/S_0$ afin de pouvoir convertir le signal en quantité adsorbée. Plusieurs modèles permettent le passage du signal réflectométrique vers la quantité adsorbée. Ils

dépendent du type d'adsorption étudiée : monocouche ou multicouches. Dans le cas de l'adsorption d'un seul polymère en monocouche, deux modèles existent. Le premier repose sur une hypothèse de linéarité entre la quantité adsorbée et le signal réflectométrique. Cette méthode a permis de déterminer les conditions optimales de travail. On est amené à choisir une épaisseur de substrat compris entre 100 et 160 nm ou entre 260 et 320 nm et un angle d'incidence, sur le dioptre eau/silice ou eau/polymère adsorbé, d'environ 70° dans le cas d'adsorption de polymères en milieu aqueux. Cependant, ce modèle présente quelques limites parmi lesquelles l'adsorption d'importantes quantités ou l'injection de solutions concentrées de polymères. Afin de pouvoir quantifier les masses adsorbées dans ces cas précis, une nouvelle approche non linéaire a été développée. Elle consiste en une régression non-linéaire du signal réflectométrique en fonction de la quantité adsorbée. Cette modélisation se trouve confirmée par une étude expérimentale de la diminution du signal en fonction de l'indice de réfraction de la solution injectée.

Pour des films multicouches, les deux approches précédentes ne sont en général plus utilisables car l'épaisseur supposée du film ne peut plus être considérée comme constante. Une nouvelle méthode a été mise au point, au sein du laboratoire par Buron et al., afin de pouvoir quantifier la masse de polymère adsorbée. Elle s'appuie sur la répétition de la même expérience avec deux épaisseurs différentes de silice. Ainsi, l'épaisseur et l'indice de réfraction du film sont obtenus, autorisant la détermination de chaque quantité adsorbée de polymère à partir de la relation de De Feijter.

Maintenant que les différents modèles de conversion du signal réflectométrique en quantité adsorbée ont été exposés, il est possible d'étudier spécifiquement l'adsorption d'une monocouche de polyélectrolyte cationique.

XIII. Références Bibliographiques

- [1] European Patent Application, n° 88200230.6
- [2] **J.C. Dijt, M.A. Cohen Stuart, J.E. Hofman, G.J. Fler**, *Colloids and Surfaces*, 1990, **51**, 141
- [3] **J.C. Dijt, M.A. Cohen Stuart, G.J. Fler**, *Macromolecules*, 1994, **27**, 3219
- [4] **M.R. Böhmer, E.A. van der Zeeuw, G.J.M. Koper**, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, **197**, 242
- [5] **M.R. Böhmer**, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, **197**, 251
- [6] **T. Roques-Carmes, F. Membrey, A. Deratami, M. Boehmer, A. Foissy**, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, **256**, 273
- [7] **E.A.M. Brouwer, E.S. Kooij, M. Hakbijl, H. Wormeester, B. Poelsema**, *Colloids and Surfaces A*, 2005, **267**, 133
- [8] **C.W. Hoogendam, I. Derks, A. de Keizer, M.A. Cohen Stuart, B.H. Bijsterbosch**, *Colloids and Surfaces A*, 1998, **144**, 245
- [9] **M. Eriksson, S.M. Notley, L. Wagberg**, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, **292**, 38
- [10] **D. Kovacevic, S. Glavanovic, N. Peran**, *Colloids and Surfaces A*, 2006, **277**, 177
- [11] **O. Theodoly, L. Cascao-Pereira, V. Bergeron, C.J. Radke**, *Langmuir*, 2005, **21**, 10127
- [12] **R. Meszaros, I. Varga, T. Gilanyi**, *Langmuir*, 2004, **20**, 5026
- [13] **T. Roques-Carmes, F. Membrey, C. Filiatre, A. Foissy**, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, **245**, 257
- [14] **C.C. Buron, C. Filiâtre, F. Membrey, H. Perrot, A. Foissy**, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, **296**, 409
- [15] **C. Geffroy, M.P. Labeau, K. Wong, B. Cabane, M.A. Cohen Stuart**, *Colloid and Surfaces A*, 2000, **172**, 47
- [16] **J. Dejeu, A. Foissy, F. Membrey, M. Balastre, B. Bordes**, *Colloids and Surfaces A*, soumis ; titre : Laser reflectometry: examination of the influence of some assumptions and approximations to calculate the adsorption from the reflectometric signal.
- [17] **C.C. Buron, C. Filiatre, F. Membrey, C. Bainier, D. Charrat, A. Foissy**, *Colloids and Surfaces A*, accepté ; titre : Effect of Substrate on the Adsorption of Polyelectrolyte Multilayers: Study by Optical Fixed-Angle Reflectometry and AFM

- [18] **M. Carmen Pena-Gomar, MA. Lourdes Gonzalez-Gonzalez, A. Garcia-Valenzuela, J. Anto-Roca, E. Pérez**, *Applied Optics*, 2004, **43**, 5963
- [19] **G. Garcia, G.D. Garcia, P.I. Ortiz, C.P. De Pauli**, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2002, **519**, 53
- [20] **M. Born, E. Wolf**, *Principles of Optics*, Sixth Edition, Pergamon Press, 1980
- [21] **G.J. Flear, M.A. Cohen Stuart, J.M.H.M. Scheutjens, T. Cosgrove, B. Vincent**, *Polymers at Interfaces*, Chapman and Hall, London, 1993
- [22] **P. Schaaf**, *Thèse*, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1987
- [23] **R. Atkin, V.S.J. Craig, E.J. Wanless, S. Biggs**, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, **266**, 236
- [24] **B.D. Riquelme, J.R. Valverde, R.J. Rasia**, *Optics and Lasers in Engineering*, 2003, **39**, 589
- [25] **M. Lourette Sun, R.D. Tilton**, *Colloids and Surfaces B*, 2001, **20**, 281
- [26] **J.A. De Feijter, J. Benjamins, F.A.Veer**, *Biopolymers*, 1978, **17**, 1759
- [27] **J.C. Dijt, M.A. Cohen Stuart, G.J. Flear**, *Advances in Colloid and interface Science*, 1994, **50**, 79
- [28] **T. Roques-Carmes**, *Thèse*, Université de Franche Comté, Besançon, 2002
- [29] **C.C. Buron**, *Thèse*, Université de Franche Comté, Besançon, 2004
- [30] **N.G. Hoogeveen, M.A. Cohen Stuart, G.J. Flear**, *Langmuir*, 1996, **12**, 3675
- [31] **L. Wågberg, G. Pettersson, S. Notley**, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, **274**, 480
- [32] **C.C. Buron, F. Membrey, C. Filiâtre A. Foissy**, *Colloids and Surface A*, 2006, **289**, 163

Chapitre 3

Adsorption d'une monocouche

de PAH sur silice :

Paramètres physico-chimiques et

cinétiques

I. Introduction

L'étude de l'adsorption d'une monocouche de PAH sur silice constitue la motivation principale de ce chapitre. De manière préliminaire, les protocoles expérimentaux généraux utilisés au cours de ces travaux seront présentés. Ils comprennent la détermination exacte de l'épaisseur de la couche de silice thermo-oxydée, le nettoyage des wafers, la préparation des solutions, et les conditions opératoires de l'adsorption des solutions de polyélectrolytes. Dans ce chapitre, deux types de substrats sont utilisés pour suivre l'adsorption du PAH : wafers et colloïdes de silice. Les particules colloïdales serviront à étudier les variations de pH de la solution lors de l'adsorption et l'influence du réajustement du pH. Les wafers de silice seront utilisés plus fréquemment afin de pouvoir multiplier le nombre d'expériences.

Les premières couches et plus précisément la première déposée conditionnent pour beaucoup la croissance de film multicouche. C'est pourquoi une étude précise de la formation de cette couche s'impose. L'analyse portera sur les différents paramètres physico-chimiques tels que le pH, la force ionique, la masse moléculaire du polymère et sa concentration. Ce dernier paramètre permettra de montrer que la réflectométrie laser est un très bon outil pour l'étude de la cinétique d'adsorption du polymère. L'adsorption pendant les premières secondes est gouvernée, suivant la concentration, par la diffusion-convection des molécules vers la surface ou par l'attachement de celle-ci. Lorsque l'adsorption est régie par la diffusion-convection, le coefficient de transport des molécules est déterminé à partir de la vitesse initiale d'adsorption des molécules, déduite des signaux réflectométriques, et de la concentration en polymère des solutions injectées. Ce coefficient sera comparé à celui calculé. Il se déduit à partir du coefficient de diffusion, de la viscosité cinématique, du nombre de Reynolds et du rayon du canal d'arrivée.

II. Protocole expérimental

Dans ce paragraphe, on explicite toutes les procédures utilisées dans le contrôle des wafers, la préparation des solutions, des substrats ainsi que le protocole d'adsorption.

II.1. Contrôle de l'épaisseur

Avant chaque manipulation d'adsorption des polyélectrolytes, l'épaisseur du wafer est mesurée à l'aide d'un réflectomètre UVISEL de chez Jobin-Yvon.

Avant chaque mesure ellipsométrique, un échantillon témoin de 90 nm, fourni par Jobin Yvon, permet de déterminer l'angle exact d'incidence du laser. Celui-ci est déterminé à l'aide de la modélisation de l'échantillon, silice sur silicium, et en effectuant une régression des résultats de l'acquisition en fonction de la longueur d'onde incidente

Pour la détermination de l'épaisseur de silice des wafers, l'angle d'incidence est fixé à la valeur trouvée précédemment. La régression des signaux acquis par l'ellipsomètre s'effectue sur l'épaisseur de la couche de silice.

II.2. Préparations des solutions

Chaque solution est préparée la veille et placée dans la salle de réflectométrie la nuit précédant les mesures pour leur mise à température (18 à 20 °C). Les concentrations sont établies par dilutions successives. Le pH des solutions est réajusté juste avant les expériences.

II.3. Préparation des suspensions colloïdales

Un mélange, à un même pH, d'une dispersion de 100 g à 5% (en masse) de silice est réalisé avec 10 g d'une solution de polymère à différentes concentrations. La suspension résultante est agitée pendant une heure. Le réajustement du pH des solutions provenant de l'adsorption des polymères est réalisé avec des solutions de NaOH ou d'HCl 1N. La quantité de polymère adsorbé, avant et après celui-ci est déterminée par la méthode des restes.

2 ml de la suspension sont centrifugés pendant 15 min à 14 000 rpm (centrifugeuse Sigma 1-15 K). La quantité de polymère dans le surnageant, donc non adsorbée, est ensuite quantifiée par TOC (carbone organique total) pour le PAH et par spectroscopie ultraviolet pour le PSS.

II.4. Préparation des substrats

Avant chaque utilisation, la procédure de nettoyage est la suivante : immersion de 5 mn dans du cyclohexane suivie de 20 à 25 minutes dans une solution de pirhana (1/3 H₂O₂, 2/3 acide sulfurique 98%) sous chauffage léger (40°C). Ensuite chaque wafer est rincé à l'eau Milli Q, avant d'être stocké dans l'eau pour la journée.

II.5. Le réflectomètre

Le laser du réflectomètre est allumé un jour avant l'utilisation afin d'éviter toute variation importante de son intensité lumineuse. Pendant le nettoyage des wafers et la préparation des solutions, de l'eau Milli Q est mise en circulation dans les tuyaux afin de retirer d'éventuels résidus de polymères ou d'autres pollutions. Cinq minutes avant la mise en place du wafer, une solution à même force ionique et pH que les solutions à adsorber, est introduite dans la cellule réflectométrique. Les solutions injectées dans la cellule arrivent perpendiculairement au wafer comme présenté Figure 3.1.

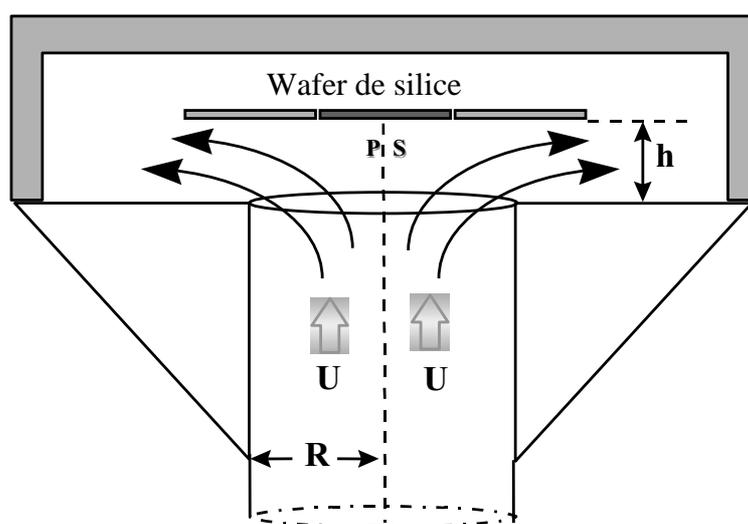


Figure 3.1 : Schéma de principe de la cellule à jet

II.6. Adsorption sur wafer

Le wafer est installé dans la cellule réflectométrique contenant la solution servant de ligne de base (même pH et même force ionique que la solution à adsorber mais sans polymère). Après une minute de circulation de la solution sans polymère, l'expérience est lancée. Cinq minutes après, la solution de polyélectrolyte à adsorber est injectée dans la cellule réflectométrique par rotation de la vanne deux voies. C'est aussi par cette rotation que les différentes solutions à adsorber vont être injectées successivement à intervalle de temps voulu. Le débit des solutions est de 1.25 ml par minute. A la fin de l'expérience, le wafer est soit séché sous courant d'azote, soit gardé dans une solution de même pH et de même force ionique avant de procéder à une analyse AFM.

III. Influence du pH

L'adsorption d'un polymère chargé sur une surface entraîne une variation de pH de la solution par un changement de ionisation du polymère et de l'interface [1-2]. Il est pour le moment impossible de mesurer la variation locale de pH dans la cellule réflectométrique. C'est pourquoi l'influence du réajustement du pH de la solution sera étudiée sur colloïde.

Dans un second temps, l'influence du pH de la solution injectée sera analysée. Des études précédentes sur colloïde [3], non présentées ici, ont montré une grande différence de quantité adsorbée entre pH 5 et 9. Afin de pouvoir explorer une large gamme de pH et donc d'expériences, cette étude sera réalisée par réflectométrie laser.

III.1. Analyse sur colloïde

Pour obtenir des variations de pH significatives et mesurables, un pH de 9 a été retenu pour la suspension et la solution de polymère. Après l'adsorption du PAH, le pH diminue de 9 à 7.2 [3]. Le réajustement du pH à 9 correspond à une diminution d'ionisation du PAH et à une augmentation de charge de la silice. Il faut donc plus de molécules de polymère pour neutraliser la surface. Cela entraîne une variation de l'adsorption de 0.55 à 0.75 mg.m² du PAH (Figure 3.2).

L'adsorption de polyélectrolyte sur une surface chargée atteint plus ou moins la compensation totale de la charge de celle-ci. La densité de charge (C.m⁻²) du polymère adsorbé équilibre ou dépasse légèrement celle de la surface. Généralement, le potentiel électrocinétique après adsorption d'une monocouche est du même signe que le polyélectrolyte adsorbé. La densité de charge du polymère est donc en excès par rapport à la charge structurale de la surface. Des études théoriques réalisées par Cohen-Stuart et al. [4] et des illustrations expérimentales [5] ont montré que l'adsorption est limitée par une barrière électrostatique. En effet, quand le potentiel de surface atteint une valeur critique, une répulsion électrostatique est créée à l'interface qui empêche l'adsorption de molécules supplémentaires. En d'autres mots, l'adsorption du polyélectrolyte est limitée électrostatiquement.

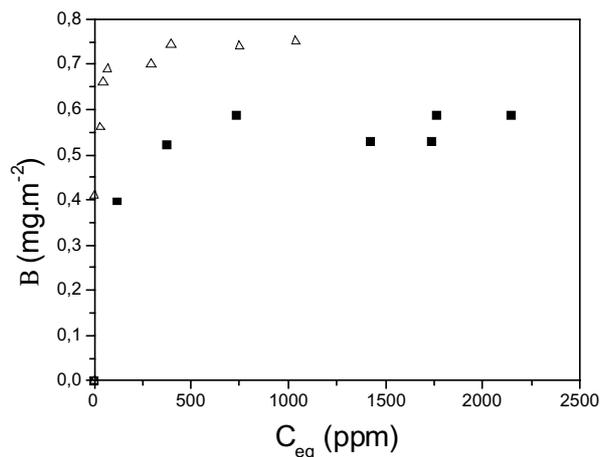


Figure 3.2 : Isotherme d'adsorption du PAH à pH 9 avant (Δ) et après (\square) ajustement de la solution à ce pH.

Les isothermes d'adsorption (Figure 3.2) présentent un profil usuel avec une montée rapide suivie d'un plateau. Cette montée s'explique par une forte interaction électrostatique entre le polymère et la surface de charges opposées. Le plateau est déterminé par une barrière électrostatique. La partie intermédiaire des isothermes peut s'expliquer par la sélectivité de l'adsorption vis-à-vis de la masse moléculaire de la molécule [5-6].

III.2. Analyse réflectométrique

La formation d'une monocouche de PAH a été étudiée pour des pH de 4 à 12. Cette gamme a été choisie pour ne pas travailler à des pH trop acides ou trop basiques afin de ne pas modifier la force ionique de la solution. La concentration saline est fixée à 10^{-2} M en NaCl et celle du polymère à 0.01 g.L^{-1} . Les signaux réflectométriques obtenus sont présentés Figure 3.3.

On y observe deux lots : un premier correspondant aux pH 4, 5 et 12 où la molécule est complètement ou pas chargée, un second (pH 9 à 11) où le PAH est partiellement chargé. Cependant, la conversion du signal réflectométrique en quantité adsorbée dépend de l'épaisseur du film mais aussi de l'incrément d'indice du PAH qui varie selon le pH. C'est pourquoi avant d'essayer d'interpréter les résultats expérimentaux, il faut les convertir en masse adsorbée.

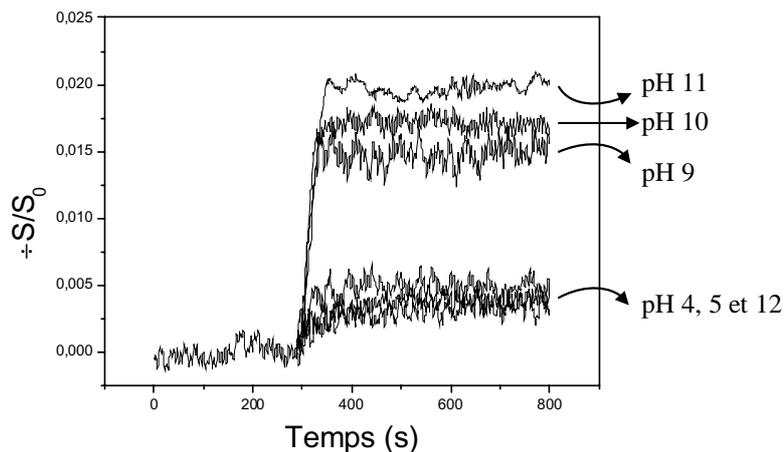


Figure 3.3 : Influence du pH sur les signaux réflectométriques d'une monocouche de PAH ($C_p=0.01 \text{ g.L}^{-1}$, $I=10^{-2}$, $MmPAH = 70 \text{ kDa}$)

III.3. Quantité adsorbée

La conversion en quantité adsorbée s'effectue à l'aide du modèle que nous avons proposé [7]. Pour chaque pH, les différents coefficients a, b et c de la relation (2.40) sont calculés et introduits dans la relation (2.41) (page 59). Les masses déposées sur le wafer sont présentées à la Figure 3.4.

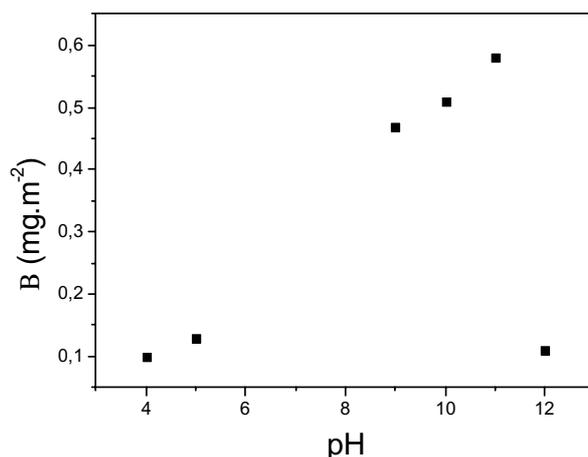


Figure 3.4 : Influence du pH sur la quantité adsorbée d'une monocouche de PAH ($C_p=0.01 \text{ g.L}^{-1}$, $I=10^{-2}$, $MmPAH = 70 \text{ kDa}$)

Le pH joue un rôle important sur l'adsorption d'une monocouche de PAH. En effet, l'adsorption est très faible à pH 4 ou 5 avant de croître continuellement jusqu'à pH 11. Puis à pH 12, la quantité adsorbée diminue drastiquement.

Deux phénomènes liés au changement de densité de charge du polycation et de la surface peuvent expliquer ce résultat. A pH 4 et 5, le PAH est complètement ionisé alors que la silice présente très peu de charge (charge nulle autour de pH 3 [8]). La forte densité de charge du polymère entraîne une neutralisation de la charge de la silice demandant moins de motifs monomères et des répulsions électrostatiques plus fortes entre les chaînes du polymère. De plus, cette ionisation totale du PAH oblige le polymère à adopter une conformation étendue et donc à recouvrir plus de surface. La barrière électrocinétique est donc atteinte pour des quantités adsorbées faibles.

Entre pH 9 et 11, une diminution de 40 % à 10% (page 26) des groupements chargés NH_3^+ est constatée. Ces diminutions d'ionisation et donc d'interactions électrostatiques intramoléculaires permettent à celui-ci d'adopter une conformation plus compacte. La densité de charge de la silice ayant augmentée significativement par rapport à précédemment, il faut donc plus de polycations pour neutraliser la surface de silice.

Bien qu'à pH 12, le PAH soit complètement déchargé, il existe une adsorption faible due à l'ionisation des groupements NH_2 par échange de proton issus des groupements SiOH [1-2].

IV. Influence de la force ionique

De nombreuses études ont montré l'influence de la force ionique sur l'adsorption des polymères [9-10]. En effet, la force ionique intervient elle aussi dans le changement de ionisation du polymère. L'augmentation de la force ionique entraîne un écrantage plus important des interactions électrostatiques, entre les segments de polymères et entre les charges de surface, et donc une augmentation de l'adsorption.

IV.1. Résultats réflectométriques

L'adsorption du PAH est réalisée à une concentration de 0.01 g.L^{-1} et à un pH de 9. Les forces ioniques des solutions de polymère varient de non imposées à 0.5 M en NaCl. Les variations de signaux réflectométriques $\Delta S/S_0$ obtenues pour chaque solution sont présentées Figure 3.5.

Le signal réflectométrique augmente avec la force ionique jusqu'à une valeur de 10^{-2} M. Puis au dessus de 10^{-2} M, la valeur plateau du signal réflectométrique est la même pour toutes les autres concentrations en chlorure de sodium. Cependant, la valeur de l'incrément

d'indice du PAH varie de façon importante avec la force ionique (page 32), ce qui modifie les paramètres a , b et c de l'équation (2.41) servant à convertir le signal réflectométrique en quantité adsorbée.

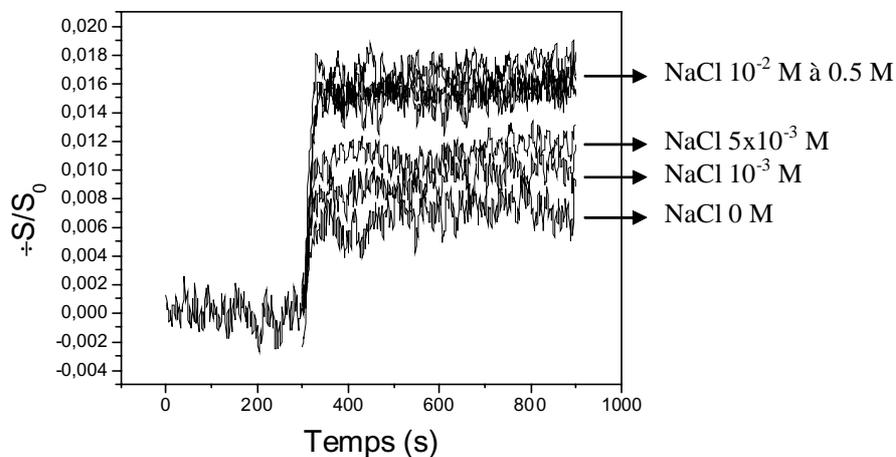


Figure 3.5 : Influence de la force ionique sur les signaux réflectométriques d'une monocouche de PAH ($C_p=0.01 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH } 9$, $M_m\text{PAH} = 70 \text{ kDa}$)

IV.2. Quantité adsorbée

A partir des données de la Figure 3.6, on détermine la masse par unité de surface de PAH déposé sur le wafer de silice. L'ensemble des résultats est présenté sur la figure 3.6.

Contrairement à ce que laissent croire les signaux réflectométriques, l'adsorption du PAH augmente de 0.20 mg.m^{-2} à 0.71 mg.m^{-2} quand la force ionique du milieu passe de 0 M à $5 \cdot 10^{-2}$ M en NaCl. Cette augmentation d'adsorption peut s'expliquer par un écrantage plus important des interactions répulsives entre les charges du polymère. Les interactions répulsives entre les chaînes du polyélectrolyte s'en trouvent réduites. Une plus grande quantité de polymère doit donc s'adsorber pour neutraliser la charge de la silice. Flier et al [10] ont montré par ailleurs que dans un milieu fortement salin, les chaînes formaient un enchevêtrement de boucles pointant vers la solution.

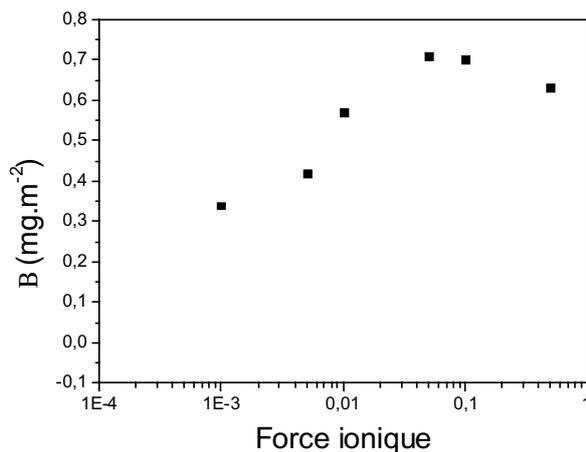


Figure 3.6 : Influence de la force ionique sur la quantité adsorbée d'une monocouche de PAH ($C_p=0.01 \text{ g.L}^{-1}$, $pH 9$, $MmPAH = 70 \text{ kDa}$)

A partir d'une concentration en chlorure de sodium de 5.10^{-2} M , la quantité adsorbée diminue. Ce phénomène s'expliquerait une compétition dans l'adsorption entre les ions présents dans la solution et le polyélectrolyte.

Certains auteurs suggèrent que l'adsorption des polyélectrolytes est proportionnelle à la racine carrée de la force ionique [11]. Dans notre cas, cette relation linéaire est vérifiée jusqu'à 10^{-2} M .

V. Influence de la masse moléculaires du PAH

Lors de l'adsorption de polymère la quantité adsorbée change avec la masse molaire [10]. Les raisons de ce phénomène sont les suivantes :

- Ø Les molécules les plus petites diffusent plus rapidement vers la surface et atteignent celle-ci en premier (le coefficient de diffusion D varie comme $M^{-0.5}$ dans le cas de polymères neutres [12] ou chargés [13])
- Ø Une fois adsorbées sur le solide, les petites macromolécules élèvent le potentiel électrique de sa surface [13,15].
- Ø Ce potentiel repousse d'autres macromolécules qui arrivent plus tard et particulièrement les grandes qui portent une charge plus forte [4, 16-17].

Geoffroy et al. [6] ont étudié l'adsorption du polyacrylate de sodium sur du carbonate de calcium. Ils ont montré que l'adsorption maximum était obtenue pour des molécules de taille moyenne (Mm de 5 000 Da).

V.1. Quantité adsorbée

Dans cette expérience, l'adsorption de macromolécules de PAH est réalisée avec des masses moléculaires différentes de 15 et de 70 kDa.

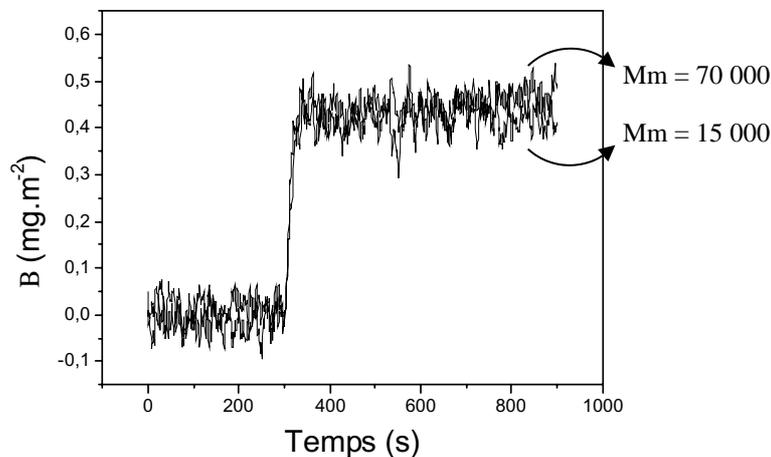


Figure 3.7 : Influence de la masse moléculaire sur la quantité adsorbée d'une monocouche de PAH ($C_p=0.01 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH } 9$, $I = 10^{-2}$)

La Figure 3.7 ne montre pas d'effet significatif de la masse moléculaire du PAH sur la cinétique et sur le plateau d'adsorption de la monocouche. Cela pourrait s'expliquer par la grande valeur de polydispersité des deux échantillons de PAH utilisés, 1.88 et 2.36 pour respectivement 15 et 70 kDa

VI. Influence de la concentration

Le dernier paramètre chimique étudié ici dans la formation d'une monocouche de polyélectrolyte sera la concentration du polycation dans la solution.

VI.1. Résultats réflectométriques

La solution de polymère est injectée à différentes concentrations variant de 1×10^{-5} à 10 g.L^{-1} . La concentration en NaCl est restée égale à 10^{-2} M et le pH à 9.

VI.1.a. Concentrations inférieures à 10 ppm

Dans ce paragraphe, les résultats d'adsorption de 10^{-5} à 10^{-2} g.L⁻¹. sont présentés Figure 3.8.

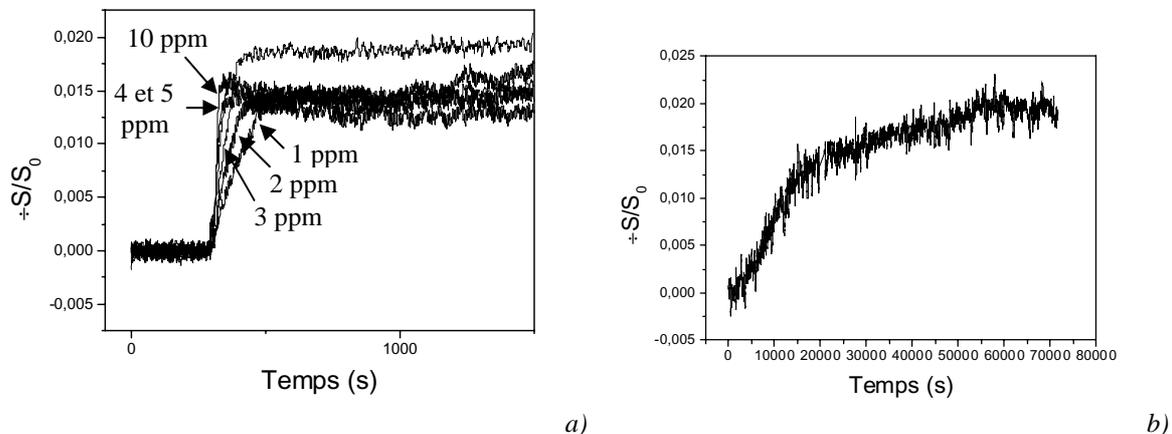


Figure 3.8 : Influence de la concentration sur les signaux réflectométriques d'une monocouche de PAH :
 a) de 1 ppm à 10 ppm et b) 0.01 ppm
 (pH 9, $I = 10^{-2}$, $M_m = 70$ kDa)

Sur la Figure 3.8, une même valeur plateau est obtenue quelle que soit la concentration en polyélectrolyte introduite. La seule différence entre ces courbes est le temps pour atteindre le plateau (Tableau 3.1). Lorsque la même expérience est réalisée avec des concentrations encore plus faibles (0.01 à 0.1 ppm), les mêmes résultats s'observent (Figure 3.8.b) à savoir une valeur plateau du signal aux alentours de 0.015 mais un temps beaucoup plus long pour l'atteindre.

Les temps nécessaires pour atteindre la valeur plateau du signal réflectométrique sont présentés dans le Tableau 3.1.

Concentration (ppm)	Temps	Concentration (ppm)	Temps (s)
0.01	15 H	2	162
0.05	2 H 18 min	3	143
0.1	1 H 21 min	4	90
0.5	24 min	5	84
1	266 s	10	47

Tableau 3.1 : Temps pour atteindre le plateau du signal réflectométrique en fonction de la concentration en PAH
 (pH 9, $I = 10^{-2}$, $M_m = 70$ kDa)

Le Tableau 3.1 montre l'influence de la concentration sur le temps nécessaire à l'obtention d'un plateau d'adsorption. Ce temps varie de quelques secondes pour 10 ppm à 15 H pour 0.01 ppm. Cependant, avant de procéder à l'analyse de la cinétique d'adsorption, l'influence de la concentration sur les signaux réflectométriques va être étudiée pour des solutions de PAH plus concentrées.

VI.1.b. Concentrations supérieures à 10 ppm

Les expériences précédentes sont répétées mais avec des concentrations en polyélectrolytes supérieures à 10 ppm.

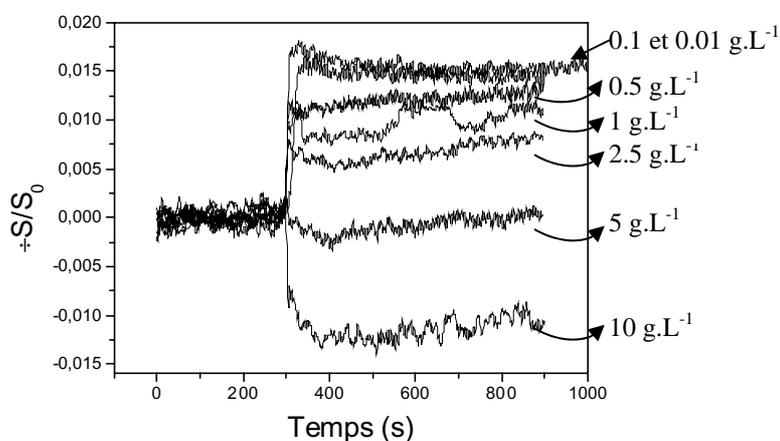


Figure 3.9 : Influence de la concentration (10 ppm à 10 g.L⁻¹) sur les signaux réflectométriques d'une monocouche de PAH (pH 9, I = 10⁻², Mm = 70 kDa)

Les résultats de la Figure 3.9 montrent que la même valeur plateau pour le signal réflectométrique est obtenue entre 10 et 100 mg.L⁻¹. Par contre, quand la concentration du polyélectrolyte continue d'augmenter, on remarque une diminution du signal. Des valeurs négatives de celui-ci sont même obtenues pour des concentrations respectives de 5 et 10 g.L⁻¹.

Afin de savoir si des diminutions de signal sont dues à une différence de quantité adsorbée ou non, il faut convertir les signaux en masse adsorbée à l'aide du modèle présenté chapitre 2 (page 59).

VI.2. Quantité adsorbée

Les différentes valeurs plateaux et les quantités adsorbées correspondantes, obtenus pour les concentrations de polyélectrolytes de 10^{-3} à 10 g.L^{-1} , sont présentées Tableau 3.2. L'incrément d'indice du PAH ne dépend que de la force ionique et du pH de la solution, il est donc constant quelle que soit la concentration du polymères.

C (kg.m^{-3})	Indice de réfraction	$\div S/S_0$ plateau	B (mg/m^2)
0.001	1.33308	0.01473	0.4649
0.01	1.33308	0.01451	0.4582
0.1	1.33311	0.01520	0.4895
0.5	1.33319	0.01249	0.4449
1	1.33331	0.01056	0.4310
2.5	1.33364	0.0075	0.4603
5	1.33421	-0.0002	0.4206
10	1.33533	-0.01137	0.4676

Tableau 3.2 : quantité adsorbée de polymère, indice de réfraction de la solution et valeur plateau du signal réflectométrique en fonction de la concentration de PAH en solution (pH 9, $I = 10^{-2}$, $M_m = 70 \text{ kDa}$)

Le Tableau 3.2 montre clairement que la concentration du polymère n'influe pas sur la quantité adsorbée finale. Comme évoqué précédemment, le palier d'adsorption ne correspond pas à un équilibre mais à un blocage d'origine électrostatique. Il est donc normal que la quantité adsorbée ne dépende pas de la concentration du polymère. De plus, les quantités déterminées se trouvent dans la gamme de celles obtenues lors de l'adsorption directe du PAH sur des colloïdes de silice (0.4 à 0.7 mg.m^{-2}) [3].

Cependant, comme constaté précédemment, les valeurs plateau de $\div S/S_0$ sont très différentes suivant la concentration de PAH injectée dans le système. L'explication de ce phénomène est la différence entre l'indice de réfraction de la solution de PAH et celui du solvant, sans PAH, à même pH et même force ionique. En effet, comme montré au chapitre 2 (page 60), une augmentation importante de l'indice de la solution de polymère par rapport au solvant engendre une diminution du signal réflectométrique. Le Tableau 3.2 met bien en évidence cette augmentation de l'indice de réfraction avec la concentration du polymère. Un signal réflectométrique nul ou négatif ne signifie pas systématiquement l'absence d'adsorption du polymère sur la surface. Il faut donc être très prudent lorsque l'on ne convertit pas le signal en quantité adsorbée.

Le temps nécessaire à l'obtention du plateau d'adsorption varie avec la concentration en polymère. Cette dernière joue donc un rôle cinétique dans l'adsorption.

VII. Cinétique d'adsorption

On distingue en général deux étapes principales et successives dans le mécanisme d'adsorption des macromolécules [18-19]:

- Ø Le transport des molécules depuis la solution vers la surface proprement dite
- Ø L'attachement des molécules à la surface

La première étape est un phénomène de diffusion-convection qui dépend des conditions hydrodynamiques expérimentales. Dans le cas de la cellule à jet utilisée (Figure 3.1), celles-ci sont parfaitement définies [20].

En effet le flux de molécules J entrant dans l'interface peut être calculé grâce à la relation suivante [4] :

$$J = k (c_b - c_s) \quad (3.1)$$

où, C_b la concentration de la solution et C_s la concentration au voisinage de la surface du wafer. K est un coefficient de transport mesurant le transport de masse de la solution vers la surface (équation (3.3)) [10, 21]

Or, il peut exister des interactions répulsives entre les molécules qui arrivent et celles recouvrant la surface, par exemple une barrière électrostatique, entraînant l'adsorption d'une seule partie de ces molécules. Pour tenir compte de ce phénomène, on définit le facteur de probabilité d'adhésion η_{ad} . De plus, si on considère les premiers instants de l'injection du polymère, on peut relier la vitesse d'adsorption initiale (dB/dt) avec le flux de diffusion-convection par la relation [22] :

$$\left. \frac{dB}{dt} \right|_0 = \eta_{ad} J \quad (3.2)$$

VII.1. Détermination de k par réflectométrie laser

Avec la réflectométrie laser à angle fixe, on suit l'adsorption des polyélectrolytes en fonction du temps. Il est donc facile de déterminer la vitesse d'adsorption initiale du PAH pour les différentes concentrations de polymère introduit. Le pH de la solution étant fixé à 9, la surface de silice est négative et notre polymère positif. Toutes les premières molécules arrivant à la surface vont s'adsorber. Une valeur de 1 pour le facteur de probabilité d'adhésion peut donc être retenue. L'analyse de la cinétique initiale d'adsorption du polymère va donc permettre d'obtenir une estimation du paramètre k (relation (3.1)) traduisant le transport diffusio-convectif du polymère jusqu'au point de stagnation. En effet, en prenant en compte

les premières secondes de l'adsorption de PAH pour des solutions diluées, la concentration de polymère non adsorbé, se situant près de la surface est considérée nulle, soit $C_s = 0$ [22]. La vitesse d'adsorption initiale du PAH a été déterminée pour des concentrations allant de 10^{-3} à 2.5 g.L^{-1} , Figure 3.10.

La Figure 3.10 montre clairement deux régimes d'adsorption : le premier, jusqu'à quelques dizaines de ppm où la vitesse est fonction de C_b (partie 1 Figure 3.9) et le second pour de grandes concentrations où la vitesse est constante et indépendante de C_b (partie 2 Figure 3.9).

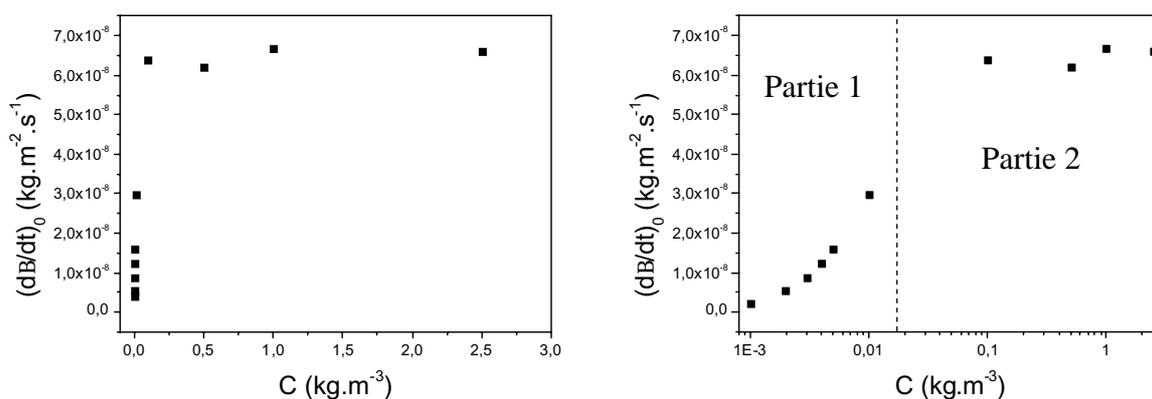


Figure 3.10 : Vitesse d'adsorption du PAH en fonction de la concentration en polymère injectée ou de son logarithme décimal. ($\text{pH } 9, I = 10^{-2}, M_m = 70 \text{ kDa}$)

La frontière entre les deux régimes d'adsorption est obtenue pour une concentration comprise entre 10^{-2} et 10^{-1} g.L^{-1} . Le changement de régime peut s'expliquer de la manière suivante. Lorsque la concentration est importante le flux de molécules vers la surface est élevé et cette dernière est rapidement recouverte d'un film de molécules chargées négativement. Lorsqu'on évalue la vitesse initiale d'adsorption par la variation de $B(t)$ initiale, on considère le signal réflectométrique sur une durée de l'ordre de deux ou trois secondes. Cette période est suffisante pour que le phénomène d'adsorption soit en réalité déjà dominé par d'autres paramètres d'interaction (stérique, électrostatique, etc). Un paramètre principal est la barrière électrostatique élevée entre la surface et les molécules arrivantes dès que la charge superficielle de la surface est du même signe que le polyélectrolyte après adsorption de quelques molécules.

On ne peut donc déterminer expérimentalement une valeur de k que pour des concentrations inférieures à 10^{-1} g.L^{-1} . La variation de la vitesse initiale en fonction de la concentration en PAH (inférieure à 10^{-1} g.L^{-1}) est présentée Figure 3.11.

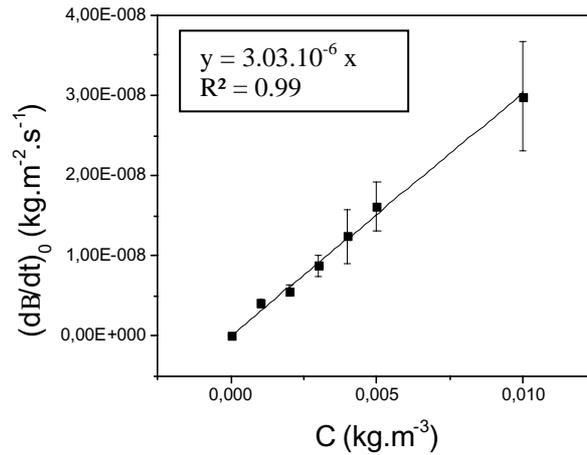


Figure 3.11 : Vitesse d'adsorption du PAH pour des concentrations en polymère injectées inférieures à 10^{-1} g.L^{-1} .
(pH 9, $I = 10^{-2}$, $Mm = 70 \text{ kDa}$)

Expérimentalement une valeur de la constante k d'environ $3.03 \times 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ est obtenue. La valeur théorique de cette constante peut aussi être déterminée par le calcul.

VII.2. Détermination de k de façon théorique

L'équation décrivant le transport diffusivo/convectif du polymère, jusqu'au point de stagnation, est présentée relation [21] :

$$k = 0.776 \tau^{1/3} R^{-1} D^{2/3} \zeta^{1/3} Re^{1/3} \quad (3.3)$$

où τ la viscosité cinématique ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), R est le rayon du canal d'arrivée (m), D le coefficient de diffusion ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), Re le nombre de Reynolds, ζ une valeur dépendante de Re qui reflète l'intensité du flux convectif près de la zone de stagnation.

La viscosité cinématique est égale au quotient de la viscosité intrinsèque par la masse volumique de la solution.

VII.2.a. Détermination de la viscosité intrinsèque

Un couple polymère-solvant peut être caractérisé par la viscosité intrinsèque $[\eta]$ ($\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$). Cette viscosité peut être obtenue à partir de :

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (3.4)$$

$$[\eta] = \frac{1}{C} \ln \frac{\eta}{\eta_0} \quad (3.5)$$

Dans ces relations η est la viscosité absolue de la solution ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$), η_0 la viscosité du solvant pur ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$) et C la concentration en soluté (kg.m^{-3}).

Pour déterminer la viscosité intrinsèque, on trace ces deux viscosités en fonction de la concentration en polymère dans la solution et on extrapole à dilution infinie. La mesure de la viscosité des solutions de PAH est réalisée avec un viscosimètre capillaire de type Ubbelohde (Schott Gerate AVS/G) où le bain est thermostaté à 20°C. Le diamètre du capillaire utilisé est 0.36 mm. La mesure est effectuée avec des solutions de 1, 2, 3, 4, 5, 10 et 100 ppm ainsi que 1, 2.5, 3.2, 5 et 10 g.L^{-1} . Une valeur de $0.1523 \pm 0.0075 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$ est obtenue pour la viscosité intrinsèque du PAH à une concentration de 10^{-2} M en NaCl et à pH 9.

VII.2.b. Détermination du rayon de giration

A partir de la viscosité intrinsèque du polymère et de sa masse moléculaire, il est possible de déterminer le rayon de giration du polymère.

En effet la viscosité intrinsèque dépend de la masse moléculaire (M) du soluté, mais aussi de sa conformation et des interactions polymère-solvant. La relation de Mark-Houwink permet de relier la viscosité à la masse moléculaire par la relation (3.6).

$$\eta \beta = K M^a \quad (3.6)$$

où K et a sont deux constantes caractéristiques pour un système donné.

Cette relation empirique a été reprise par Fox et Flory [23]. Ils ont introduit un paramètre appelé coefficient d'expansion moléculaire qui rend compte des dimensions géométriques. On peut résumer la théorie de Fox et Flory par l'expression (3.7) :

$$\Psi \beta = \lambda' \frac{R_g^3}{M} \quad (3.7)$$

avec R_g le rayon de giration (m) et λ' étant la constante de Flory (mol^{-1}). Sa valeur est indépendante de la masse moléculaire à une température donnée.

Cette relation montre que pour un polymère de masse moléculaire donnée, la variation de la viscosité intrinsèque reflète directement les changements de volume hydrodynamique (R_g^3) de la chaîne macromoléculaire. Connaissant la valeur de la constante universelle de Flory λ' , il est possible de calculer le rayon de giration du polymère à condition de connaître sa masse moléculaire. En solution diluée, ce qui est le cas ici entre 1 et 100 ppm, un polymère

flexible adopte des conformations qui le font comparer à une pelote caractérisée par le rayon de giration R_g .

Pour le calcul de R_g , un poids moléculaire $M = 107\,200 \text{ g.mol}^{-1}$ sera retenu à la place de $70\,000 \text{ g.mol}^{-1}$. En effet, la première valeur est celle obtenue lors de la caractérisation du PAH par CPG alors qu'il est vendu pour un poids moléculaire de 70 kDa.

VII.2.c. Détermination du coefficient de diffusion.

Le coefficient de diffusion (D en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) du PAH est calculé à partir de l'équation de Stokes-Einstein [24] (équation (3.8)) en faisant l'hypothèse que le polymère se comporte comme une particule sphérique de rayon R_g .

$$D = \frac{k_b T}{6 \eta R_g} \quad (3.8)$$

où k_b est la constante de Boltzmann ($1.38 \times 10^{23} \text{ J.K}^{-1}$), R_g le rayon de giration (m), η la viscosité absolue de la solution ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$) et T la température absolue (K). Les expériences sont réalisées à 20°C .

VII.2.d. Détermination du nombre de Reynolds

Le nombre de Reynolds est un nombre sans dimension liant la viscosité, la masse volumique et le diamètre de la conduite. Le nombre de Reynolds caractérise un écoulement et, en particulier la nature de son régime (laminaire, transitoire, turbulent etc. ...). Il est exprimé par la relation (3.9) :

$$Re = \frac{U R}{\nu} \quad (3.9)$$

où U est la vitesse du fluide (m.s^{-1}), R le rayon du canal (m) et ν la viscosité cinématique ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).

La densité des solutions de polymère est mesurée à l'aide d'un densimètre (Density Meter DE 40 de chez Mettler Toledo). Entre 1 et 100 ppm, elles sont toutes de l'ordre de celle de l'eau (0.9987 g.cm^{-3}). Le débit de la solution est de 1.2 ml.min^{-1} et le rayon du canal d'arrivée est de 0.6 mm.

Une valeur de 11.02 ± 0.95 est trouvée pour le nombre de Reynolds. Cela correspond à un régime transitoire où la vitesse locale de la solution est indépendante du temps.

VII.2.e. Détermination de ζ

ζ est un paramètre sans dimension qui reflète l'intensité du flux convectif près de la zone de stagnation. Il dépend donc du nombre de Reynolds et du rapport h/R où h est la distance entre le wafer et l'arrivée de la solution. A partir des calculs de Dabros et van de Ven [25], il est possible de déterminer ce paramètre. Il vaut 7 pour une valeur de h/R de 1.7.

VII.2.f. Tableau récapitulatif

Différentes valeurs de λ' ont été trouvées dans la littérature. En effet, il existe des valeurs pour une molécule non chargée, mais aussi pour des polyélectrolytes. Le tableau 3.3 ci-dessous relève les différentes valeurs de λ' trouvées. Cela nous permet donc de calculer le rayon de giration, le coefficient de diffusion et d'en déduire la valeur de k .

Numéro du cas	λ' (mol ⁻¹)	Rg (nm)	D (x10 ⁻¹¹ m ² .s ⁻¹)	k (x10 ⁻⁶ m.s ⁻¹)	Incertitude sur Rg, D et k
1	2.1x10 ²⁶	4.3	5.22	7.6	6 %
2	4.17x10 ²⁴	15.76	1.41	3.18	
3	3.69x10 ²⁴	16.41	1.36	3.09	
4	3.66x10 ²⁴	16.46	1.35	3.09	

Tableau 3.3 : différentes valeurs de λ' trouvées dans la littérature.

Cas 1 : Valeur de Outer et al [26], PSS dans différents solvants.

Cas 2 : Valeur de Fox et Flory [27]

Cas 3 : [28], différents systèmes polymère solvant dans des conditions theta.

Cas 4 : [29], utilisation de polyacrilamine hydrolysé

Les valeurs de la constante λ' dépendent des polymères utilisés, de leur charge, mais aussi de leur affinité pour le solvant dans lequel ils se trouvent. On remarque qu'à l'exception de la première valeur qui date de 1950, nous obtenons une valeur moyenne de k de l'ordre de $3.1 \times 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$.

Par réflectométrie, la valeur de k déterminée à partir des vitesses initiales d'adsorption était de $3.03 \times 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$.

Une bonne correspondance est donc observée entre ces deux valeurs de k . Il est donc possible de déterminer la valeur de k à l'aide de la réflectométrie laser à angle fixe, dans un système purement diffusif/convectif.

VIII. Conclusion

Dans cette partie, les protocoles et les conditions opératoires ont été présentés. Ils ont été suivis par une étude des paramètres physico-chimiques pouvant influencer l'adsorption de la première couche de PAH. Cette couche est très importante dans la suite du mécanisme de construction du film multicouche. Une quantité proche de zéro est déposée à pH 4, 5 et 12 alors qu'elle croît jusqu'à 0.6 mg.m^{-2} à pH 11 en passant par 0.47 mg.m^{-2} à pH 9. Lorsque la force ionique du système à pH 9 croît, une augmentation de la quantité adsorbée est constatée jusqu'à une valeur de 0.55 mg.m^{-2} pour une concentration saline de $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ en chlorure de sodium. Le changement de masse moléculaire n'influe que très faiblement sur la quantité adsorbée. Cependant, le chapitre 5 mettra en évidence son influence sur l'adsorption de PSS. Le dernier paramètre étudié était la concentration de la solution en polymère. Elle n'influe pas sur la quantité adsorbée mais sur la cinétique d'adsorption. Il faut quelques secondes à 10^{-2} g.L^{-1} contre plusieurs heures à 10^{-5} g.L^{-1} pour atteindre le plateau d'adsorption correspondant à un blocage électrostatique. Une adsorption par diffusion convection a été mise en évidence pour des concentrations inférieures à 10^{-2} g.L^{-1} . Au dessus de cette valeur, la quantité de molécules arrivant à la surface est telle que le substrat est rapidement recouvert et une barrière électrostatique se crée.

Ce chapitre aura permis de déterminer les conditions de concentration en polymères et en sel, ainsi que le pH à utiliser dans la suite de l'étude. Le pH sera choisi à 9, afin d'obtenir une charge raisonnable pour la silice et le PAH. L'étude des paramètres influençant la fabrication du film multicouche sera réalisée avec une concentration saline moyenne et avec un régime de diffusion, c'est-à-dire 10 ppm en polymère et une force ionique de 10^{-2} M en NaCl (chapitre 5 et 6). La détermination du mécanisme de construction du film multicouche, chapitre 4 et à la fin du chapitre 5, sera réalisée avec l'adsorption de solutions de polymère à 100 ppm et une force ionique de 10^{-3} M en NaCl afin de pouvoir comparer ces résultats à ceux obtenus sur colloïdes.

IX. Références Bibliographiques

- [1] **A. Laguecir, S. Stoll**, *Polymer*, 2005, **46**, 1359
- [2] **S. Ulrich, A. Laguecir, S. Stoll**, *Journal of Nanoparticle Research*, 2004, **6**, 595
- [3] **J. Dejeu, L. Buisson, M.C. Guth, C. Roidor, F. Membrey, D. Charraut, A. Foissy**, *Colloids and Surfaces A*, 2006, **288**, 26
- [4] **M.A. Cohen Stuart, C.W. Hoogendam, A. de Keizer**, *Journal of Physics : Condensed Matter*, 1997, **9**, 7767
- [5] **C. Geffroy, M.P. Labeau, K. Wong, B. Cabane, M.A. Cohen Stuart**, *Colloids and Surfaces A*, 2000, **172**, 47
- [6] **C. Geffroy, J. Persello, A. Foissy, P. Lixon, F. Tournilhac, B. Cabane**, *Colloids and Surfaces A*, 2000, **162**, 107
- [7] **J. Dejeu, A. Foissy, F. Membrey, M. Balastre, B. Bordes**, *Colloids and Surfaces A*, soumis ; titre : Laser reflectometry: examination of the influence of some assumptions and approximations to calculate the adsorption from the reflectometric signal.
- [8] **A. Foissy, J. Persello**, *A.P. Legrand (eds)*, J. Wiley & Sons, 1998
- [9] **T. Roques-Carmes, F. Membrey, A. Deratani, M. Boehmer, A. Foissy**, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, **256**, 273
- [10] **G.J. Fleer, M.A. Cohen Stuart, J.M.H.M. Scheutjens, T. Cosgrove, B. Vincent**, *Polymers at Interfaces*, *Chapman and Hall*, London, 1993
- [11] **J. Ruths, F. Essler, G. Decher, H. Riegler**, *Langmuir*, 2000, **16**, 8871
- [12] **P.G. De Gennes**, *Scaling concepts in polymer physics*, *Cornell University Press*, Ithaca, NY, 1979.
- [13] **N.G. Hoogeveen, M.A. Cohen Stuart, G.J. Fleer**, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, **182**, 133.
- [14] **U.S. Adam, I.D. Robb**, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1: Organic and Bio-Organic Chemistry*, 1983, **79**, 2745.
- [15] **J.M. Lamarche, J. Persello, A. Foissy**, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research Development*, 1983, **22**, 123.
- [16] **D.R. Bain, M.C. Cafe, I.D. Robb, P.A. Williams**, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1982, **88**, 467.
- [17] **A.W.M. de Laat, G.L.T. Van den Heuvel, M.R. Bohmer**, *Colloids and Surfaces A*, 1995, **98**, 61.
- [18] **L.K. Koopal, J. Avena**, *Colloids and Surfaces A*, 2001, **192**, 93

- [19] **S.S. Dukin, G. Kretzmar, R. Miller**, Dynamics of Adsorption at Liquid Interfaces, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1995
- [20] **V. Bouet, C. Gabrielli, G. Maurin, H. Perrot, J.P. Toque**, Brevet Français n°94 04005 (1994).
- [21] **Z. Adamczyk, B. Siwek, P. Warszynski, E. Musial**, *Journal of Colloids and Interface Science*, 2001, **242**, 14
- [22] **J.C Dijt, M.A. Cohen Stuart, J.E. Hofman, G.J. Fleer**, *Colloids and Surfaces*, 1990, 51, 141
- [23] **P.J. Flory, T.G. Fox**, *Journal of Polymer Science*, 1950, **5**, 745
- [24] **R.J. Hunter**, Introduction to modern colloid science, *Oxford Science Publication*, 1993.
- [25] **T. Dabros, T.G.M. van de Ven**, *Colloid and Polymer Science*, 1983, **261**, 694
- [26] **P. Outer, C.I. Carr, B.H. Zimm**, *Journal of Chemical Physics*, 1950, **18**, 830
- [27] **W.M. Kulicke, C. Clasen**, Viscosimetry of polymers and polyelectrolyte, *Springer laboratory*, 2004
- [28] **H. Yamakawa**, Modern theory of polymers solutions, *Harper & Row*, New York, 1971
- [29] **J-F Argillier**, *Thèse*, Université de Paris 6, 1989

Chapitre 4

Mécanisme de construction du film auto-assemblé PAH/PSS

I. Introduction

Dans ce chapitre, la formation d'un film multicouche auto-assemblé étape par étape sera étudiée par différentes méthodes analytiques [1] ou optiques [2]. Dans un premier temps, on analysera l'adsorption des deux polymères sur des particules de silice (colloïdes) avant de l'étudier sur une surface plane de silice (wafer). L'étude sur des colloïdes permettra de déterminer les quantités adsorbées, la stœchiométrie de l'interaction électrostatique et les variations de pH lors de l'injection successive des deux polyélectrolytes. Les résultats obtenus permettront de préciser le mécanisme de formation de ces films.

Ensuite, en utilisant la réflectométrie laser, l'indice et l'épaisseur du film adsorbé seront déterminés jusqu'à 20 couches grâce à la méthode des épaisseurs. A partir de ces deux grandeurs, on pourra calculer la quantité de polymère adsorbé à chaque couche et pour chaque polyélectrolyte.

Puis, on procédera à une analyse par AFM des dépôts de polymères. Cette dernière partie s'est déroulée en deux temps. D'abord la fabrication des dépôts sur wafer de silice dans la cellule réflectométrique, et ensuite une analyse par microscopie à force atomique des échantillons par L. Buisson et S. Diziain, au sein de l'institut FEMTO-ST, département P-M Duffieux. Ces analyses mettront en évidence une différence de comportements entre le polycation et le polyanion, chaque polyélectrolyte possédant un rôle spécifique dans le mécanisme de construction et de croissance du film.

Pour terminer ce chapitre, on proposera un mécanisme de construction de film multicouche à partir des deux polymères.

II. Etude sur colloïde

Cette étude donnera lieu à une analyse de l'adsorption dans des conditions plus proches de la réalité des nano-capsules (surface sphériques). Cet examen approfondi de l'adsorption des polyélectrolytes sur colloïde (quantité adsorbée, évolution du pH, potentiel zêta, bilan de charge) permettra de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu dans l'assemblage moléculaire. Ces expériences faciliteront l'accès à des données physico-chimique comme le pH de la solution après adsorption et le potentiel zêta de la surface. L'ensemble de ces données contribuera à la quantification des petits ions coadsorbés avec les polymères et à la compréhension de leur rôle dans la construction du film auto-assemblé.

II.1. Conditions opératoires

Le dépôt couche par couche de deux polyélectrolytes est réalisé sur des particules de silice à pH 9 par adsorption alternée de 3 bicouches de PAH/PSS. L'étape de rinçage par centrifugation, afin d'éliminer le polymère en excès, entraînerait une agrégation irréversible des colloïdes, elle ne sera donc pas effectuée. L'adsorption des polymères se réalisera donc sans excès de celui-ci. Cette quantité de polyélectrolyte, à introduire dans le système pour qu'il ne soit pas en excès, est déterminée à partir des isothermes d'adsorption des polymères. Au maximum, une concentration de seulement environ 10 ppm restera en solution et ne sera pas adsorbée sur les particules. Les isothermes d'adsorption sont réalisées selon les mêmes conditions opératoires qu'au chapitre 3 (page 68).

II.2. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption de la première couche de PSS a été obtenue en utilisant des particules de silice recouvertes préalablement de PAH. La quantité de polycations adsorbée lors de la première couche a été déterminée au chapitre 3 (page 70) et est égale à 0.7 mg.m^{-2} . Cette quantité par unité de surface est quelque peu au-dessous du plateau de saturation de la surface de silice. Cependant elle a été choisie d'après l'isotherme du PAH sur silice (chapitre 3, Figure 3.2) afin de réduire au minimum (10 ppm), la quantité de polymère non adsorbé. A cette concentration de PAH en solution (10 ppm) il n'y a pas de précipitation du PAH resté en solution avec la solution de PSS ajoutée. Ceci s'explique par le grand excès de PSS introduit par rapport au PAH restant.

Les isothermes d'adsorption des couches suivantes ont été réalisées avec un pH maintenu à 9. Les Figure 4.1 et Figure 4.2 présentent l'ensemble des isothermes d'adsorption de la première à la sixième couche pour respectivement les polycations et polyanions. Il est important de comprendre que chaque isotherme des Figure 4.1 et Figure 4.2, exceptée celle sur silice de la Figure 4.1, a été déterminée sur des particules déjà recouvertes de couche(s) de polymère(s).

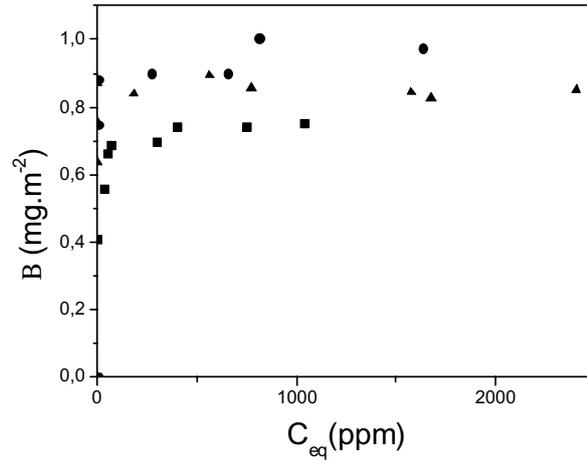


Figure 4.1 : Isotherme d'adsorption du PAH sur la silice (●), sur $SiO_2/PAH/PSS$ (▲) et sur $SiO_2/(PAH/PSS)_2$ (■)

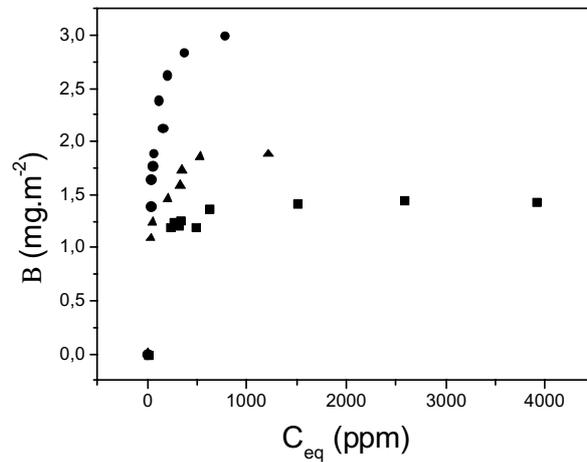


Figure 4.2 : Isotherme d'adsorption du PSS sur SiO_2/PAH (●), sur $SiO_2/PAH/PSS/PAH$ (▲) et sur $SiO_2/PAH/(PSS/PAH)_2$ (■)

Les quantités de polymère(s) successivement déposées avant les mesures d'adsorption correspondant à chaque isotherme des Figure 4.1 et Figure 4.2 sont rassemblées Tableau 4.1. Par exemple, la détermination de l'isotherme de la sixième couche, troisième de PSS, est obtenue après dépôt successif de PAH (0.7 mg.m^{-2}), PSS (1.15 mg.m^{-2}), PAH (0.8 mg.m^{-2}), PSS (1.24 mg.m^{-2}), PAH (0.88 mg.m^{-2}). Ces quantités adsorbées correspondent à une adsorption proche de l'extrémité de la montée rapide avec un minimum de polymère restant en solution (environ 10 ppm).

Les isothermes des Figure 4.1 et Figure 4.2 présentent un profil usuel avec une montée rapide suivie d'un plateau de saturation de la surface. Cette montée découle d'une très grande interaction électrostatique entre le polymère et le substrat de charge opposée. Le plateau

d'adsorption est déterminé par une barrière électrostatique créée par les molécules déjà adsorbées sur la surface.

	Couche 1	Couche 2	Couche 3	Couche 4	Couche 5	Couche 6
Polymère introduit	PAH	PSS	PAH	PSS	PAH	PSS
B (mg/m ²)	0.7	1.15	0.8	1.24	0.88	1.89
B (monomère/nm ²)	4.5	3.4	5.2	3.6	5.7	5.4
B _p (mg/m ²)	0.75	1.45	0.85	1.85	0.95	3

Tableau 4.1: Quantité de polymère ajoutée (B_0) pour la construction du film, valeurs plateau (B_p) des figures 4.1 et 4.2

Pour l'adsorption de PSS (Figure 4.2, Tableau 4.1), le plateau d'adsorption (B_p) est atteint pour des concentrations à l'équilibre de plus en plus grandes, avec l'augmentation du nombre de couches. Cela découle d'un phénomène d'adsorption complexe provenant du réarrangement des molécules dans le film. La quantité de PSS restant en solution après adsorption ne pouvant dépasser les 10 ppm, la quantité de polyanion adsorbée sur les particules sera inférieure à celle du plateau.

De plus, l'adsorption maximale des polymères augmente avec le nombre de couches. Cependant, cette augmentation est moins importante pour le PAH comparé au PSS. En effet, l'adsorption double entre la première et la troisième couche de PSS, tandis qu'elle n'augmente que de 25% pour le PAH.

Des résultats similaires sont obtenus, dans la littérature, avec d'autres couples de polymères. Le polyélectrolyte s'adsorbant le plus peut aussi bien être le polycation que le polyanion. Dans le cas de PAH-PSS, le premier s'adsorbe généralement plus que le second. En fait, à pH 5.5 [3] et 7 [4] PSS s'adsorbe moins. Cette différence avec les résultats précédents peut provenir de la grande densité de charge du PAH à pH 5 et 7. Dans une étude récente, réalisée au laboratoire, avec les polymères MADQUAT (chlorure de poly(méthacrylate de triméthyl) éthyle ammonium)- PAA (polyacrylate de sodium), la quantité adsorbée est supérieure pour le polycation totalement chargé comparé au polyacide faible PAA [5].

Cette différence de comportement des deux polyélectrolytes laisse penser que les polymères ne présentent pas le même mécanisme d'adsorption.

II.3. Variation du pH durant l'adsorption des polyélectrolytes

Le changement du pH durant l'adsorption des polymères est un phénomène intéressant qui est généralement ignoré dans de nombreuses études. La dérive du pH vers un milieu plus acide ou plus basique fournit en effet des informations très importantes sur le mécanisme d'adsorption. La Figure 4.3, présente la variation du pH après l'addition successive de chaque polymère. Les quantités de polymère introduites dans le système sont celles présentées au Tableau 4.1. La variation du pH est suivie en fonction du temps d'adsorption et du polymère adsorbé. Une courbe présente la variation de pH quand celui-ci n'est pas réajusté entre chaque adsorption et une autre quand le mélange est ramené à pH 9 après chaque addition de polymère.

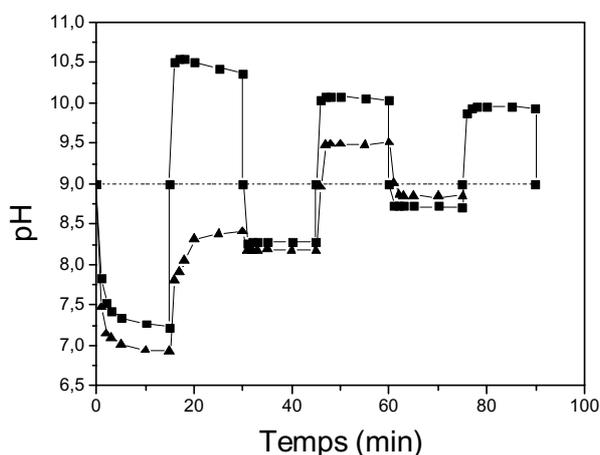
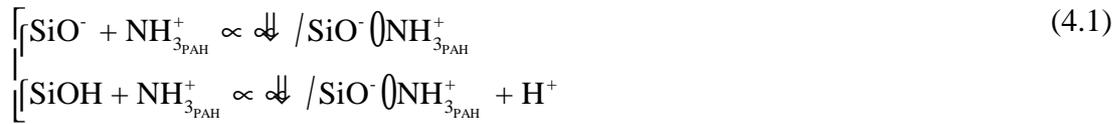


Figure 4.3 : Variation du pH en fonction du temps et du polymère ajouté à pH 9 avec ajustement () ou sans ajustement () de la solution après le mélange

En commençant avec une suspension à pH 9, l'addition d'une solution de PAH cause une diminution du pH à 7.2. Dans le cas où le réajustement de pH n'est pas effectué, l'addition de PSS augmente le pH aux alentours de 8.3. Les additions suivantes de PAH, PSS, PAH, provoquent respectivement une descente du pH à 8.1, une augmentation à 9.5 et finalement une diminution à 8.9. Quand le mélange est réajusté à pH 9 après chaque ajout de polyélectrolytes (retour à la ligne horizontale, Figure 4.3), l'évolution du pH induit par ces additions ne varie plus symétriquement. La variation de pH diminue progressivement et de façon beaucoup plus importante après l'ajout de PAH que de PSS.

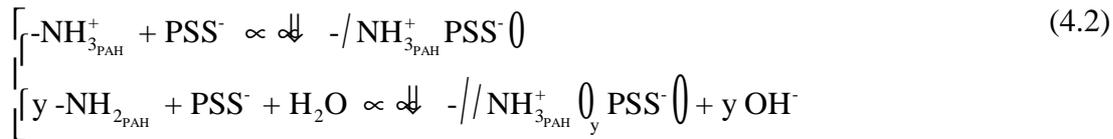
La diminution du pH initial lors de l'addition de PAH dans le sol de silice est due à la libération de protons par les groupes silanol. La raison de ce phénomène est que le polycation

neutralise les charges de surface de la silice, ce qui entraîne une augmentation d'ionisation des groupements silanol. Ce phénomène est décrit ci-dessous par les deux équilibres de liaison du PAH sur la silice, équation (4.1) :

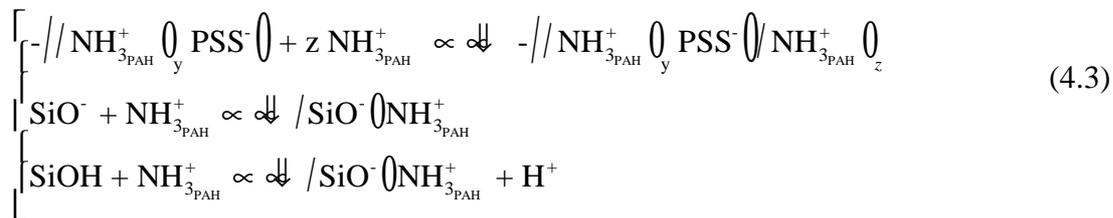


SiOH et SiO⁻ sont respectivement les groupes silanol et sa forme ionisée. NH_{3PAH}⁺ représente le groupe amine protoné du PAH. Bien entendu, il n'est pas exclu aussi que les groupes non protonés, NH₂, du PAH forment des liaisons hydrogènes avec les groupements silanol, mais cela n'est pas nécessaire pour expliquer les diminutions de pH.

L'adsorption de PSS sur PAH recouvrant la particule de silice induit une augmentation du pH de 9 à 10.4, attribuable à une augmentation de la protonation du PAH. Cette adsorption peut se traduire par l'équation (4.2), ci-dessous :



L'adsorption du PAH sur le PSS déposé précédemment cause une diminution du pH, révélant une interaction du PAH avec une partie de la silice non recouverte par la première adsorption. Dans ce cas, la protonation des groupes amine comme ci-dessus peut avoir lieu, l'effet dominant restant l'ionisation des groupements silanol présents à la surface de la silice (équation (4.3)).



Ces équations démontrent que la variation de pH est une indication forte du mécanisme d'interaction des polyélectrolytes sur la surface de silice. Par exemple, les données de la figure 4.3 révèlent que le PAH atteint encore la surface de silice à la cinquième couche car le pH diminue encore à cause de l'ionisation de la silice par les groupements NH₃⁺ du PAH (équation (4.3)).

II.4. Correction du pH

On a vu précédemment que lors de chaque adsorption d'un polyélectrolyte, le pH de la suspension change. Après chaque ajout de polymère, le pH a été réajusté à sa valeur d'origine, à savoir 9, à l'aide de solutions d'hydroxyde de sodium ou d'acide chlorhydrique 1M. Les quantités de ces solutions ajoutées dans le milieu sont présentées dans le Tableau 4.2.

	Couche 1	Couche 2	Couche 3	Couche 4	Couche 5	Couche 6
Polymère introduit	PAH	PSS	PAH	PSS	PAH	PSS
$V_{\text{NaOH}} 1\text{M}$	$2.05 \pm 0.16 \text{ mL}$		$1.20 \pm 0.16 \text{ mL}$		$1.00 \pm 0.16 \text{ mL}$	
$V_{\text{HCl}} 1\text{M}$		$1.70 \pm 0.16 \text{ mL}$		$1.60 \pm 0.16 \text{ mL}$		$2.60 \pm 0.16 \text{ mL}$
$\Delta B \text{ (mg.m}^{-2}\text{)}$	0.17	0.16	0.05	0.17	0	0.19

Tableau 4.2 : Volume de base (V_{NaOH}) ou d'acide (V_{HCl}) ajouté pour maintenir le pH constant à 9 et quantité supplémentaire de polymère adsorbée (ΔB) suite à l'ajustement du pH.

Comme exposé ci-dessus, le changement de pH révèle le mécanisme de liaison des polyélectrolytes. De manière plus quantitative, les volumes d'acide ou de base ajoutés pour maintenir le pH à 9 mesurent le changement d'ionisation des polyélectrolytes et/ou du substrat pendant l'adsorption à pH constant.

II.4.a. Première couche SiO_2/PAH

Quand le pH diminue de 9 à 7.23, lors de l'adsorption de la première couche de PAH, le relargage de protons par la surface de silice est de 2×10^{-4} mol par mol de PAH. Cette quantité de protons libérée dans la suspension est négligeable. Cependant quand le pH est ramené à 9, l'augmentation d'adsorption est de 0.17 mg.m^{-2} (0.7-0.53) et la quantité d'ions hydroxyle ajoutée pour maintenir ce pH est de 2.05×10^{-3} mol. La surface de silice disponible dans la suspension est de 1000 m^2 et la masse molaire d'un monomère de PAH est de 93.5 g. Si on calcule le rapport du nombre de moles d'ions hydroxyle à celui de la quantité de PAH adsorbée supplémentaire, quand on retourne à pH 9, on obtient une valeur de 1.1 mol d' OH^- /mol de PAH. Une partie de ces ions hydroxyle augmente donc la charge de surface de la silice et une autre déprotone le polymère. En d'autres termes, il y a un échange important de protons, et probablement un réarrangement du polymère dans la seconde partie de l'adsorption de la première couche de PAH (retour à pH 9).

L'ajustement ou non du pH après chaque adsorption peut être une cause possible des contradictions rencontrées dans la littérature. En effet beaucoup d'études ne mentionnent pas explicitement le contrôle du pH [3, 6-8].

II.4.b. Deuxième couche SiO₂-(PAH/PSS)₁

Comme exposé ci-dessus, la forme de la partie intermédiaire des isothermes (entre la montée abrupte et le plateau) peut résulter du réarrangement du film de polymère lors de l'ajustement du pH. Le phénomène est plus important pour PSS que pour PAH, comme l'atteste la plus grande quantité d'acide (1.7, 1.6, 2.6 mL après l'adsorption de PSS) que de base (2, 1.2, 1 mL après l'adsorption de PAH) ajoutée pour corriger le pH et le ramener à 9.

Dans le cas du PAH, la première valeur (2 mL) est exceptionnellement élevée à cause d'une grande augmentation de la densité de charge de surface de la silice. Après l'adsorption de la première couche de PSS, le pH est de 10.4. Un ajout d'acide (1.7×10^{-3} mol) est nécessaire pour retourner à pH 9. Cet acide augmente la densité de charge du PAH et provoque une augmentation d'adsorption du PSS. Cette dernière est de $0.16 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ (0.8×10^{-3} mol). L'augmentation de l'ionisation des groupements amine est donc le double de la quantité de charge négative (PSS) adsorbée en plus ($1.7 \times 10^{-3} / 0.8 \times 10^{-3}$). Cela est certainement dû à l'addition d'acide qui cause une réorganisation de toute la couche de polymère. Dans la première partie de l'adsorption de PSS (quand le pH augmente), le PSS forme des complexes macromoléculaires avec le PAH et la plupart des groupements sulfonate est neutralisée par ces contre-ions sodium. Au cours de l'ajustement du pH à 9, le PAH capte des protons ce qui augmente son ionisation et crée de nouvelles interactions avec les groupement sulfonate du PSS. Des ions sodium sont relargués par les molécules de PSS. L'augmentation de liaisons entre les deux polymères est d'environ 30%. Cette valeur correspond au rapport en moles de l'augmentation de l'ionisation du PAH sur la quantité totale de PSS adsorbé.

Naturellement, un changement de conformation dans la structure du film auto-assemblé prend place lors de l'ajustement du pH par la création de liaisons nouvelles entre les deux polyélectrolytes. Ce phénomène semble s'amplifier pour l'adsorption des couches suivantes de PSS. À notre avis, c'est là que se situe l'explication de la présence et de l'élargissement de la partie intermédiaire de l'isotherme avec le nombre de couches (Figure 4.2).

II.4.c. Cinquième couche SiO₂-(PAH/PSS)_{2,5}

Le Tableau 4.2 montre aussi clairement que lors du réajustement du pH la quantité de PAH qui se réadsorbe, durant cette opération, diminue. Elle passe de 0.17 mg.m⁻² à 0 mg.m⁻² après trois adsorptions de polycation. Seule l'adsorption du PAH sur la silice provoque une diminution du pH. Le fait de réajuster celui-ci provoque une augmentation des groupements silanol ionisés et de ce fait une augmentation de l'adsorption du PAH. Or, avec l'augmentation du nombre de couches, la particule est de plus en plus recouverte de polymère et le nombre de groupements silanol à déprotoner diminue. Lors du troisième dépôt du polyélectrolyte cationique, celui-ci recouvre les dernières parties de silice disponible, en ionisant encore quelques groupements silanol. Le réajustement du pH a pour effet de renforcer les liaisons surface – polymère et ne permet plus d'adsorption supplémentaire de polycations car la particule est complètement recouverte. Cinq couches de polymères successifs sont donc nécessaires pour recouvrir la surface et donc ne plus avoir d'interaction surface – polymère. D'autres auteurs ont aussi démontré qu'il fallait environ 4 à 6 couches de polymère pour ne plus observer l'effet de la surface lors de l'adsorption du couple PAH-PSS [6, 9-10] ou PDADMAC/PSS (chlorure de poly(diallyle diméthyle ammonium)) [11-13].

Par contre, l'augmentation d'adsorption du PSS est à peu près constante avec le nombre de couches quand le pH est réajusté. La quantité d'acide ajouté pour le réajustement du pH augmente significativement lors de la sixième couche. Cet acide ionise le groupement NH₂ du PAH. Cette augmentation importante laisse penser que l'adsorption du PSS ionise le PAH déposé précédemment (couche 5) mais aussi celui déposé lors des premières couches. Les protons déplaceraient les ions sodium adsorbés présents dans le film pour renforcer les interactions polymère-polymère.

L'interprétation ci-dessus corrobore d'autres études montrant que des "couches" de polyélectrolytes successives pénètrent profondément l'une dans l'autre [14-16].

Une interpénétration des couches de polyélectrolytes entre elles ne peut se faire sans une neutralisation des charges des polymères. Cette neutralisation des polyélectrolytes peut s'effectuer de façon intrinsèque ou extrinsèque, comme évoqué au chapitre 1 (page 13). Afin de déterminer si la compensation de charge est stœchiométrique ou non, on réalise un bilan de charge.

II.5. Conversion en densité de charges

Afin de réaliser le bilan de charge couche par couche lors de l'adsorption des polyélectrolytes, les différents renseignements déterminés précédemment (quantité adsorbée, volumes d'acide ou de base ajoutés) doivent être convertis en charge par unité de surface.

II.5.a. Quantité adsorbée

Les masses adsorbées, déterminées au paragraphe II.2 et répertoriées dans le Tableau 4.1, correspondent à une certaine densité de charge. La relation (4.4) prend en compte en particulier le degré de ionisation ζ du polyélectrolyte.

$$= \frac{B}{M} F \quad (4.4)$$

où est la charge par unité de surface ($C.m^{-2}$), B la quantité adsorbée ($g.m^{-2}$), M la masse moléculaire de l'unité monomère ($g.mol^{-1}$), F le Faraday ($96500 C.mol^{-1}$) et le degré d'ionisation du polymère.

Les valeurs de pour nos polyélectrolytes PAH et PSS sont respectivement, à pH 9, 0.4 et 1 comme montré chapitre 1.

II.5.b. Les volumes d'acide ou de soude ajoutés.

Les volumes ajoutés pour maintenir le pH 9, ont été récapitulés dans le tableau 4.2. Ils peuvent être convertis en charge par unité de surface, équation (4.5).

$$_{for} = \frac{V.C}{A.m} F \quad (4.5)$$

où $_{for}$ est la densité de charge ($C.m^{-2}$), V le volume d'acide ou de base ajouté (L), C la concentration de l'acide ou de la base ($mol.L^{-1}$), A la surface spécifique de la particule ($m^2.kg^{-1}$), m la masse de particules (kg) et F le Faraday ($96500 C.mol^{-1}$).

II.6. Bilan de charge dans le film polymère

La force agissant lors des adsorptions successives des polymères est essentiellement de nature électrostatique. Afin de distinguer clairement les différentes contributions ioniques dans les premières étapes de la construction du film auto-assemblé, le bilan de toutes les

charges en présence a été effectué. Les incertitudes présentées dans ce paragraphe sont évaluées à partir de la répétition des expériences.

II.6.a. La première couche de PAH

La densité de charge de la silice (ρ_{SiO_2}), du polymère adsorbé (ρ_{PAH}), des contre-ions adsorbés (ρ_{Cl^-}), et de l'augmentation d'ionisation de la silice ($\Delta \rho_{par \rho_{PAH}}$), par l'ajustement du pH, doivent être pris en compte dans le bilan de la première couche. En effet, la densité de charge effective mesurée par la mobilité électrophorétique, de l'ordre $\pm 0.3 \mu C.cm^{-2}$ (page 11), peut être négligée devant celles énoncées précédemment qui sont de l'ordre de quelques dizaines de microcoulomb par centimètre carré. La somme de toutes ces charges doit être nulle (équation (4.6)) afin d'assurer l'électroneutralité du film :

$$\rho_{Cl^-} + \rho_{SiO_2} + \rho_{PAH} + \rho_{OH^-} + \rho_{Zeta} = 0 \quad (4.6)$$

Les différentes valeurs de toutes ces densités de charges sont regroupées au sein du Tableau 4.3.

ρ_{SiO_2}	ρ_{PAH}	$\Delta \rho_{par \rho_{PAH}}$	ρ_{Cl^-}	balance
-8.8	$29. \pm 1.5$	-19.8 ± 1.5	- 0.40	0

Tableau 4.3 : Densité de charge (en $\mu C.cm^{-2}$) des différents termes de la première couche.

On remarque que la densité de charge des contre-ions chlorure apportée par le sel de fond ou par les contre-ions du polyélectrolyte est vraiment très faible pour la première couche, - 0.4 $\mu C.cm^{-2}$. Cette valeur proche de zéro, permet de considérer une co-adsorption négligeable de contre-ions chlorure dans la première couche de PAH.

II.6.b. La première couche de PSS ou la deuxième couche de polymère

Pour réaliser le bilan de charge à cette étape de la construction, il faut rajouter à la précédente l'apport de l'adsorption du PSS, de ces contre-ions et de l'ajout d'acide pour ramener le pH à 9. La nouvelle relation est donc :

$$\rho_{SiO_2} + \rho_{PAH} + \rho_{OH^-} + \rho_{PSS} + \rho_{H^+} + \rho_{Zeta} + \rho_{Na^+} = 0 \quad (4.7)$$

De nouveau, ces différentes densités de charge peuvent être calculées par les relations exposées au paragraphe II.5, afin d'en déduire la proportion de contre-ions sodium co-adsorbés. L'ensemble de ces valeurs est présenté Tableau 4.4.

SiO_4^{4-} par B_{PAH}	B_{PAH}	B_{PSS}	$+$ par B_{PSS}	Na^+	balance
-28.6 ± 1.5	29.0 ± 1.5	-53.9 ± 2	$+ 16.4 \pm 1.5$	$+ 37.0$	0

Tableau 4.4 : Densité de charge (en $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$) des différents termes de la deuxième couche

On observe une densité de charge de contre-ions sodium dans le film beaucoup plus importante que celle trouvée pour les chlorures ($+37.0 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ au lieu de $-0.40 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$). On en déduit donc qu'une très grande quantité de sodium est adsorbée en même temps que le PSS pour neutraliser en partie ces charges négatives. Ce résultat est en accord avec notre supposition du paragraphe II.4.

De plus, de la quantité d'acide ajoutée pour ramener le pH à 9, il est possible de déterminer l'augmentation de charge du PAH. Elle se calcule en faisant le rapport en moles de la quantité d'acide sur la quantité totale de PAH adsorbée. On trouve une augmentation de ionisation d'environ 23 %. Cette valeur est proche de celle trouvée sur colloïde (page 34).

II.6.c. L'ensemble du film auto-assemblé

Les paragraphes précédents présentent le calcul détaillé pour les deux premières couches de polymères adsorbés, le même calcul pouvant s'effectuer pour l'ensemble des couches. Le Tableau 4.5 reprend le bilan des deux premières couches et présente celui des deux suivantes. La valeur de $\omega_{\text{écrané par les ions}}$ obtenue dans chaque colonne provient de l'addition, de la couche étudiée et des précédentes, des densités de charges, de la silice ω_{silice} , des polymères adsorbés ω_{polymer} et de celle provenant du réajustement du pH ω_{pH} .

Le Tableau 4.5 donne les valeurs les plus faibles d'ions sodium co-adsorbés, puisque les calculs ignorent la possible co-adsorption d'ions chlorure avec le PAH. En fait, même si une partie de la charge du PAH est neutralisée par des ions chlorure, la co-adsorption d'ions sodium n'en serait que plus importante.

couche	0	1 (PAH)	2 (PSS)	3 (PAH)	4 (PSS)	5 (PAH)	6 (PSS)
ω_{silice}	-8.8						
$\omega_{\text{polymer}}^{\#}$	0	29.0 ± 1.5	- 53.9 ± 2	33.2 ± 1.5	- 58.1 ± 2	36.52 ± 1.5	- 88.25 ± 2.5
ω_{pH}	0	- 19.8 ± 1.5	16.4 ± 1.5	- 11.6 ± 1.5	15.4 ± 1.5	- 9.65 ± 1.5	25.0 ± 2
$\omega_{\text{écrané par les ions}}$	8.8	0.4	- 37.1	- 15.5	- 58.2	- 31.3	- 94.6
Contre ion couche précédente	0 %	0 % Na ⁺	0 % Cl ⁻	29 % Na ⁺ Couche 2	29 % Na ⁺ couche 2	Na ⁺ 29 % couche 2 26 % couche 4	Na ⁺ 29 % couche 2 26 % couche 4
Contre ion couche étudiée	100 % Na ⁺	1.6 % Cl ⁻	69 % Na ⁺	0 % Cl ⁻	73 % Na ⁺	0 % Cl ⁻	71.7 % Na ⁺

Tableau 4.5 : Densité de charge couche par couche (en $\mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$) pour l'ensemble du film auto-assemblé

II.6.c.i. Troisième couche

Comme évoqué précédemment, l'adsorption de la troisième couche (deuxième de PAH) cause une diminution du pH, due à une augmentation de la charge de surface de la silice ($-11.6 \mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$, calculée à partir de la quantité de HCl nécessaire pour ramener le pH à 9). Cela signifie donc que le PAH se lie encore de façon significative avec la surface de silice. Consécutivement à l'adsorption de PAH, les calculs révèlent une diminution de l'excès de charge négative totale du film de $-37.1 \mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$ à $-15.5 \mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$. Cette diminution s'explique par un déplacement des ions sodium des groupements sulfonate du PSS non liés avec la première couche de PAH par les groupements protonés (NH_3^+) de la nouvelle couche de PAH. La fraction des groupes sulfonate du PSS non liés (neutralisé par des cations sodium) diminuerait donc de 69 à 29 % après l'adsorption du PAH.

Bien que la somme de la charge de la surface avec celle des polymères soit négative après l'adsorption du PAH, le potentiel électrocinétique du film est lui, positif. La charge négative du PSS dans le film est neutralisée par les ions sodium alors que le potentiel électrocinétique résulte d'un petit excès de charge de la dernière couche de PAH adsorbée qui est compensée par la charge de la couche diffuse adjacente (inférieure à $1\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$).

II.6.c.ii. Quatrième couche

Pour l'étude de la quatrième couche de PSS, on a considéré que les 29 % d'ions sodium écrantant encore les charges de la première couche restaient emprisonnés dans le film. Les mesures pour la seconde couche de PSS (quatrième couche de polymère) sont similaires à celles trouvées lors de l'adsorption du premier dépôt de PSS. La seconde adsorption de PSS apporte environ $-58\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Tableau 4.5) et la correction du pH, une charge positive de $15.4\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. L'excès de charge total est donc de $-42.7\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, c'est-à-dire environ 73 % de la charge de la dernière couche de PSS déposée, qui est compensé par des contre-ions sodium. L'adsorption du PSS sur le PAH entraîne une augmentation de ionisation du PAH et la création de nouvelles liaisons entre le PSS et le PAH.

II.6.c.iii. Troisième bicouche

Les dépôts suivants de PAH et de PSS (troisième bicouche) ressemblent au précédent : la quantité de PAH adsorbée ne permet pas de neutraliser les charges du PSS. Des ions sodium sont donc encore piégés dans le film multicouche. A partir de la sixième couche, l'adsorption de PSS est beaucoup plus importante (Tableau 4.1) et la quantité d'acide, introduite pour ramener le pH 9, est pratiquement multipliée par 2 (Tableau 4.2). Cela indique une plus grande interaction avec la couche de PAH sous-jacente.

II.7. Conclusion

Cette étude sur colloïde a permis de mettre en évidence un comportement complètement différent lors de l'adsorption des polymères cationique et anionique. En effet, PAH s'adsorbe avec apparemment une quantité négligeable de contre-ions chlorure. A l'opposé, la charge de PSS est très largement compensée avec des contre-ions sodium. Ces compensations intrinsèques sont en accord avec d'autres travaux sur le PAH/PSS [3, 6, 8]

De plus, la quantité de PAH adsorbée à chaque dépôt augmente très faiblement comparée à celle de PSS. Cette différence est attribuée à la capacité de PSS à augmenter le degré de ionisation du PAH, comme vu au chapitre 1 (page 33). De plus, le PSS posséderait la capacité de diffuser à l'intérieur de la couche.

L'étude sur colloïde a permis de mettre en évidence le rôle spécifique de chaque polyélectrolyte dans la construction du film multicouche. Cette analyse va être complétée et confirmée par la réflectométrie laser.

III. Etude réflectométrique

Avec la réflectométrie laser à angle fixe, il est possible de réaliser un plus grand nombre de couches en un minimum de temps. En effet, les étapes d'analyse entre chaque couche ne sont plus nécessaires. Le choix de la solution à injecter dans notre cellule se fait à l'aide d'une vanne deux voies.

III.1. Conditions opératoires

Afin d'obtenir une adsorption qui fasse varier le signal réflectométrique de manière significative, nous avons modifié légèrement les conditions d'adsorption. En effet, les films multicouches ne peuvent pas se réaliser dans la cellule en injectant des solutions de polymère trop concentrées (précipitation des deux polymères dans le canal d'injection avant d'arriver dans la cellule). C'est pourquoi, une solution de polyélectrolyte à 100 ppm et une concentration saline de 10^{-3} M en NaCl a été retenue. Le pH des solutions est resté le même que précédemment, c'est-à-dire 9. Le temps d'adsorption est fixé à 5 minutes par couche, temps largement suffisant pour l'obtention d'un plateau d'adsorption.

III.2. Courbe réflectométrique

Les solutions de polyélectrolytes (100 ppm) ont été introduites alternativement et sans rinçage, après avoir réalisé une ligne de base (pH 9 et 10^{-2} M en NaCl). L'expérience a été réalisée sur deux épaisseurs de silice différentes, afin de pouvoir utiliser la méthode d'évaluation de la quantité adsorbée, mise au point par Buron et al. [17]. Un exemple de résultat de cette expérience est présenté Figure 4.4 pour un dépôt de 10 bicouches.

Sur la Figure 4.4, le sens de variation du signal réflectométrique dépend de l'épaisseur de silice choisie. En effet, pour une épaisseur de 115 nm, le signal croît avec l'adsorption, alors qu'il décroît avec celle à 298 nm, ceci en accord avec la modélisation (page 55).

Avec une épaisseur de silice de 115 nm, les marches de la Figure 4.4 montrent une augmentation rapide du signal lors de l'injection du nouveau polyélectrolyte, suivi d'un plateau, ce qui signifie que l'adsorption a atteint un état apparemment stationnaire, mais elle n'est pas à l'équilibre. La Figure 4.4 révèle aussi une différence de comportement pour les deux polymères : la hauteur de marche de PAH semble constante alors que celle de PSS augmente à chaque nouvelle injection.

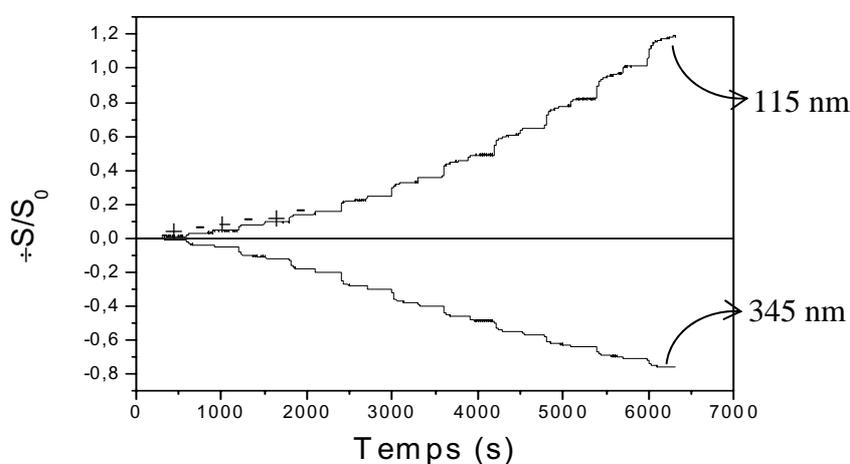


Figure 4.4 : Variation du signal réflectométrique, $\pm S/S_0$ lors de l'adsorption de 10 bicouches de PAH/PSS sur deux épaisseurs de silices (115 nm et 345 nm) ($C_p = 0.1 \text{ g.L}^{-1}$, $I = 10^{-3}$, $\text{pH} = 9$, $M_{m\text{PAH}} = 70 \text{ kDa}$, $M_{m\text{PSS}} = 70 \text{ kDa}$, silice)

En combinant les valeurs relevées à la fin de chaque plateau d'adsorption, pour un même numéro de couche et pour chaque épaisseur de silice, on détermine l'épaisseur et l'indice de réfraction de la couche de polymère adsorbée.

III.3. Variation de l'indice et de l'épaisseur de la couche de polymère adsorbée

L'indice et l'épaisseur de la couche adsorbée sont évalués par la méthode de Buron et al. [17] après chaque dépôt de polyélectrolytes. Les résultats sont présentés Figure 4.5. Les incertitudes présentées proviennent de la répétition des expériences présentées précédemment entraînant la détermination de différents couples indice/épaisseur.

L'épaisseur atteint, après 4 bicouches, une valeur proche de 60 nm. L'indice de réfraction de la couche de polymère adsorbé croît régulièrement, ce qui signifie que la couche de polymère se densifie au fur et à mesure des adsorptions successives. Il se produit donc un rejet par les polyélectrolytes adsorbés de molécules d'eau contenues initialement dans le film. A l'aide des valeurs de l'indice et de l'épaisseur, il est possible de déterminer à chaque injection la quantité de polyélectrolyte adsorbée.

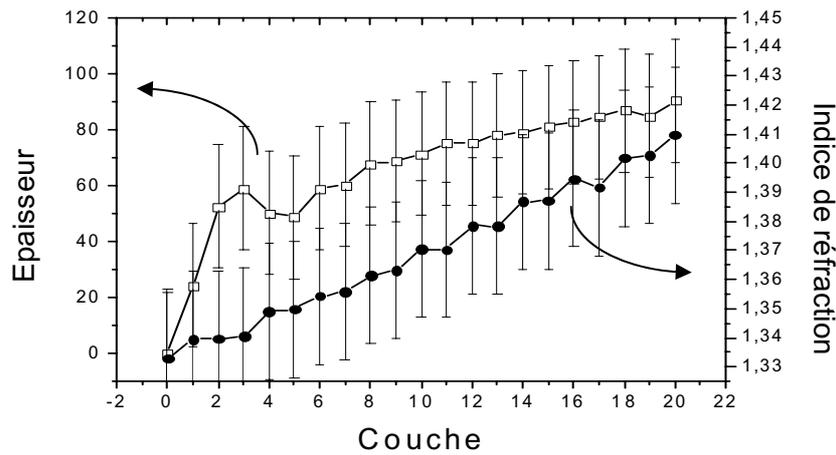


Figure 4.5: Variation de l'indice et de l'épaisseur lors de l'adsorption de dix bicouches de PAH/PSS ($C_p = 0.1 \text{ g.L}^{-1}$, $I = 10^{-3}$, $pH = 9$, $M_{mPAH} = 70 \text{ kDa}$, $M_{mPSS} = 70 \text{ kDa}$, silice)

III.4. Polymère adsorbé à chaque injection

Grâce aux résultats obtenus ci-dessus, et aux incréments d'indice de réfraction des deux polyélectrolytes calculés au chapitre 1 (page 32), la relation de De Feitjer [18] permet de déduire la quantité de polymère adsorbée lors de chaque injection. En effet, d'après cette relation (2.33), exposée au chapitre 2, l'équation ((4.8) nous donne la quantité adsorbée pour chaque couche en fonction des adsorptions précédentes.

$$B_{\text{injecté}} = \left(n - n_0 \left[\frac{\left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_{\text{PAH}}}{\left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_{\text{PSS}}} \right] \right) \frac{d}{\left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_{\text{PSS}}} \quad (4.8)$$

où $B_{\text{injecté}}$ est la quantité adsorbée recherchée (mg.m^{-2}), n l'indice de réfraction de la couche de polymère, n_0 l'indice de réfraction de la même solution injectée mais sans polymère,

$\left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_{\text{PAH}}$ et $\left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_{\text{PSS}}$ les incréments d'indice de réfraction du PAH et du PSS

respectivement ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), B_{PAH} et B_{PSS} la quantité adsorbée de PAH et de PSS respectivement ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$) et d l'épaisseur de la couche adsorbée (m).

Les résultats pour les vingt premières couches, sont présentés sur la Figure 4.6.

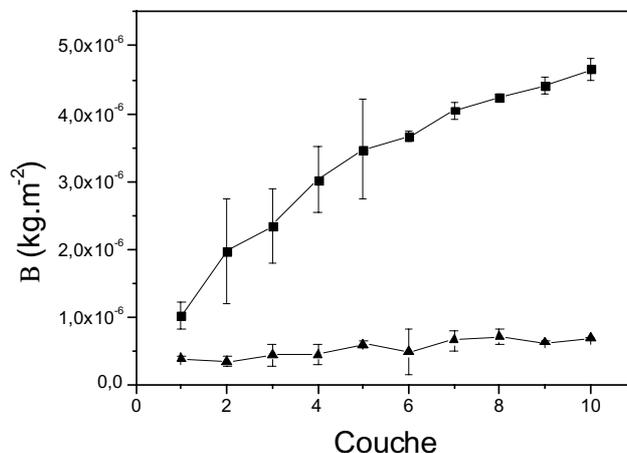


Figure 4.6 : Incréments d'adsorption de chaque polyélectrolyte, PAH et PSS, à chaque injection dans le système lors de la formation de dix bicouches de PAH/PSS ($C_p = 0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $I = 10^{-3}$, $\text{pH} = 9$, $M_{\text{mPAH}} = 70 \text{ kDa}$, $M_{\text{mPSS}} = 70 \text{ kDa}$, silice)

La quantité adsorbée, pour chaque couche et pour chaque polyélectrolyte (Figure 4.6) confirme des comportements différents déjà évoqués pour l'adsorption de PAH et PSS. L'adsorption de PAH varie peu au cours de la construction du film auto-assemblé, tandis que celle de PSS augmente significativement. En fait, l'adsorption mesurée sur le wafer ressemble à celle déterminée précédemment sur la silice colloïdale. Les valeurs sont du même ordre de grandeur et les tendances comparables.

En additionnant toutes les quantités adsorbées à chaque injection, il est possible de déterminer la quantité adsorbée totale. Elle est de l'ordre de $40 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ après dix bicouches.

Ces deux études, sur colloïde et sur wafer, ont fourni des informations quantitatives sur l'adsorption, mais aucun détail sur la morphologie de notre dépôt. C'est pourquoi il a semblé intéressant d'examiner les dépôts sur wafer à l'aide de la microscopie à force atomique (AFM).

IV. Etude AFM

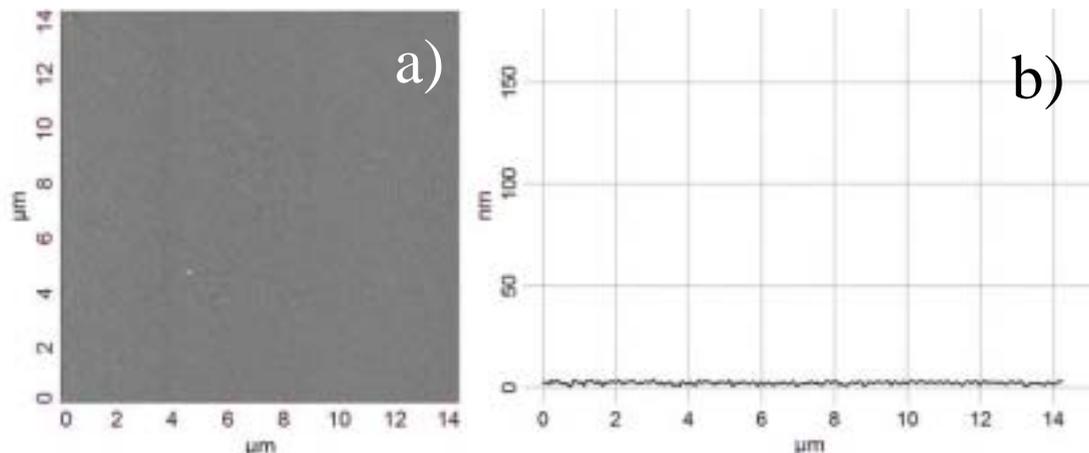
Une analyse topographique des dépôts complète l'étude de l'adsorption des deux polyélectrolytes. Cette analyse effectuée par AFM a été réalisée après chaque couche déposée. Ces images AFM ont été réalisées à l'Institut FEMTO-ST (Département d'Optique P.-M. Duffieux) par L. Buisson et S. Diziain. Ces analyses ont permis d'étudier la morphologie des films auto-assemblés.

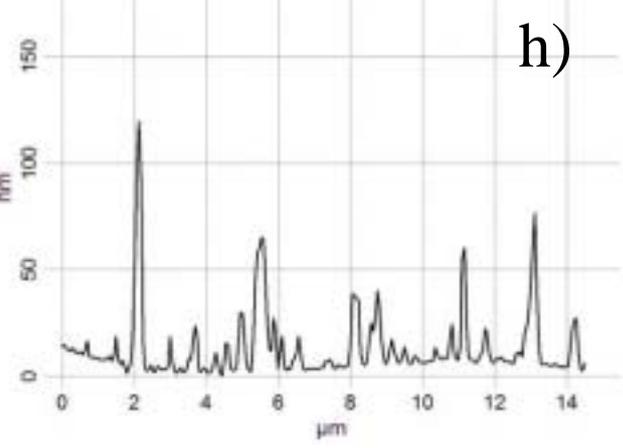
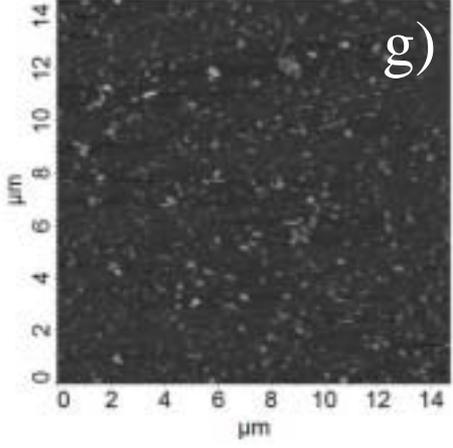
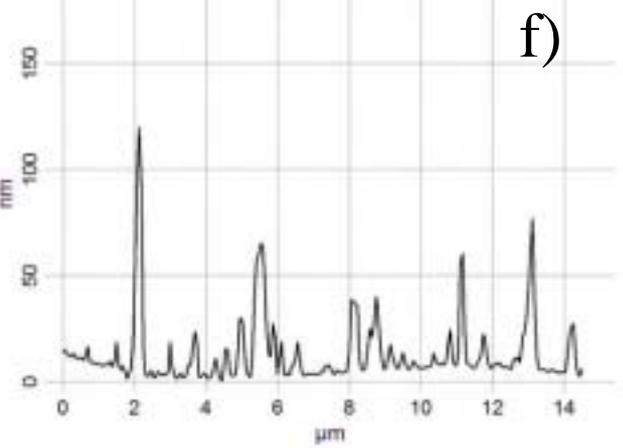
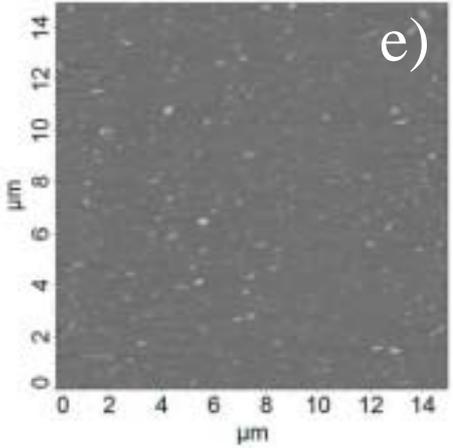
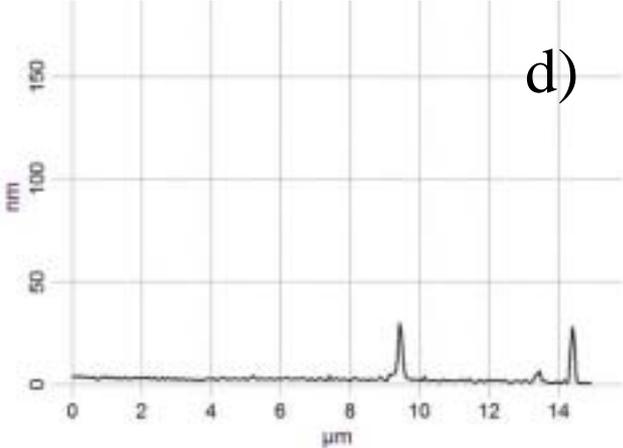
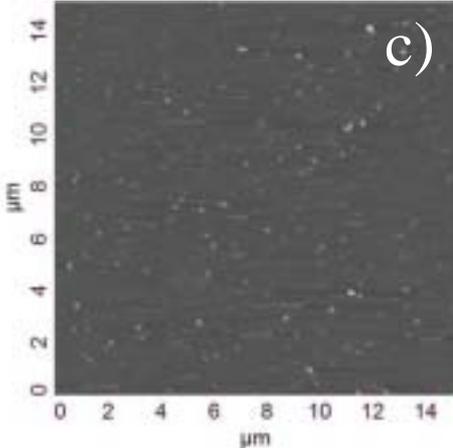
IV.1. Condition opératoire

Les analyses AFM sont réalisées à température ambiante en utilisant un microscope à force atomique SMENA (NTM-DT, Moscou) fonctionnant en mode contact. Une pointe CSC 37 AIBS (NTM DT) est utilisée. On essaye d'effectuer l'analyse AFM, à l'endroit où l'adsorption des polyélectrolytes s'est produite par diffusion-convection.

IV.2. Analyse morphologique

Deux séries d'échantillons, contenant 1 à 10 couches de polymères (soit 5 bicouches au maximum), sont soumises à l'analyse AFM. Une série est séchée sous azote à température ambiante et une autre est gardée en milieu liquide. La morphologie générale de plusieurs échantillons est présentée Figure 4.7.





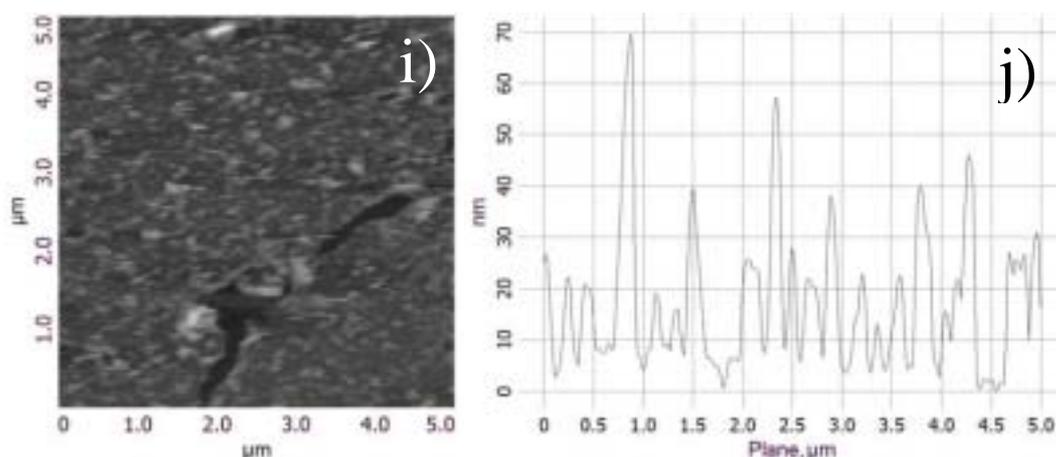


Figure 4.7: Images Topographiques en mode contact de couches PAH/PSS adsorbées sur un substrat de silice (échantillon séché) et le profil correspondant le long d'une ligne horizontale arbitraire : a) et b) : une couche ; c) et d) : deux couches ; e) et f) : sept couches ; g) et h) : huit couches ; i) et j) vingt couches. ($C_p = 0.1 \text{ g.L}^{-1}$, $I = 10^{-3}$, $\text{pH} = 9$, $M_{m\text{PAH}} = 70 \text{ kDa}$, $M_{m\text{PSS}} = 70 \text{ kDa}$, silice)

Il faut noter la différence d'échelle à la Figure 4.7, entre l'axe z du profil et la largeur de la zone examinée. A cause d'une dilatation d'un facteur 60 de l'axe z, les pics apparents de la Figure 4.7 ne sont en fait que des "bosses" ou des îlots, le rapport hauteur/largeur à mi hauteur n'étant que de l'ordre de 0.4.

Le premier dépôt de PAH sur le wafer de silice ne présente aucune rugosité significative sur notre surface. Par contre, des bosses commencent à apparaître dès que la première couche de PSS est adsorbée. On explique les bosses par la formation d'agrégats macromoléculaires entre le PAH déjà présent et le PSS s'adsorbant. Ces bosses ne proviennent pas du séchage du wafer, comme on le montrera dans le chapitre suivant. Des images similaires, pour ce couple de polymères, ont été obtenues par Mc Aloney et al. [13] et Kolasinksa et al. [19] dans des conditions différentes de dépôts (pH et force ionique). Cependant, cela n'est pas spécifique à ce couple de polymères car d'autres auteurs ont imagé des structures semblables sur des couple poly(l-lysine) et acide hyaluronique (PLL+/HA-) sur du quartz [20], poly(l-lysine)/acide poly(L-glutamique) [21].

Dans les travaux de Picart et al. [20] pour (PLL+/HA-) sur du quartz, les bosses présentes sont plus larges (quelques microns en hauteur et largeur). Cette différence peut être due au haut poids moléculaire de leur polymère ($2.5 \times 10^5 \text{ Da}$) mais aussi à la forte force ionique utilisée pour réaliser les dépôts (0.15M NaCl).

IV.3. Analyse d'image

La hauteur moyenne des agrégats et leur nombre sont déterminés en fonction du nombre de couches déposées avec un logiciel d'analyse de grain (Nova, NT-MDT). Cette analyse nécessite la définition d'un plan seuil à une distance fixée $z = z_0$ du plan de base ($z = 0$). Chaque zone au-dessus du plan seuil est interprétée comme un agrégat. Évidemment, les mesures dépendent du positionnement du plan z_0 qui a été choisi pour éviter les artefacts dûs au bruit électronique de l'AFM. En général, l'incertitude des mesures a été évaluée à environ 15 %.

IV.3.a. Hauteur moyenne des bosses

La hauteur moyenne (Figure 4.8) est la moyenne de toutes les hauteurs des agrégats présents sur l'échantillon analysé, à partir de la position z_0 .

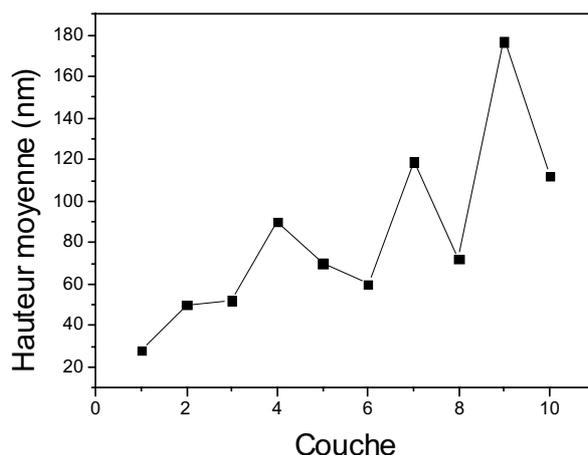


Figure 4.8 : Hauteur moyenne des îlots sur une surface de film auto-assemblé de PAH/PSS en fonction du nombre de couches déposées

($C_p = 0.1 \text{ g.L}^{-1}$, $I = 10^{-3}$, $\text{pH} = 9$, $M_{m\text{PAH}} = 70 \text{ kDa}$, $M_{m\text{PSS}} = 70 \text{ kDa}$, silice)

La Figure 4.8 montre une augmentation non monotone de la hauteur moyenne. Les hauteurs minimales aux numéros 6, 8 et 10 correspondent à une dernière couche de PSS déposée et les maxima aux numéros 7 et 9 à du PAH. Cette observation est attribuée à la combinaison de deux phénomènes : la différence de conformation dans la dernière couche entre PAH et PSS et la diffusion de PSS dans les agrégats. Puisque PAH est chargé à 40%, quelques fragments de la macromolécule sont liés avec les groupements sulfonate du PSS.

Ceux qui ne forment pas de liaisons produisent des boucles et des queues dans la solution qui causent une augmentation de l'épaisseur du film.

Au contraire, les molécules PSS, entièrement ionisées, s'adsorbent à plat sur la surface avec une conformation étendue. Au contact avec PSS, la densité de charge de PAH a augmenté, ce qui a réduit la taille des boucles et donc l'épaisseur de la couche extérieure. De plus, comme exposé plus tôt, des molécules de PSS diffusent dans les agrégats, ce qui cause la diminution des bosses avec un relargage d'eau ou de contre-ions. Des phénomènes semblables de contraction ou de gonflement, selon le dernier polymère déposé, ont été observés en chauffant des films de PSS-PAH [22]. Kolasinska et al. ont aussi montré une alternance dans la conformation et les propriétés hydrophobe-hydrophile de la couche externe du film pour PAH-PSS à l'aide de la mesure d'angle de contact à l'eau [23].

IV.3.b. Nombre de bosses par unité de surface

La densité des îlots (Figure 4.9) est le nombre de grains par unité de surface pour lequel la hauteur était au-dessus du plan seuil.

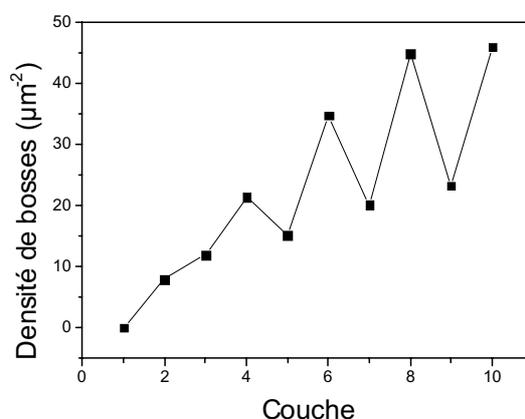


Figure 4.9 : Densité d'agrégats sur une surface de film auto-assemblé de PAH/PSS en fonction du nombre de couches déposées ($C_p = 0.1 \text{ g.L}^{-1}$, $I = 10^{-2}$, $\text{pH} = 9$, $M_m\text{PAH} = 70 \text{ kDa}$, $M_m\text{PSS} = 70 \text{ kDa}$, silice)

On remarque une augmentation non monotone de la densité des pics avec le numéro de la couche. Cependant la Figure 4.9 montre une légère diminution entre le dépôt de PSS et de PAH. En comparant les Figure 4.8 et Figure 4.9, on constate que les hauteurs maximales correspondent à une densité d'agrégat minimum.

De nouveaux îlots, Figure 4.9, n'apparaissent que lors de l'adsorption de PSS. Cela provient du fait que l'adsorption du PSS entraîne la formation d'agrégat.

A partir de la troisième couche, les molécules de PAH s'adsorbent au sommet des agrégats et directement sur la surface. Les agrégats sont encore trop éloignés les uns des autres pour que la coalescence puisse se produire. Ce phénomène n'apparaît de manière significative qu'à la cinquième couche.

IV.3.c. Grattage

La méthode de grattage, décrite par Lobo et al. [24] et d'autres auteurs [2, 13, 25], est utilisée pour retirer du polymère et ainsi mesurer l'épaisseur du film entre les agrégats. La méthode consiste à creuser une zone du film avec la pointe de l'AFM jusqu'à atteindre le substrat. Des expériences de grattage, sur un substrat de silice nu de polymère, montrent que le substrat ne subit pas d'abrasion par la pointe. Pratiquement, le secteur choisi (de $500 \times 500 \text{ nm}^2$) a été parcouru à plusieurs reprises en augmentant le seuil et la vitesse de balayage à leur valeur maximale. Après le grattage du film polymère, une plus grande zone contenant le secteur érodé a été balayée dans le mode contact, permettant la mesure de l'épaisseur du film.

La Figure 4.10 montre un exemple de secteur gratté sur un échantillon couvert de 5 couches de polyélectrolyte et du profil topographique correspondant le long de la ligne en pointillés.

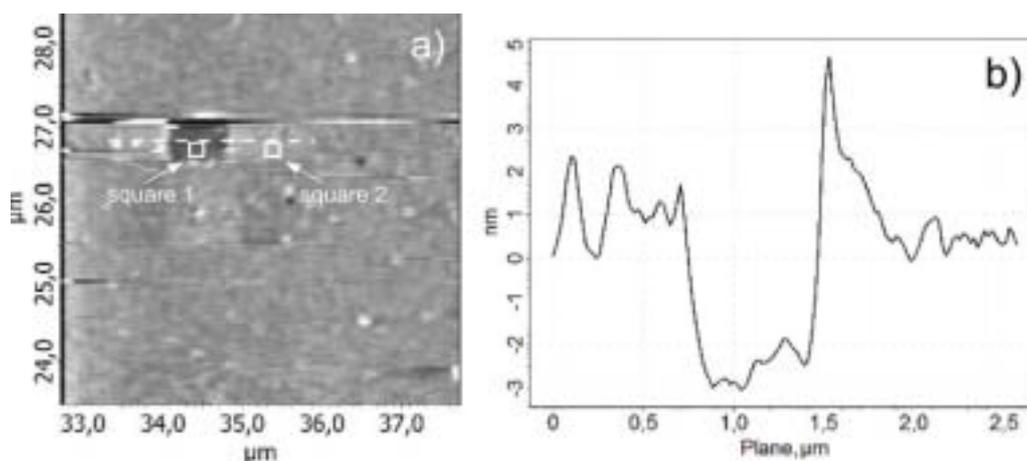


Figure 4.10 : a) Image AFM topographique en mode contact de cinq couches après grattage d'une zone de $500 \times 500 \text{ nm}^2$. b) Profil topographique le long de la ligne en pointillés

Quantitativement, l'épaisseur de film a été calculée selon une procédure tenant compte de deux secteurs pour chaque échantillon; les hauteurs moyennes relatives ont été évaluées dans le secteur gratté sur le substrat (square 1 dans la Figure 4.10) et sur le film de polymère

(square 2). L'épaisseur des couches résulte de la soustraction de ces deux valeurs. La Figure 4.11 montre toutes les mesures de l'épaisseur de film entre les agrégats, tant pour les échantillons séchés que ceux conservés en milieu liquide.

Une faible quantité de macromolécules a été adsorbée entre les îlots. L'épaisseur du film de polymère augmenterait linéairement à chaque dépôt. Il y a une rupture de pente dans la variation d'épaisseur au niveau de la cinquième ou sixième couche. Au début, l'épaisseur du film homogène croît en moyenne de 0.74 nm/couche, puis augmente à 2 nm/couche. Ce phénomène peut s'expliquer par un changement du mécanisme construction. Il correspondrait donc au nombre de couches de polymère nécessaire pour recouvrir entièrement la surface de silice. Ce résultat est en accord avec celui trouvé sur colloïde (5 couches) et ceux relevés dans la littérature [6, 9-10].

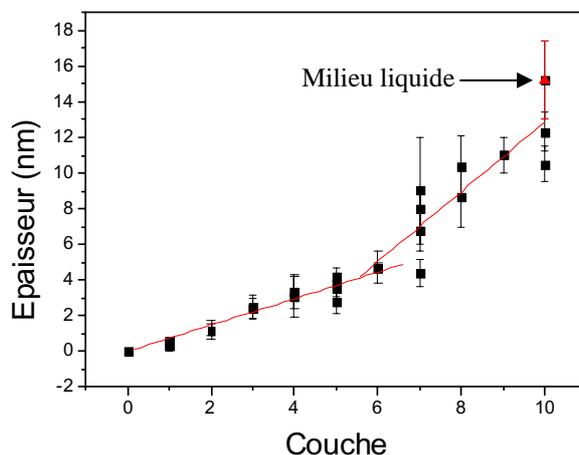


Figure 4.11 : Épaisseur moyenne de film auto-assemblé PAH/PSS entre les îlots en fonction du nombre de couches déposées. ($C_p = 0.1 \text{ g.L}^{-1}$, $I = 10^{-2}$, $\text{pH} = 9$, $M_m\text{PAH} = 70 \text{ kDa}$, $M_m\text{PSS} = 70 \text{ kDa}$, silice)

Cette étude par AFM a permis de compléter le mécanisme de construction des films multicouches. Cependant avant de présenter ce mécanisme, comparons les épaisseurs trouvées par AFM et celle déterminé par réflectométrie à l'aide de la méthode des épaisseurs.

V. Comparaison des épaisseurs déterminées par réflectométriques et AFM.

Les épaisseurs déterminées par la technique de grattage (Figure 4.11) sont bien inférieures à celle trouvée par réflectométrie (Figure 4.5). En effet pour huit couches déposées, par grattage on obtient une épaisseur de 10 nm alors que la réflectométrie donne une épaisseur de 70 nm. Cependant par grattage, on mesure la seule épaisseur du film polymère entre les agrégats de PAH/PSS. Cette épaisseur sera par la suite appelée épaisseur homogène. Le film total est donc constitué d'un film polymère homogène recouvert par les agrégats PAH/PSS formant les bosses.

Pour obtenir l'épaisseur du totale du film, il faut se reporter au profil de la couche de polymère adsorbé (Figure 4.7, image h) Sur cette figure, on constate des agrégats atteignant une hauteur de l'ordre de 70 nm, ce qui est en accord avec la réflectométrie. Lors de l'adsorption des polymères la réflectométrie donne une épaisseur correspond à l'épaisseur maximale du film qui croît très lentement. La variation du signal réflectométrique est due essentiellement à l'augmentation de la densité de pics, ce qui est cohérent avec l'augmentation régulière de l'indice de réfraction mesuré (Figure 4.5). En fait, il s'agit d'un indice moyen du film prenant en compte les polymères adsorbés et la solution contenus dans cette couche.

A la 20^{ème} couche, il y a une différence entre les épaisseurs obtenues par la réflectométrie et par profil AFM, respectivement 95 nm contre 70 nm. Cette différence s'explique par la présence de la couche homogène d'une certaine épaisseur qui n'est pas détecté par l'AFM. En effet, le zéro dans le profil de la couche (Figure 4.7, image j) correspond juste au début des agrégats et non au wafer de silice. Par extrapolation de la Figure 4.11, on peut évaluer l'épaisseur du film homogène à 30 nm, en considérant une variation linéaire de celle-ci. Cela donnerait une épaisseur totale de film de l'ordre de 100 nm, ce qui est en accord avec celle déterminée par réflectométrie.

Avec toutes les informations obtenues au cours des ces différentes études, nous sommes désormais en mesure de proposer un mécanisme d'adsorption des deux polyélectrolytes sur une surface de silice.

VI. Mécanisme

Dans cette étude, les mesures d'adsorption et les images AFM montrent que le film multicouche auto-assemblé ne se construit pas comme une superposition progressive de couches de polymères semblable à un "mille feuilles". En effet, nous sommes plutôt en présence d'un film avec interpénétration des polymères. C'est ce qui va être présenté au travers du mécanisme d'adsorption proposé ci-après.

VI.1. Première couche

L'adsorption de la première couche de PAH, peut se modéliser par la Figure 4.12.

Cette Figure 4.12 visualise l'adsorption de PAH sur la silice. Les interactions électrostatiques entre les chaînes empêchent l'adsorption de nouvelles molécules. Cette adsorption provoque un relargage de protons par la silice qui augmente son ionisation. Le réajustement du pH, par des ions hydroxyle, permet d'adsorber davantage de polyélectrolyte en créant de nouvelles charges négatives sur la surface de silice et en déprotonant le polymère. Le bilan de charge a montré que la co-adsorption de contre-ions chlorure ou sodium était négligeable. La compensation des charges entre la surface et le polymère est donc intrinsèque.

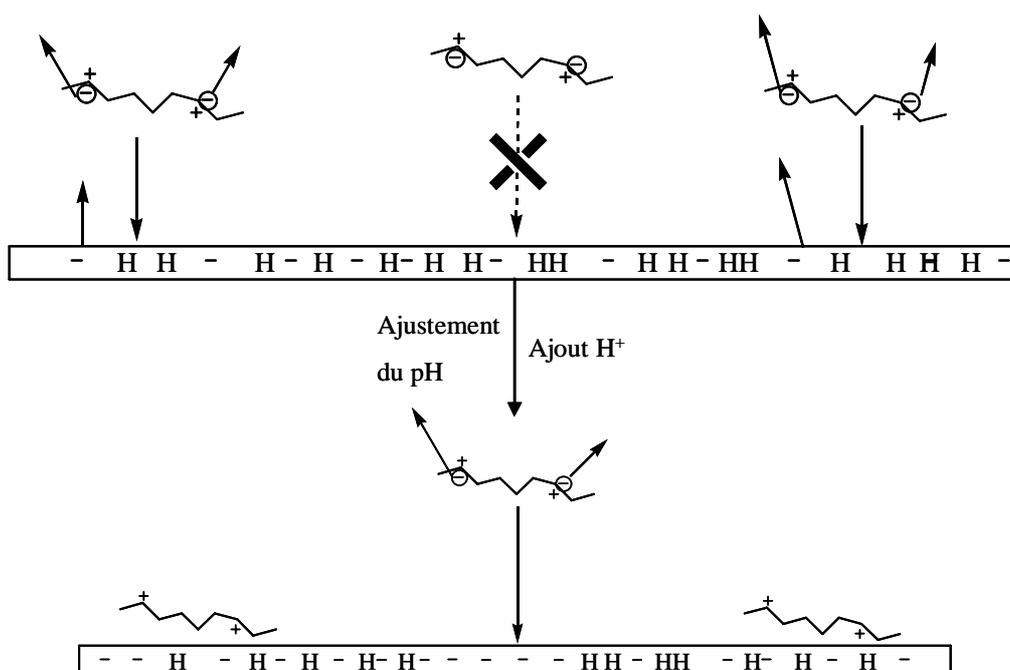


Figure 4.12 : Adsorption du PAH sur une surface de silice

Après cette première étape, une partie de la silice n'est pas recouverte entièrement de polycations à cause des répulsions électrostatiques entre les chaînes des polyions déjà adsorbées. Ce sont ces interactions qui limitent l'adsorption du polyélectrolyte.

L'ensemble de ces propositions a été confirmé par Laguecir et al. [26-27] et Messina et al. [28-29] par simulation de Monte Carlo. Les premiers montrent que l'adsorption d'un polyélectrolyte sur une surface est gouvernée par une compétition entre deux effets : les interactions attractives entre les monomères et la particule, augmentant le degré d'ionisation de la chaîne et de la surface, et les répulsions électrostatiques intra- et inter-chaîne [26-27]. Messina et al. [28-29] montrent une couverture incomplète d'une sphère ou d'une surface plane lors de l'adsorption d'un polyélectrolyte. Cependant cette couverture augmente avec le nombre de monomères par chaîne ou avec une augmentation de l'attraction spécifique de van der Waals.

Après avoir clarifié l'adsorption de la première couche de PAH, passons à celle de PSS sur cette couche.

VI.2. Deuxième couche

Dans cette seconde étape, le PSS déposé prend place exclusivement sur les molécules de PAH préalablement adsorbées par interaction électrostatique, selon le mécanisme proposé Figure 4.13.

Une étude, par réflectométrie laser, non présentée ici, a montré que le PSS ne pouvait pas s'adsorber sur la silice. Les interactions entre le PSS et le PAH forment des complexes de polymères sur la surface, certainement des agrégats, d'une largeur de 200 nm, ce qui ressemble au coacervat en solution [30]. Ces agrégats sont stabilisés par la co-adsorption des ions sodium afin de neutraliser une partie des charges du PSS. Cette étape s'accompagne d'une augmentation du pH.

La formation d'agrégat a aussi été trouvée par d'autres auteurs de manière expérimentales [20] mais aussi de manière théorique par des simulation de Monte Carlo d'adsorption de polymères sur des surfaces planes ou sphériques [28-29]. La formation et la hauteur de ces petits îlots dépendent de la force des interactions spécifiques de van der Waals [28].

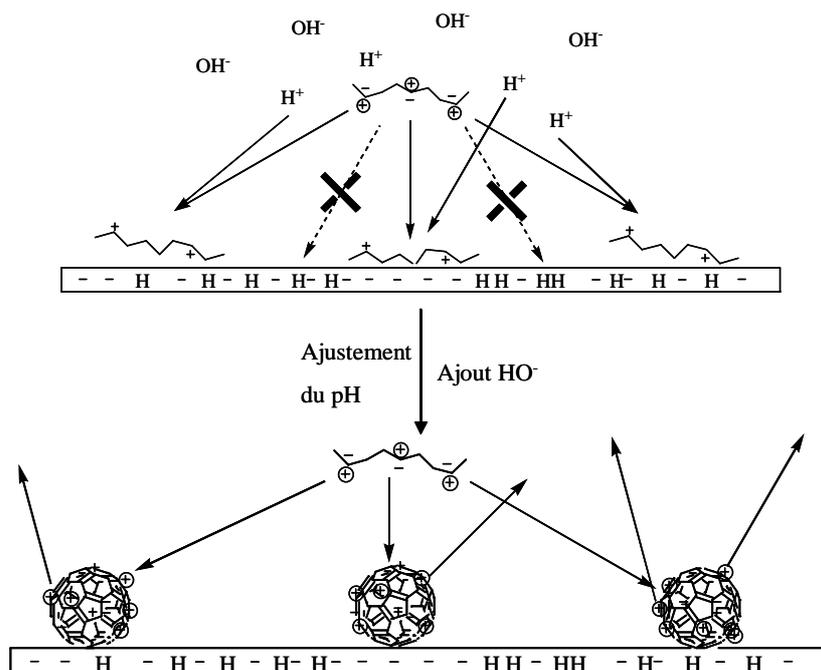


Figure 4.13 : Adsorption du PSS sur une surface de silice précouverte de PAH

L'acide ajouté pour maintenir le pH à 9, provoque une ionisation du PAH et une augmentation d'adsorption du PSS. Ce réajustement provoque une réorganisation de la couche, par la création de nouvelles liaisons PAH-PSS (30%) et le relargage d'ions sodium.

A cette étape, nous sommes donc en présence d'agrégats de polymères disposés en îlots sur la surface de silice avant l'adsorption de la couche suivante.

VI.3. Troisième couche

Quand le PAH est à nouveau introduit pour la deuxième fois, les molécules peuvent s'adsorber (Figure 4.14) sur la surface de silice et sur les agrégats de PAH-PSS largement stabilisés par la présence d'ions sodium.

Dans les expériences, trois résultats confirment les possibilités d'adsorption du PAH sur cette surface recouverte partiellement d'agrégats. Premièrement, la diminution du pH confirme l'adsorption de molécule de PAH sur la surface de silice non recouverte. Cette adsorption est confirmée par la présence d'un film fin (2 nm) de polymère entre les pics (technique de grattage). Deuxièmement, le PAH se dépose aussi au sommet des agrégats formés précédemment car une diminution du nombre de contre-ions sodium co-adsorbés a été mis en évidence par le bilan de charge sur colloïdes. Ce relargage est la conséquence de la

formation de liaisons entre le PSS et le PAH nouvellement introduit. Simultanément, les fractions de PAH non liées au PSS forment des boucles et des queues dans la solution.

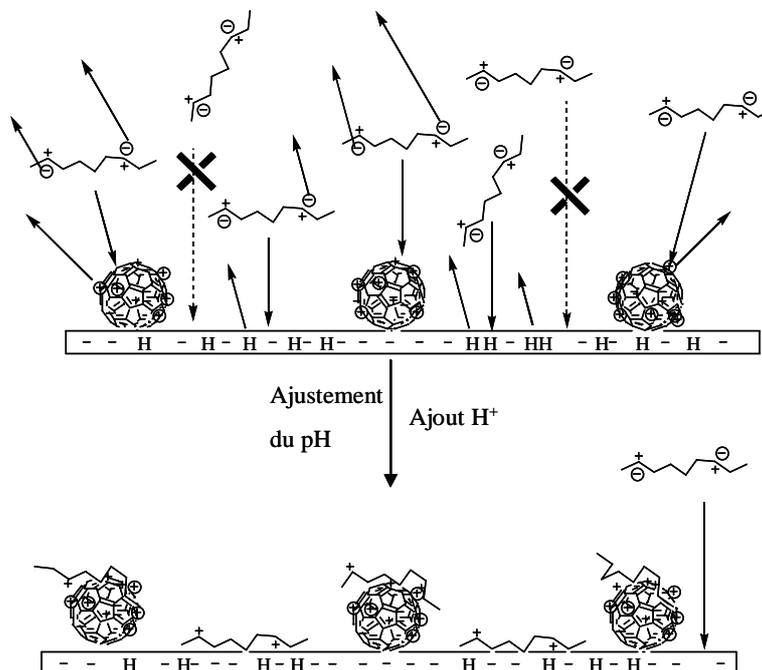


Figure 4.14 : Adsorption du PAH sur une surface de silice recouverte partiellement d'agrégats de PAH-PSS

Le réajustement implique les mêmes conséquences que lors de la première couche : déprotonation du PAH et ionisation de la silice. Cependant l'augmentation de PAH adsorbée est beaucoup plus faible, ce qui signifie que la place disponible sur la silice est moins importante que pour la première adsorption.

Après l'adsorption de la troisième couche, le PAH recouvre donc les agrégats et une nouvelle fraction de silice qui sont recouverts de PAH

VI.4. Quatrième couche et plus

La deuxième injection de polymère anionique permet aux molécules du PSS de s'adsorber sur les agrégats déjà formés et de former de nouveaux complexes de PAH-PSS entre les agrégats. Ce résultat est corroboré par les images AFM et leurs analyses qui montrent une augmentation de la densité de bosses.

Le même mécanisme est impliqué dans la construction de la troisième bicouche, comprenant un attachement des molécules de PAH sur la surface de silice (diminution du pH) et avec PSS couvrant les agrégats (relargage de sodium). L'injection de PSS conduit encore à la formation de nouveaux complexes avec les molécules de PAH.

Après la troisième bicouche, le PAH ne se dépose plus sur la silice (changement de pente Figure 4.11) mais uniquement sur les agrégats.

On peut donc affirmer que dans la construction de films auto-assemblés se déroule selon un mécanisme complexe dans lequel chaque polymère a un rôle différent dépendant essentiellement de leur densité de charge et de celle du substrat. Schématiquement, dans le cas présent, PAH, avec une faible densité de charge comparée à celle du substrat, était responsable de l'augmentation bi-dimensionnelle du recouvrement de la surface, en raison de son adsorption tant sur les complexes de polymère que sur la surface non couverte. Au contraire, l'ionisation totale du PSS entraîne la contraction et la densification de la couche, augmentant ainsi le nombre de bosses et la quantité adsorbée. Ces deux phénomènes s'expliquent par la formation de complexes hydrophobes et par la diffusion du PSS dans les agrégats.

Picart et al. [20] ont étudié la paire de polymères poly-(L-lisine)/acide hyaluronique (PLL^+/HA^-) déposée sur quartz. En utilisant la spectroscopie par guide d'ondes et la microbalance à quartz, ils ont constaté que le PLL positif s'adsorbe sur la surface entière de silice, tandis que le dépôt suivant de HA entraînait la formation de complexes PLL/HA. Ils ont aussi observé la coalescence d'îlots et l'augmentation de la couverture de la surface pendant les dépôts successifs et alternés des deux polymères. Dans leurs travaux, les îlots, dans les premières bicouches, étaient plus grands (quelques micromètres de largeur et de hauteur) que ceux que l'on a observé (200 nm). Cette différence peut s'expliquer par des polymères de haute masse moléculaire (environ 2.5×10^5 Da) et par l'utilisation de fortes concentrations salines (0.15M NaCl). Ces paramètres sont connus pour augmenter significativement l'adsorption de polyélectrolytes. Les auteurs ont continué le dépôt jusqu'à 13 bicouches et ont trouvé un nouveau régime de croissance après le dépôt de huit couches de PLL/HA. À cette étape, la surface a été complètement couverte et présente un film continu, homogène. Très proche de nos observations, Picart et al. [20] n'ont pas mesuré d'augmentation significative de la hauteur moyenne des agrégats, ce qui suggérerait que l'augmentation de la densité provienne plus probablement de la coalescence de complexes PAH/PSS agrégés. Cependant, aucune homogénéité du film n'est observée après le dépôt de 20 couches de PAH et PSS, contrairement à Picart et al.

VII. Conclusion

Dans ce chapitre, le mécanisme de construction d'un film auto-assemblé sur une surface de silice a été étudié. Trois méthodes d'analyses complémentaires ont été utilisées.

Un travail sur colloïde, a permis de mettre en évidence d'importantes variations de pH durant l'adsorption des polyélectrolytes. On a aussi montré que de nombreux ions sont présents au cours de l'assemblage des polyélectrolytes et que la compensation est donc plutôt de type extrinsèque.

Deux études de l'adsorption couche par couche des polymères ont été réalisées : une par réflectométrie laser (quantité adsorbée) et une par microscopie à force atomique (morphologie, épaisseur de film).

Ces différentes méthodes utilisées ont permis de mieux comprendre les premières étapes de formation du film multicouche et de mettre en évidence le comportement différent des deux polymères. La quantité adsorbée par couche augmente constamment pour PSS avec le nombre de couches déposées tandis que celle de PAH reste pratiquement constante. Le PAH s'adsorbe sur les agrégats ou la surface de silice tandis que PSS diffuse dans le film existant. Une grande quantité de charges du PSS reste écrantée par des contre-ions sodium alors que PAH s'adsorbe sans ses petits ions. Ces résultats seront complétés et confirmés par la spectroscopie à décharge lumineuse (GD-EOS), au chapitre suivant. Le PAH augmente l'épaisseur et la couverture du film tandis que PSS le densifie par la formation d'agrégats. Ceux-ci, adsorbés à la surface, sont semblables aux coacervats formés en solution lors de la mise en contact des deux polyélectrolytes.

Ces différences de comportement des deux polyélectrolytes complètent des études d'autres auteurs qui montrent que la surface du film est hydrophobe avec PAH et hydrophile avec PSS [23] ou que le film se contracte plus (PAH) ou moins (PSS) sous l'effet de la chaleur [22].

Après avoir étudié l'adsorption des premières bicouches PAH/PSS dans des conditions bien déterminées, la formation de ce même film, va être analysée avec un nombre de couches plus important (jusqu'à 320). Auparavant, les paramètres physico-chimiques influençant la formation des films auto-assemblés vont être étudiés par réflectométrie laser.

VIII. Référence Bibliographique

- [1] J. Dejeu, L. Buisson, M.C. Guth, C. Roidor, F. Membrey, D. Charraut, A. Foissy, *Colloids and Surfaces A*, 2006, **288**, 26
- [2] S. Diziain, J. Dejeu, L. Buisson, D. Charraut, F. Membrey, A. Foissy, *Thin Solid Film*, accepté ; titre : Investigations in the initial build-up stages of polyelectrolyte multilayers by laser reflectometry and atomic force microscopy
- [3] H. Riegler, F. Essler, *Langmuir*, 2002, **18**, 6694
- [4] R.N. Smith, M. McCormick, C.J. Barrett, L. Reven, H.W. Spiess, *Macromolecules*, 2004, **37**, 4830
- [5] C.C. Buron, *Thèse*, Université de Franche Comte, Besancon, 2004
- [6] T. Radeva, V. Milkova, I. Petkanchin, *Colloids and Surfaces A*, 2004, **240**, 27
- [7] J.M.C. Lourenço, P.A. Ribeiro, A.M. Botelho do Rego, F.M.B. Fernandes, A.M.C. Moutinho, M. Raposo, *Langmuir*, 2004, **20**, 8103
- [8] F. Caruso, H. Lichtenfeld, E. Donath, H. Möhwald, *Macromolecules*, 1999, **32**, 32
- [9] V. Bosio, F. Dubreuil, G. Bogdanovic, A. Fery, *Colloids and Surfaces A*, 2004, **243**, 147
- [10] G. Ladam, P. Schaaf, J.C Voegel, P. Schaaf, G. Decher, F. Cuisinier, *Langmuir*, 2000, **16**, 1249
- [11] T. Radeva, V. Milkova, I. Petkanchin, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, **266**, 141
- [12] J.B. Schlenoff, S.T. Dubas, *Macromolecules*, 2001, **34**, 592
- [13] R. A. McAloney, M. Sinyor, V. Dudnik, M.C Goh, *Langmuir*, 2001, **17**, 6655
- [14] P. Lavalle, C. Picart, J. Mutterer, C. Gergely, H. Reiss, J.-C. Voegel, B. Senger, P. Schaaf, *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108**, 635
- [15] C. Picart, J. Mutterer, L. Rchert, Y. Luo, G.D. Prestwich, P. Schaaf, J.C. Voegel, P. Lavalle, *Proceedings-National Academy of Sciences Usa*, 2002, **99**, 12531
- [16] P. Lavalle, V. Vivet, N. Jessel, G. Decher, J.-C. Voegel, P.J. Mesini, P. Schaaf, *Macromolecules*, 2004, **37**, 1159
- [17] C.C. Buron, F. Membrey, C. Filiâtre A. Foissy, *Colloids and Surface A*, 2006, **289**, 163
- [18] J.A. De Feijter, J. Benjamins, F.A.Veer, *Biopolymers*, **1978**, **17**, 1759
- [19] M. Kolasinska, R. Krastev , P. Warszynski, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, **305**, 46

- [20] **C. Picart, Ph. Lavalle, P. Hubert, F.J.C. Cuisinier, G. Decher, P. Schaaf, J.-C. Voegel**, *Langmuir*, 2001, **17**, 7414
- [21] **L. Richert, Y. Arntz, P. Schaff, J.-C. Voegel, C. Picart**, *Surface Science*, 2004, **570**, 13
- [22] **S. Leporatti, C. Gao, A. Voigt, E. Donath, H. Mohwald**, *European Physical Journal E: Soft Matter*, 2001, **5**, 13.
- [23] **M. Kolasinska, P. Warszynski**, *Applied Surface Science*, 2005, **252**,759.
- [24] **R. F. M. Lobo, M. A. Pereira-da Silva, M. Raposo, R. M. Faria, O. N. O. Jr, M. A. Pereira-da Silva, R. M. Faria**, *Nanotechnology*, 1999, **10**, 389.
- [25] **C. Porcel, P. Lavalle, V. Ball, G. Decher, B. Senger, J.-C. Voegel, P. Schaaf**, *Langmuir*, 2006, **22**, 4376
- [26] **A. Laguecir, S. Stoll**, *Polymer*, 2005, **46**, 1359
- [27] **S. Ulrich, A. Laguecir, S. Stoll**, *Journal of Nanoparticle Research*, 2004, **6**, 595
- [28] **R. Messina**, *Macromolecules*, 2004, **37**, 621
- [29] **R Messina, C. Holm, K. Kremer**, *Langmuir*, 2003, **19**, 4473
- [30] **T. Farhat, J.B. Schlenhoff**, *Langmuir*, 2001, **17**, 1184

Chapitre 5

Approches expérimentales des paramètres intervenant sur la croissance des films multicouches

I. Introduction

Au cours de ce chapitre, les paramètres pouvant influencer l'adsorption des polyélectrolytes et la croissance du film auto-assemblé vont être étudiés. Dans un premier temps, l'effet d'une phase de rinçage entre chaque adsorption de polyélectrolyte sera analysé. A la suite de ces expériences, un protocole expérimental sera défini pour étudier les paramètres physico-chimiques de construction des films :

- Ø La concentration du polymère dans les solutions
- Ø La masse molaire des polymères
- Ø La force ionique des solutions
- Ø Le pH
- Ø La modification de surface du substrat par l'adsorption de poly(éthylène imine)

Nous montrerons comment les résultats de ces analyses confortent le modèle d'interaction et de croissance présenté dans le chapitre 4.

Dans ce chapitre, nous étudierons aussi la construction de films de grande épaisseur (jusqu'à 160 bicouches). Nous verrons que, dans ce cas, la méthode dite « des épaisseurs », pour calculer la quantité adsorbée, atteint sa limite et nous proposerons une autre approche que nous appelons méthode "des extrema".

Deux nouvelles techniques seront mises en œuvre pour caractériser les films de grande épaisseur : la technique de microscopie par faisceau d'ions focalisés (FIB) et la spectrométrie à décharge lumineuse (GD-OES).

II. Influence du rinçage

Dans ce paragraphe, nous examinerons l'influence d'un rinçage intermédiaire entre deux dépôts successifs de polymères. En effet, on peut s'interroger sur la possibilité de former des complexes insolubles lorsqu'une nouvelle solution de polymère déplace la solution de polymère précédente. Les polymères, portant alors des charges opposées, sont susceptibles de former des agrégats insolubles qui pourraient s'adsorber sur le film et modifier les conditions de croissance.

Certains auteurs se sont aussi interrogés sur l'influence de la présence éventuelle de polymères faiblement liés à l'extérieur du film sur la croissance. Une étape intermédiaire de rinçage permet a priori d'éviter ces problèmes [1-3], mais elle crée des difficultés opératoires

lorsqu'il s'agit d'encapsuler des particules en milieu colloïdal puisqu'elle nécessite des étapes supplémentaires de centrifugation. Cette dernière peut impliquer, dans certains cas, une agrégation irréversible des particules.

Les analyses de l'influence du rinçage sur la croissance des films ont été réalisées par réflectométrie et par microscopie AFM.

II.1. Analyse réflectométrique

La Figure 5.1 présente des expériences comparées de construction d'un film de 5 bicouches avec et sans rinçage. La solution de rinçage est au même pH et à la même concentration saline que les solutions de polymère.

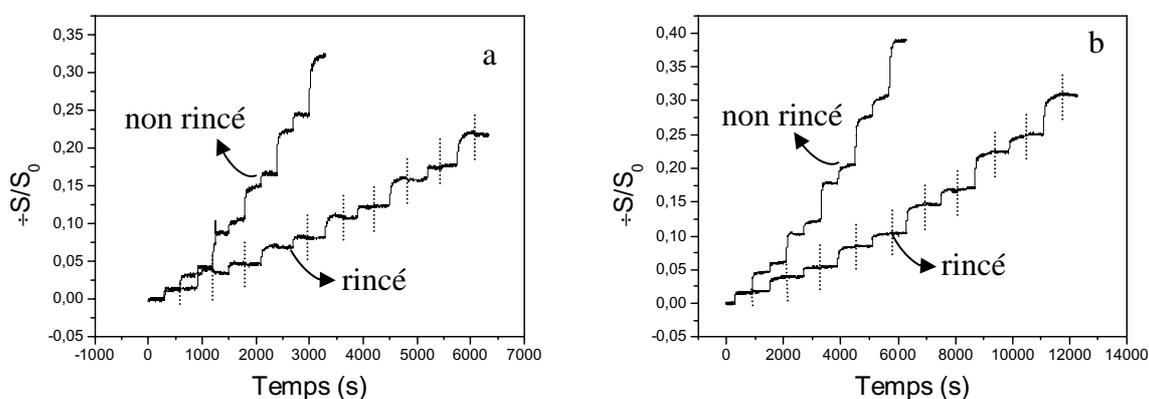


Figure 5.1 : Variation du signal réflectométrique en fonction du temps pour un film rincé et non rincé pour deux conditions expérimentales différentes :

a) $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$, $C_p = 0.1 \text{ g.L}^{-1}$, $t = 5 \text{ min}$, b) $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ M}$, $C_p = 0.01 \text{ g.L}^{-1}$, $t = 10 \text{ min}$.

Les pointillés verticaux indiquent le début de chaque phase de rinçage après adsorption.

($\text{pH } 9$, $M_{\text{PAH}} = 70 \text{ kDa}$, $M_{\text{PSS}} = 70 \text{ kDa}$)

Après chaque adsorption, le signal réflectométrique ne paraît pas affecté par le rinçage. Cependant la croissance du film est finalement très différente, si l'on en juge par le profil complet des courbes. Cette absence d'évolution des signaux pendant l'étape de rinçage a déjà été observée par Hoogeveen et al. [4]. Par contre, le film construit avec des étapes intermédiaires de rinçage présentait des signaux réflectométriques supérieurs, alors que les signaux du film sans rinçage étaient compliqués par la présence d'overshoot, ce qui rend l'exploitation très difficile.

Nous avons analysé les réponses réflectométriques en utilisant la méthode des épaisseurs [5]. La Figure 5.2 donne le résultat pour l'indice de réfraction, l'épaisseur et la

quantité adsorbée (rappelons que cette dernière est calculée à partir des deux premières grandeurs).

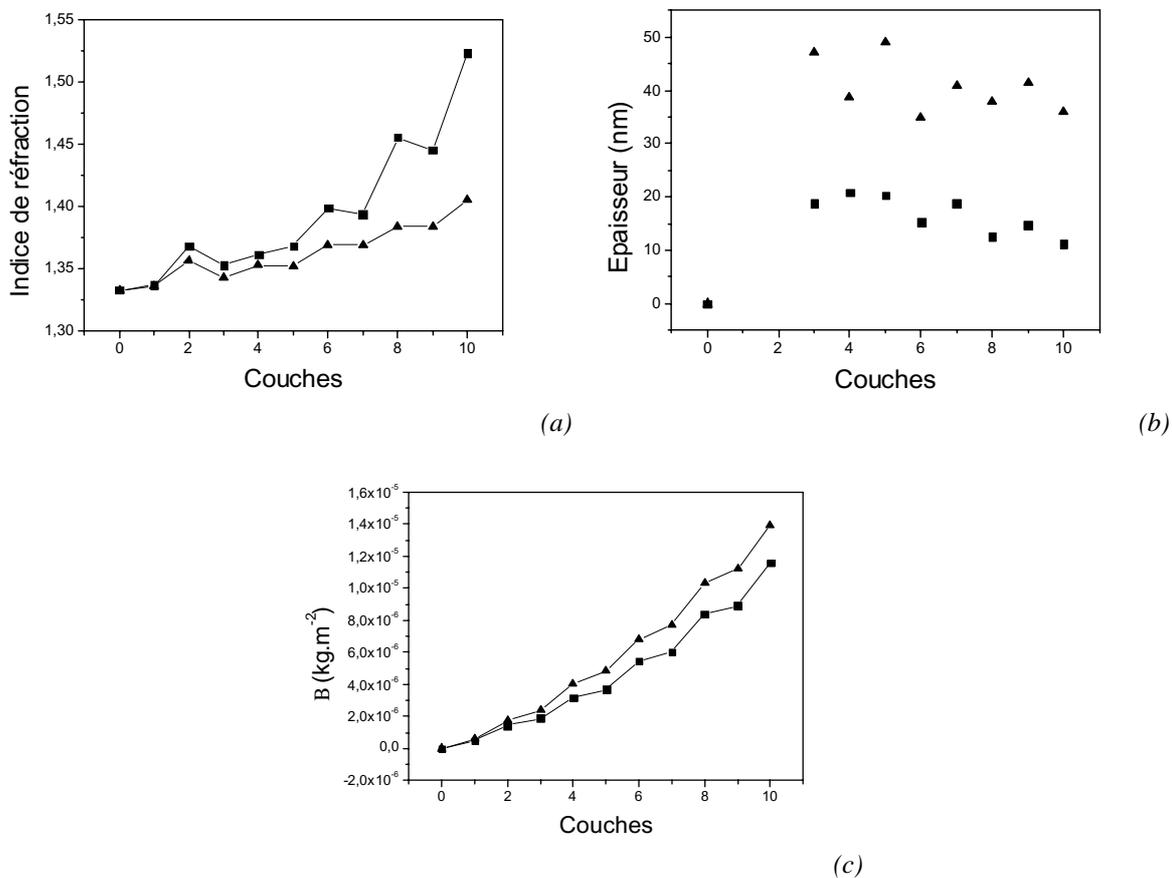


Figure 5.2 : Variation de l'indice (a), de l'épaisseur (b) et de la quantité adsorbée cumulée (c) en fonction du nombre de couches et pour film rincé (■) et non rincé (▲)
 ($C_p = 0.01 \text{ g.L}^{-1}$, $I = 10^{-2}$, $\text{pH} 9$, $t = 10 \text{ min}$, $Mm_{PAH} = 70 \text{ kDa}$, $Mm_{PSS} = 70 \text{ kDa}$)

Les rinçages intermédiaires conduisent à des films d'indice plus élevé mais d'épaisseur plus faible. Izquierdo et al. [6] ont aussi montré, en réalisant des dépôts par pulvérisation, qu'une étape de rinçage entraînait des épaisseurs de films plus petites. Cela proviendrait du départ de la surface des molécules faiblement liées. Au total, parce que les deux effets se compensent, la quantité adsorbée est assez peu différente, légèrement supérieure si les rinçages ne sont pas effectués. Quantitativement la masse déposée après 5 bicouches est $11,6 \text{ mg.m}^{-2}$ avec rinçage, $13,9 \text{ mg.m}^{-2}$ sans rinçage, soit une différence de 20%.

II.2. Analyse AFM

Les images AFM sont réalisées en milieu liquide sur les films construits précédemment, avec une concentration en NaCl de 10^{-3} M , de polyélectrolytes de 0.1 g.L^{-1} , à

pH 9 et avec un temps d'injection de 5 minutes par couche (Figure 5.3). Attention aux différences d'échelles sur les trois axes entre les figures.

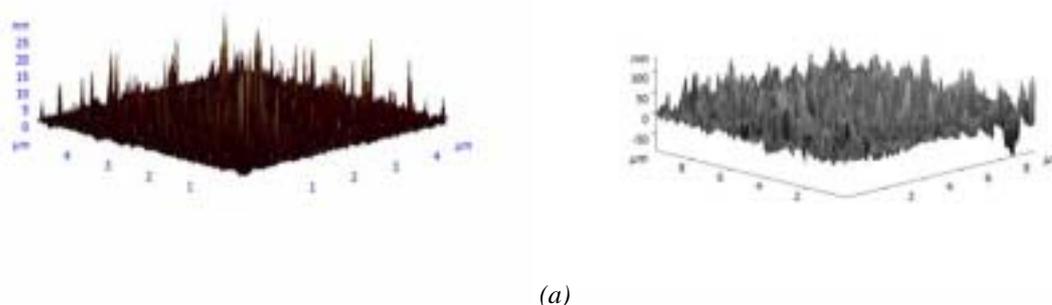


Figure 5.3 : Morphologie des films constitués de 5 bicouches rincés (a) et non rincés (b)
 ($C_p = 0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $I = 10^{-3}$, pH 9, $t = 5 \text{ min}$, $Mm_{PAH} = 70 \text{ kDa}$, $Mm_{PSS} = 70 \text{ kDa}$)

Les images AFM montrent que la morphologie des films n'est pas sensiblement modifiée par une étape de rinçage. On observe une légère diminution de la taille des « pics » (Figure 5.3) qui pourrait s'expliquer, comme nous l'avons dit précédemment, par l'élimination en surface de molécules faiblement liées.

Après avoir remarqué la très faible influence de l'étape de rinçage, dans le reste de l'étude, elle ne sera plus pratiquée. Passons maintenant à l'étude de l'influence de la concentration du polyélectrolyte.

III. Influence de la concentration en polyélectrolyte

Nous avons déjà montré que le palier réflectométrique de la première couche de PAH ne dépendait pas de la concentration dans la solution dans le domaine exploré (0.01 à 100 ppm). Il s'agit maintenant de savoir si l'ensemble de la construction du film en dépend ou non. Nous avons divisé cette analyse en deux parties : d'abord nous nous intéresserons à la formation d'une seule bicouche, puis nous examinerons la formation d'un film de 5 bicouches. Les différentes concentrations de polymère seront 1, 10 et 100 ppm.

III.1. Formation d'une seule bicouche PAH/PSS

La première couche de PAH a été déposée pendant 10 mn et le dépôt suivant de PSS a duré jusqu'à stabilisation du signal.

III.1.a. Variation de la concentration de PAH (1^{ère} couche), concentration PSS 1 (a) ou 10 ppm (b)

La Figure 5.4 montre la construction de bicouches pour lesquelles la première couche de PAH est formée à partir de solutions de concentration variable entre 1 et 100 ppm, la concentration de PSS est 1 (a) ou 10 ppm (b).

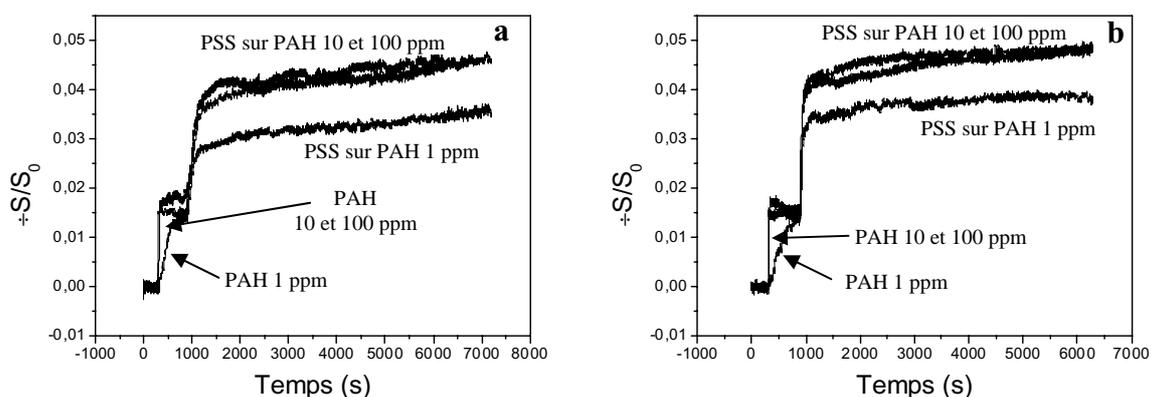


Figure 5.4 : Influence de la concentration en PAH (1, 10 et 100 ppm) sur la variation des signaux réflectométriques lors de la formation d'une bicouche PAH/PSS avec une concentration en PSS de 1 ppm (a) et 10 ppm (b). ($I = 10^{-2}$, $pH = 9$, $Mm_{PAH} = 70 \text{ kDa}$, $Mm_{PSS} = 70 \text{ kDa}$)

Comme nous l'avons vu précédemment, la Figure 5.4 montre, qu'à l'incertitude expérimentale près, le niveau d'adsorption maximal du PAH est le même pour différentes solutions de 1 à 100 ppm. Par contre l'adsorption de PSS est plus importante lorsque la première couche est formée à partir des solutions de concentration 10 et 100 ppm qu'à partir d'une solution 1 ppm.

On note aussi que dans ce dernier cas la vitesse d'adsorption de PAH est plus faible et le premier palier de PAH est à peine atteint au bout de 10 mn.

III.1.b. Variation de la concentration de PSS (2^{ème} couche), concentration de PAH 1 à 100 ppm

La Figure 5.5 montre que, à l'incertitude expérimentale près, la concentration de la solution de PSS (entre 1 et 100 ppm) n'a pas d'influence importante sur la hauteur du palier d'adsorption pour une couche de PAH donnée de 1 ou 100 ppm. Par contre le niveau du palier dépend sensiblement de la concentration de la solution de PAH dans le premier dépôt, le

palier est plus haut (0,045 vs. 0,035) pour une concentration de PAH 100 ppm que 1 ppm. Ce dernier résultat confirme celui de la première expérience.

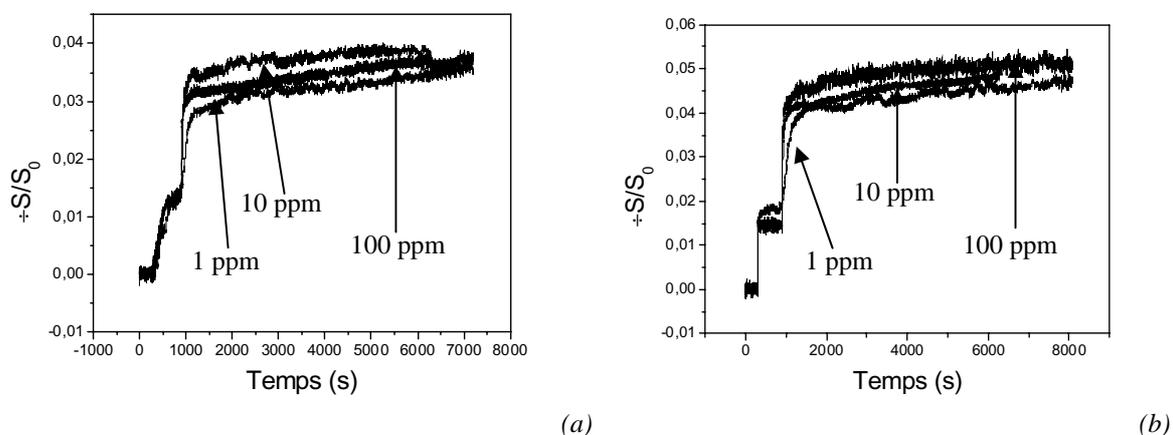


Figure 5.5 : Influence de la concentration en PSS sur la variation des signaux réflectométriques lors de la formation d'une bicouche PAH/PSS avec une première couche formée à partir d'une solution de PAH de 1 ppm (a) et de 100 ppm (b). ($I = 10^{-2}$, pH 9, $M_{mPAH} = 70$ kDa, $M_{mPSS} = 70$ kDa)

III.1.c. Discussion :

Au niveau d'une bicouche, l'influence de la concentration de PAH pour former la première couche est visible sur la quantité adsorbée de PSS et sur la vitesse d'adsorption du PAH :

- ∅ La vitesse d'adsorption est inférieure à partir d'une solution à 1 ppm et elle paraît la même à 10 et 100 ppm. Ce résultat est compatible avec l'hypothèse d'un régime cinétique de diffusion-convection et il rejoint ce que nous avons observé précédemment (chapitre 3).
- ∅ Le résultat est plus complexe en ce qui concerne l'adsorption de PSS sur cette couche. PSS est adsorbé en plus grande quantité si la première couche de PAH est issue d'une solution à concentration 10 ou 100 ppm que d'une solution à 1 ppm.

Nous pensons que ces résultats peuvent s'expliquer par un phénomène de sélectivité de l'adsorption par rapport à la taille des molécules. En effet, on sait que les molécules de petite taille s'adsorbent plus rapidement parce qu'elles ont un coefficient de diffusion plus élevé. Dans le cas d'une cellule à jet comme nous utilisons, on peut s'attendre à un effet encore plus important puisqu'elle privilégie le mécanisme de diffusion des molécules. Par contre, elles peuvent être déplacées ultérieurement par les molécules plus grosses dont l'énergie d'adsorption est plus grande, mais après un temps très long de contact avec le

substrat, au-delà de la durée de nos expériences. Ce phénomène a été décrit dans la littérature, en particulier pour les réactions d'adsorption en « batch » sur les colloïdes [7].

On peut ainsi penser que lorsque la concentration de PAH est 10 ou 100 ppm la couche de polymère formée contient davantage de petites molécules bien réparties sur la surface. Il existe donc un plus grand nombre de « petits » points d'accrochage, ce qui paraît plus efficace pour fixer les molécules de PSS.

III.1.d. Influence de la masse molaire de PAH

Nous avons répété les expériences précédentes avec un échantillon de PAH de plus petite taille, 15 kDa au lieu de 70 kDa (Figure 5.6). L'indice de polydispersité de ce polymère était 1,88. Le polymère PSS était le même que précédemment.

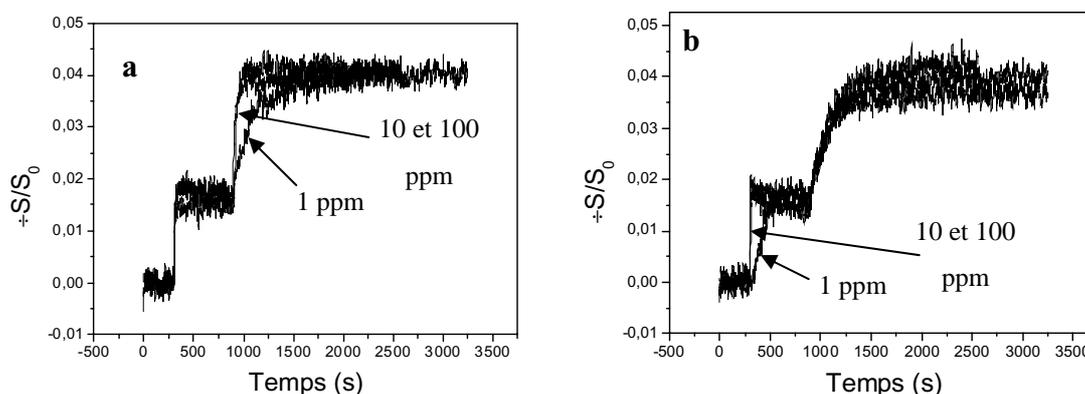


Figure 5.6 : Variation des signaux réflectométriques pour l'adsorption d'une bicouche PAH/PSS :
 a) influence de la concentration en PSS sur une couche de PAH à 10 ppm,
 b) influence de la concentration en PAH sur l'adsorption de PSS à 1 ppm
 ($I = 10^{-2}$, $pH = 9$, $M_{m,PAH} = 15 \text{ kDa}$, $M_{m,PSS} = 70 \text{ kDa}$)

Dans ce cas, la Figure 5.6 montre que la quantité de PSS adsorbée, aux incertitudes expérimentales près, ne dépend ni de la concentration de la solution de PSS ni de celle de PAH utilisée. Cela est en accord avec les résultats précédents.

En résumé, nous voyons que la formation d'une bicouche de polyélectrolytes est sensible aux propriétés de la première couche déposée. Ce résultat est à retenir car il a été souvent décrit dans la littérature. En particulier, on a remarqué que le dépôt préalable de poly(éthylène imine) facilitait la formation et stabilisait les films de polyélectrolytes auto-associés [8].

III.2. Formation d'un film (PAH/PSS)₅

Dans ces expériences, nous avons utilisé les polymères PAH 70 kDa et PSS 70 kDa. Les expériences ont été réalisées sur des substrats d'épaisseur différente, ce qui a permis de déterminer la quantité de polymère déposée.

Nous avons réalisé 3 séries de dépôts avec des concentrations de polymère 1 ppm, 10 ppm et 100 ppm. Dans chaque série les deux polymères ont la même concentration. Les résultats sont rassemblés sur la Figure 5.7.

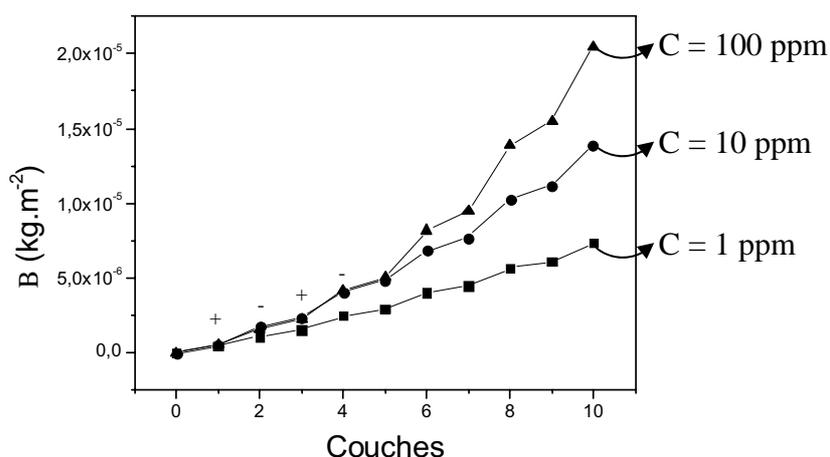


Figure 5.7 : Variation de la quantité adsorbée cumulée en fonction de la concentration en polyélectrolytes et du nombre de couches déposées. ($I = 10^{-2}$, $pH = 9$, $t = 10 \text{ min}$, $M_{mPAH} = 70 \text{ kDa}$, $M_{mPSS} = 70 \text{ kDa}$)

Sur cette figure on observe facilement qu'une concentration plus élevée des solutions conduit à une adsorption plus importante. On note aussi qu'entre 10 et 100 ppm la différence n'apparaît clairement qu'après le 5^{ème} dépôt (3^{ème} dépôt de PAH). Le résultat confirme les observations précédentes :

- Ø La solution de PAH à 1 ppm est moins favorable à l'accrochage de PSS.
- Ø Entre les solutions à 10 et 100 ppm, la différence n'apparaît que lorsque la surface de silice est totalement recouverte. A ce moment là, ce ne sont que les interactions entre polymères qui déterminent la croissance. Cette dernière n'est plus limitée par la cinétique d'approche du substrat, et la barrière électrostatique, mais presque exclusivement par les interactions d'enchevêtrement des molécules, comme dans un mécanisme de coacervation (séparation de phase). On peut donc comprendre que la quantité déposée est sensible à la concentration en polymère.

IV. Influence de la masse moléculaire de chaque polymère

La taille des molécules est évidemment un paramètre important dans la formation des films de polymères [9]. Nous avons observé précédemment l'effet de la taille par l'intermédiaire du coefficient de diffusion, mais on sait que la taille joue un rôle important dans la conformation des molécules adsorbées. Les molécules de grande taille, peu chargées, forment des boucles et s'adsorbent en plus grande quantité.

Les choses deviennent encore plus complexes dans les films auto-associés. En effet, nous avons vu qu'il existait un mécanisme de diffusion et d'interpénétration des molécules. Dans ce cas, l'incorporation des molécules de petite taille serait favorisée.

Cette série d'expériences visait à évaluer expérimentalement l'effet de taille sur la fabrication d'un film de 5 bicouches, avec deux types de molécules de PAH (15 kDa et 70 kDa) et trois de PSS (14 kDa, 34 kDa et 107 kDa). Les films ont été réalisés sur plusieurs substrats d'épaisseurs différentes, ce qui a permis de déterminer les masses de polymères déposées.

Notons cependant, que l'effet de taille est difficile à analyser d'après les expériences puisque les échantillons de polymères ne sont pas isomoléculaires. Dans chaque cas, on est tributaire d'une distribution de masse, on ne saura donc évaluer qu'une tendance. Une étude approfondie de l'effet de taille nécessiterait l'analyse de la distribution de masse des macromolécules à la fois dans la solution et dans le film déposé.

IV.1. Influence de la masse molaire de PAH avec PSS 70 kDa

La Figure 5.8 montre que la masse du film déposé est plus importante avec le polymère PAH de plus grande taille (70 kDa). Ce résultat doit être rapproché de ceux connus, concernant l'adsorption d'une monocouche. Un polymère peu chargé (ici PAH), de grande masse molaire, forme davantage de boucles et de queues conduisant à une adsorption plus importante.

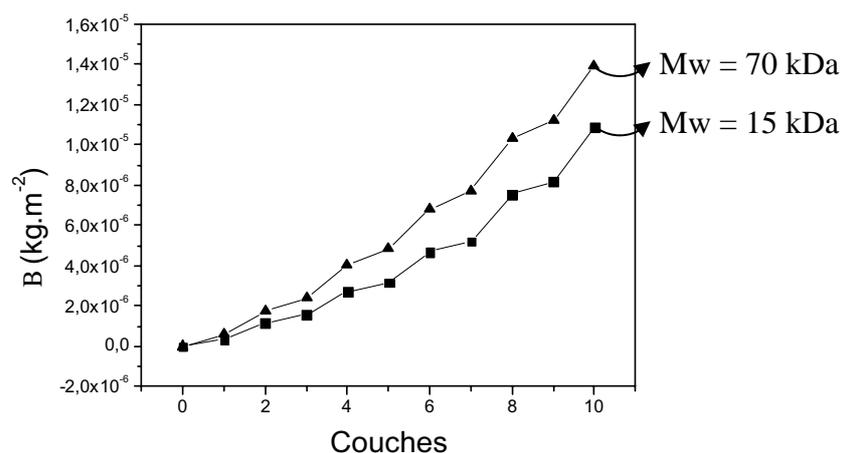


Figure 5.8 : Variation de la quantité adsorbée cumulée en fonction de la masse moléculaire du PAH et du nombre de couches déposées.
 ($C_p = 0.01 \text{ g.L}^{-1}$, $I = 10^{-2}$, $\text{pH } 9$, $t = 10 \text{ min}$, $Mm_{\text{PSS}} = 70 \text{ kDa}$)

IV.2. Influence de la masse molaire de PSS

La Figure 5.9 montre que le résultat est différent en ce qui concerne l'influence de la taille du PSS. Dans ce cas, en effet, la différence est très faible, mais elle suggère que le polymère de plus petite taille conduit à un dépôt un peu plus important. Cette tendance se manifeste au-delà du 6^{ème} dépôt, peut être parce qu'à partir de ce moment là, les phénomènes de diffusion de PSS au travers du film deviendraient importants.

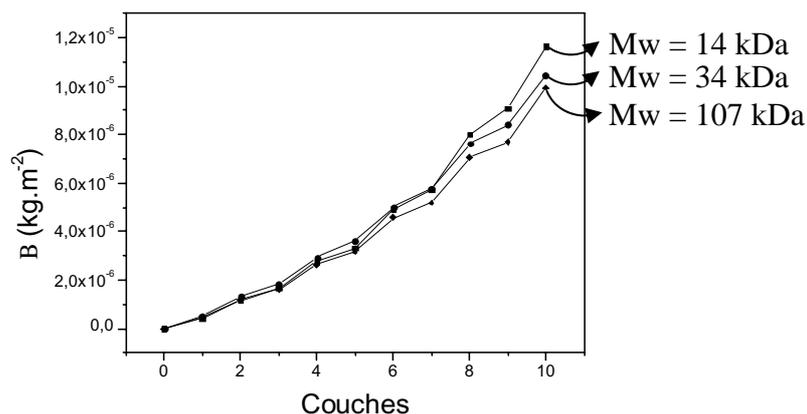


Figure 5.9 : Variation de la quantité adsorbée cumulée en fonction de la masse moléculaire du PSS et du nombre de couches déposées.
 ($C_p = 0.01 \text{ g.L}^{-1}$, $I = 10^{-2}$, $\text{pH } 9$, $t = 10 \text{ min}$, $Mm_{\text{PAH}} = 70 \text{ kDa}$)

Le résultat obtenu pour le PSS est conforme à ce qu'on connaît pour l'adsorption « monocouche » d'un polymère fortement chargé. Celui-ci adopte alors une conformation

étendue qui ne permet aucune variante de conformation à la surface. Expérimentalement on sait que la quantité adsorbée d'un polymère « rigide » fortement ionisé dépend très peu de sa taille, elle est essentiellement déterminée par la densité de charge déposée (principe de neutralisation de la charge de surface).

IV.3. Discussion

Pour l'adsorption du PAH, ce sont les plus petites molécules des deux échantillons qui s'adsorbent sur la surface. Celles de PAH 70 kDa peuvent donc former plus de boucles en solution que celle de 15 kDa et ainsi augmenter l'épaisseur [10-12]. Ce plus grand nombre de boucles et de queues permettraient au PSS d'ioniser plus de monomères de PAH et donc d'augmenter la quantité adsorbée totale.

Lorsqu'il y a diffusion d'un polymère dans la couche adsorbée, Porcel et al. [13] ont montré que l'utilisation de polymère à faible masse moléculaire permettait une meilleure diffusion du polyélectrolyte dans l'ensemble du film auto-assemblé. En effet, la diffusion du même polyélectrolyte mais avec une masse moléculaire plus importante est limitée à la partie extérieure du film.

V. Influence de la force ionique

L'adsorption d'un polyélectrolyte est connue pour être sensible à la force ionique. On s'attend généralement à trois effets de la concentration d'un sel sur l'adsorption :

- Ø Si le polymère est très ionisé, le sel a une influence sensible sur sa conformation parce qu'il diminue les interactions répulsives entre les groupes ionisés. En conséquence la chaîne devient moins rigide, le polymère devient plus compact et à une salinité de l'ordre de 0,1 M, il prend des conformations semblables à des polymères neutres. En conséquence, en milieu de salinité croissante, on augmente l'adsorption du polymère
- Ø Nous avons déjà expliqué que la limite d'adsorption était surtout déterminée par une barrière cinétique électrostatique entre le substrat et les molécules diffusant vers l'interface. Il s'ensuit qu'une plus grande salinité réduit le niveau de cette barrière et là encore on observe que l'adsorption augmente avec la salinité.
- Ø Enfin il existe un effet opposé dû à la présence d'une grande quantité de sel, c'est la compétition entre les petits ions de l'électrolyte et les groupements ioniques d'un polymère pour s'attacher aux groupements ioniques du substrat (ou de l'autre

polymère dans le cas qui nous occupe). Ce dernier effet intervient plutôt aux concentrations salines de l'ordre de 10^{-1} M et au dessus. Notons cependant que les ions Na^+ et Cl^- ne sont pas connus pour engager des interactions spécifiques importantes avec les groupes fonctionnels.

De multiples études ont mis en évidence l'importance de la force ionique dans la formation d'un film auto-assemblé [14-19]. De manière générale, l'augmentation de la concentration en sel entraîne l'écrantage des interactions électrostatiques. Cet écrantage entraîne la formation de boucles dans le film augmentant l'épaisseur et la masse déposées. Dans ce paragraphe, la quantité de polyélectrolytes adsorbée sera déterminée pour différentes forces ioniques en chlorure de sodium.

V.1. Résultats expérimentaux

La concentration des deux polymères est fixée à 0.01 g.L^{-1} . Le pH de la solution est 9 et la concentration en NaCl varie de 0 à 0.5 M. La concentration du sel indiquée ne tient pas compte des polymères et de leurs contre-ions. Rappelons qu'à pH 9, le PSS est totalement ionisé et le PAH l'est à 40 %.

Les quantités adsorbées par unité de surface en fonction des différentes forces ioniques sont présentées Figure 5.10.

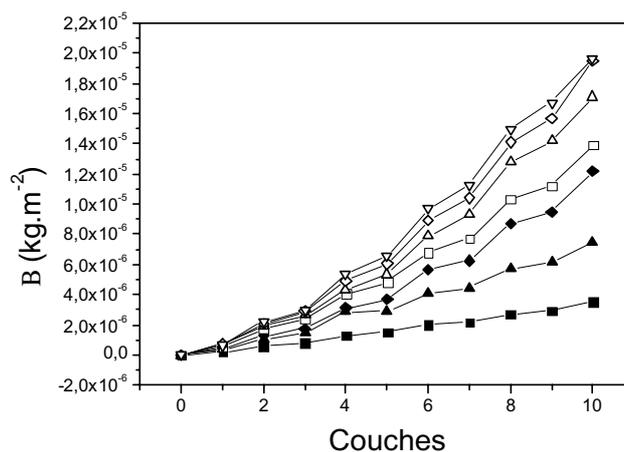


Figure 5.10 : Variation de la quantité adsorbée en fonction de la force ionique en NaCl et du nombre de couches déposées : 0 M, 10^{-3} M, 5×10^{-3} M, 10^{-2} M, 5×10^{-2} M, 10^{-1} M, 5×10^{-1} M
 ($C_p = 0.01 \text{ g.L}^{-1}$, pH 9, $t = 10 \text{ min}$, $M_{mPAH} = 70 \text{ kDa}$, $M_{mPSS} = 70 \text{ kDa}$)

On observe que l'augmentation de la force ionique entraîne une augmentation de la croissance de dépôt jusqu'à $\text{NaCl } 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. Au-dessus la différence d'adsorption est plus faible et elle est négligeable entre 10^{-1} M et $5 \times 10^{-1} \text{ M}$. Ce résultat est conforme ce qu'on pouvait attendre sur la base des effets énumérés ci-dessus. L'augmentation de salinité réduit les interactions électrostatiques entre groupements chargés et elle facilite l'approche des molécules vers le film. On observe effectivement que l'influence du sel est sensible jusqu'à une concentration de l'ordre de 10^{-1} M . Au-delà de cette concentration, les effets éventuels de compétition entre les petits ions et les groupements fonctionnels ionisés ne se manifestent pas.

Les images AFM révèlent aussi une influence de la concentration saline sur la morphologie des films. La surface du film est plus rugueuse lorsque la force ionique augmente.

Nous avons ainsi obtenu des résultats déjà rapportés dans la littérature. Des films plus épais [14-19] et une augmentation de la rugosité [19-20] ont été décrits avec une salinité plus grande. Cela est expliqué par l'effet d'écrantage des interactions répulsives électrostatiques. Notons que les travaux de C. Buron avec les polymères MADQUAT-PAA ont révélé un effet original de compétition, dû probablement à l'interaction assez forte des ions Cl^- avec les groupes ammonium du MADQUAT. En conséquence l'adsorption de PAA diminuait entre les concentrations $\text{NaCl } 10^{-2}$ et $5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ [21].

VI. Influence du pH

Le pH des solutions de polymère est un paramètre très important sur la formation de film auto-assemblé. En effet, comme montré au chapitre 1, le changement de pH entraîne une variation de la densité de charge du substrat mais aussi du polycation. Cependant cette influence est opposée : la charge du substrat augmente avec le pH et celle de PAH diminue (Chapitre 1).

Nous avons analysé la formation des films de 5 bicouches, dans la gamme de pH 4 à 12, avec des solutions contenant $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ M}$. et 10^{-2} g.L^{-1} en polymères.

VI.1. Etude réflectométrique

Les variations du signal réflectométrique obtenues lors des différentes expériences sont présentées sur la Figure 5.11.

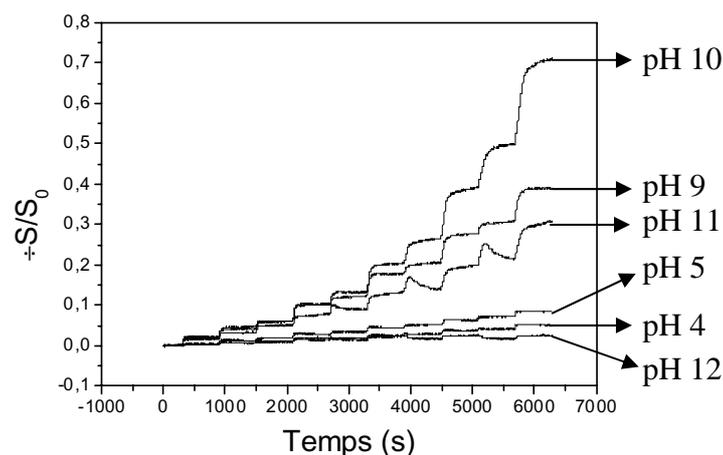


Figure 5.11 : Variation du signal réflectométrique en fonction du pH de la solution
 ($C_p = 0.01 \text{ g.L}^{-1}$, $I = 10^{-2}$, $t = 10 \text{ min}$, $Mm_{PAH} = 70 \text{ kDa}$, $Mm_{PSS} = 70 \text{ kDa}$)

Comme on pouvait s'y attendre la variation de la croissance des films avec le pH n'est pas monotone. Les signaux les plus élevés sont obtenus vers pH 10, ils augmentent de pH 4 à 10 et diminuent à partir de pH 10 pour devenir quasiment invisibles à pH 12.

De plus, les signaux ont des profils complexes à certains pH, à pH 11 en particulier. Ce type de profil réflectométrique a déjà été observé et discuté dans la littérature [22-23]. Il est nommé "overshoot" et on lui a donné deux explications possibles :

- Ø Diffusion et réarrangement [23]
- Ø Détachement de molécules rapidement fixées [22]

C. Buron [20] a montré que l'adsorption du polymère suivant "l'overshoot" donnait le même signal, que ce polymère soit introduit au sommet du signal ou au niveau du retour vers une ligne stationnaire. Ce résultat prouve que la charge effective et la capacité d'adsorption du film formé restent identiques alors que le signal réflectométrique décroît. Les analyses comparées de réflectométrie et de microbalance piézoélectrique de C. Buron [20] ont montré qu'il n'y avait pas de perte de masse sensible du film pendant l'overshoot. Nous pensons donc que le phénomène révélé par ces signaux correspond plutôt à un réarrangement structural du film, lié par exemple à un phénomène de diffusion et d'enchevêtrement des polymères.

Curieusement, notons qu'en général les « overshoots » n'apparaissent que pour l'un des deux polymères, soit le cationique soit l'anionique, mais ce point n'a pas été discuté dans la littérature.

A l'aide de la méthode des épaisseurs [5], nous avons converti les signaux réflectométriques en quantité adsorbée, Figure 5.12.

A pH 11, le dernier overshoot ne permet pas la conversion en quantité adsorbée des deux dernières couches adsorbées.

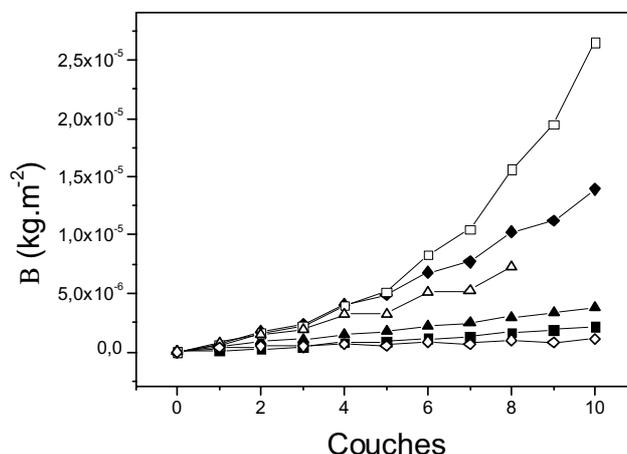


Figure 5.12 : Variation de la quantité adsorbée cumulée en fonction du pH de la solution et du nombre de couches : pH 4, pH 5, pH 9, pH 10, f pH 11, ú pH 12 ($C_p = 0.01 \text{ g.L}^{-1}$, $I = 10^{-2}$, $t = 10 \text{ min}$, $Mm_{PAH} = 70 \text{ kDa}$, $Mm_{PSS} = 70 \text{ kDa}$)

En ce qui concerne l'influence du pH, le résultat de la figure 5.12 est facile à comprendre, il résulte essentiellement de la variation des interactions électrostatiques.

A pH 4, le PAH a sa densité de charge maximale et la silice n'est pratiquement pas ionisée. En conséquence il suffit d'une très petite quantité de PAH pour créer la barrière électrostatique qui limite l'adsorption. Ensuite, comme nous l'avons déjà expliqué, l'adsorption de PSS est aussi très faible, puisque ce dernier ne s'attache que sur les molécules de PAH déjà déposées. La « vague » suivante de PAH peut s'attacher sur ces premiers agrégats moléculaires ainsi qu'un peu, vraisemblablement, sur le substrat vierge, et ainsi de suite. On obtient en conséquence un film de faible épaisseur, mais il existe.

A pH 12 inversement, le PAH n'est pas chargé et son adsorption est faible, voire nulle, bien que le substrat soit très chargé. Pour la même raison que précédemment le PSS ne peut s'attacher que sur les quelques molécules de PAH éventuellement présentes, mais au contraire de ce qui se passe à pH 4, la liaison avec le PAH ne peut se faire que dans la limite où le PSS induit des charges sur ce polymère, puisqu'il n'est pas chargé. Tous les films réalisés dans la gamme de pH 4 à 12 ont été analysés par AFM. Ces images montrent la formation d'un film dans toutes les conditions. A pH 10, la surface est recouverte d'agrégats larges et hauts.

Au total nous avons appris, dans ces expériences, que le pH optimal de croissance des films était de 10, pH auquel la densité de charge de PAH, mesurée sur des molécules isolées, est 23 %. Ce pH correspond aussi à celui où le PSS ionise le plus le PAH (page 33)

VII. Influence du PEI, poly(éthylène imine)

Dans la littérature, de nombreux auteurs utilisent une première couche de PEI, avant de construire un film multicouche [6, 13, 24-25]. Dans certains cas l'adsorption préalable de PEI a augmenté l'épaisseur et accentué la stabilité du film. Nous allons examiner l'influence d'un dépôt de PEI sur la croissance et la morphologie des films PAH/PSS.

Nous avons plusieurs fois évoqué le rôle important du premier polymère déposé (PAH) sur le substrat. L'adsorption de cette couche est limitée par les interactions. Cette première couche de polycation conditionne l'adsorption de celle de PSS, pour former les premiers germes de croissance du film, c'est-à-dire les agrégats moléculaires PAH/PSS. On peut penser que davantage de charge sur le substrat permettrait d'adsorber davantage de PSS, donc de créer davantage de germes de croissance.

On imagine aussi que le film pourrait croître de manière plus homogène si le nombre de nucléides, qui constituent les premiers agrégats, était plus abondant. Il y a donc des raisons de s'intéresser à la première étape de construction, c'est-à-dire au conditionnement de la surface initiale.

Nous avons donc examiné l'influence du dépôt initial d'un polymère cationique, la poly(éthylène imine) ou PEI sur la silice avant de procéder aux adsorptions successives de PSS-PAH dans cet ordre. Le PEI donne lieu à des interactions spécifiques avec la silice, ce qui permet de recouvrir plus complètement la surface. De plus, le PEI est un polymère ramifié ce qui, pense-t-on, peut augmenter l'énergie d'attachement au substrat et la stabilité de l'accrochage du film. De nombreux exemples de l'influence de l'adsorption préalable du PEI ont été donnés dans la littérature, en général sans explication détaillée de l'origine des phénomènes [8, 26-27].

Une précouche de PEI diminuerait la rugosité f du film obtenu [8, 26] et le rendrait plus hydrophobe [8]. L'influence du PEI varie aussi selon les couples utilisés. En effet, cette précouche ne modifie pas l'épaisseur du film PAH/PSS [26] alors qu'elle la diminue pour le couple PGA/PLL [27]. Cependant, pour ce dernier couple, la quantité d'eau à l'intérieur du film auto-assemblé reste la même, aux alentours de 60 % après dix couches [27].

La Figure 5.13 présente deux expériences de croissance de films PAH/PSS avec et sans adsorption préalable de PEI. Nous observons effectivement une différence, mais pas vraiment celle que nous attendions. Le film déposé, après l'adsorption de PEI, est moins important que celui réalisé sur la surface brute de silice.

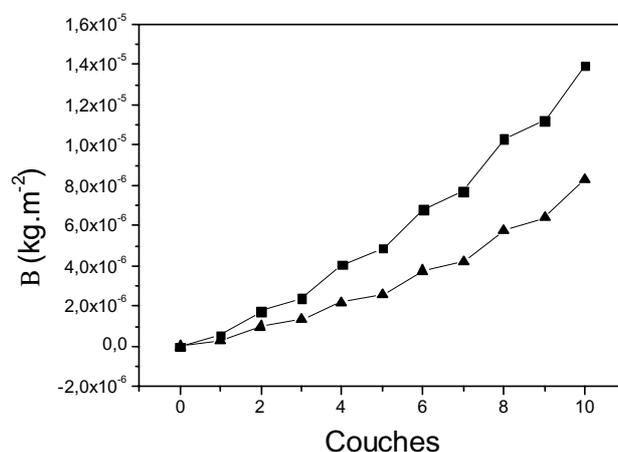


Figure 5.13 : Variation de la quantité adsorbée cumulée en fonction du premier polymère adsorbé et du nombre de couches : 1^{ère} couche PAH, 1^{ère} couche PEI
 ($C_p = 0.01 \text{ g.L}^{-1}$, $I = 10^{-2}$, $\text{pH } 9$, $t = 10 \text{ min}$, $Mm_{\text{PAH}} = Mm_{\text{PSS}} = 70 \text{ kDa}$, $Mm_{\text{PEI}} = 750 \text{ kDa}$)

Les images AFM (Figure 5.14) présentent aussi une différence de morphologie. Avec un dépôt préalable de PEI, le film présente des agrégats moléculaires plus gros, mais moins nombreux. En fait on n'a pas réellement gagné, selon toute vraisemblance, en épaisseur et en homogénéité.

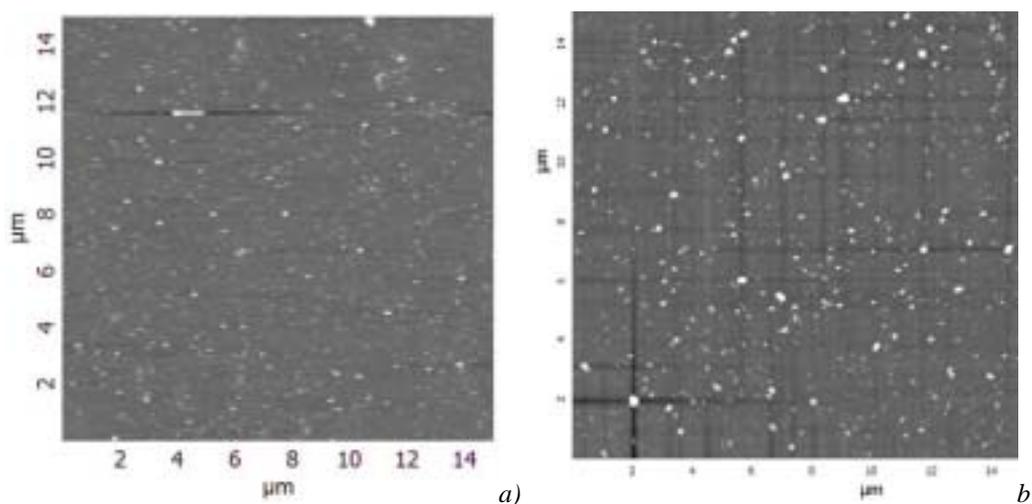


Figure 5.14 : Effet du premier polymère injecté sur la morphologie de la surface (échelle des $z = 80 \text{ nm}$) d'une multicouche constituée de dix couches : a) $(\text{PAH/PSS})_5$; b) $\text{PEI}-(\text{PSS/PAH})_{4.5}$
 ($C_p = 0.01 \text{ g.L}^{-1}$, $I = 10^{-2}$, $\text{pH } 9$, $t = 10 \text{ min}$, $Mm_{\text{PAH}} = 70 \text{ kDa}$, $Mm_{\text{PSS}} = 70 \text{ kDa}$, $Mm_{\text{PEI}} = 750 \text{ kDa}$)

A notre avis, la raison pourrait être que, même si le PEI a bien recouvert l'ensemble du substrat en le rendant uniformément positif, il ne génère pas une interaction favorable avec le PSS. Peut être que le PEI n'est pas suffisamment chargé à pH 9 ! Dans ces conditions PSS s'adsorbe trop peu et le dépôt suivant de PAH, qui ne peut se faire que sur les molécules de PSS (puisque le substrat est recouvert de PEI et donc chargé positivement) est finalement inférieur à ce qu'il est sur un substrat vierge. En conséquence la croissance du film est réduite et l'effet final est contraire à celui espéré.

En conclusion, nous pensons que les raisonnements sur les possibilités de modification de croissance à partir du conditionnement du substrat doivent tenir compte de facteurs comme :

- Ø la densité de charge du modificateur utilisé doit être suffisante
- Ø les interactions spécifiques (non électrostatiques), entre le modificateur et la molécule qui suit, doivent être suffisantes
- Ø l'interaction entre le modificateur et la molécule de même charge qui entre dans la succession des dépôts doit être favorisée. Par exemple, on pourrait imaginer introduire des interactions de nature hydrophobe (chaînes hydrocarbonées) entre les deux molécules.

Des essais de modification de substrat ont été entrepris précédemment par C. Buron [28] en utilisant plusieurs types de molécules amphiphiles et des greffages fonctionnels du substrat. Ils ont donné des résultats complexes qui illustrent les commentaires précédents.

VIII. Construction de film très épais

La plupart des expériences présentées dans la littérature [29-34] ou dans les deux paragraphes précédents sont limitées à une dizaine de couches. Cependant, depuis quelques années et depuis la formation de films auto-assemblés par pulvérisation de solutions de polyélectrolyte, on voit des études porter sur des nombres de couches importantes [6, 13, 20, 35-36]. Ce paragraphe présente la construction de films beaucoup plus épais possédant un nombre de couches plus élevé, allant jusqu'à 160 bicouches. Le but de cette étude est de déterminer le mode de croissance du film multicouche dans les conditions ci-après. Cela permettra aussi de déterminer les limites de la méthode des épaisseurs dans un premier temps, et nécessitera le développement d'une approche complémentaire de conversion des signaux.

Dans une seconde étape, la réflectométrie deviendra incapable de suivre l'évolution du film auto-assemblé. Enfin, on évaluera l'évolution de la rugosité et de l'homogénéité (en composition) du film auto-assemblé. Les solutions de polyélectrolytes utilisées possèdent une concentration de 0.1 g.L^{-1} , une force ionique de 10^{-3} M en NaCl, et un pH de 9. Le temps d'adsorption des différentes solutions est de 5 minutes par couche.

Le suivi de la construction de ces films et la détermination de l'indice et de l'épaisseur se font via la réflectométrie laser. L'évolution de la morphologie de ces dépôts est ensuite étudiée par AFM et faisceau d'ions focalisés (FIB) [37]. La composition chimique de ces films a aussi été étudiée par spectroscopie à décharge lumineuse (GD-OES) [38]. Toutes ces analyses ont été réalisées pour des échantillons comprenant entre 15 et 160 bicouches.

VIII.1. Etude réflectométrique

VIII.1.a. Les signaux réflectométriques

Des films de 15, 20, 40, 80 et 160 bicouches ont été fabriqués sur des wafers de silice. La Figure 5.15 montre les signaux réflectométriques obtenus lors du dépôt de 40 et de 160 bicouches sur une épaisseur de silice égale respectivement à 298 et 114 nm.

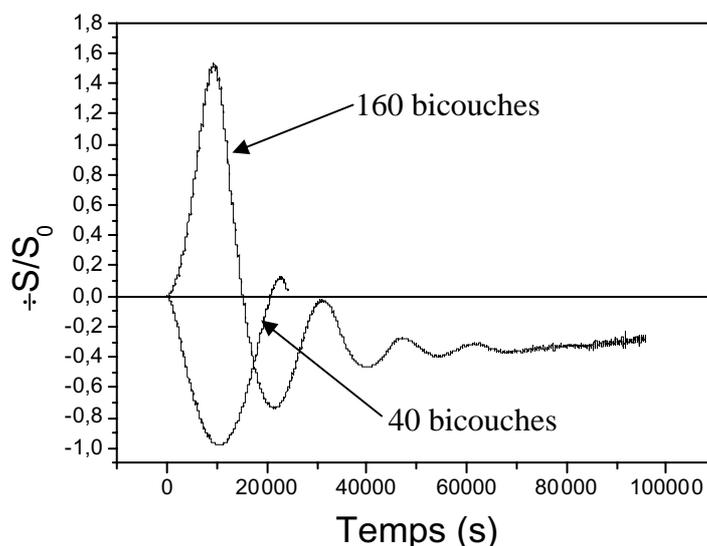


Figure 5.15 : Variation des signaux réflectométriques lors de la fabrication de 40 et 160 bicouches en fonction du temps ($C_p = 0.1 \text{ g.L}^{-1}$, $I = 10^{-3}$, pH 9, $t = 5 \text{ min}$, $Mm_{PAH} = 70 \text{ kDa}$, $Mm_{PSS} = 70 \text{ kDa}$)

La Figure 5.15 montre que le signal ressemble globalement à une oscillation "amortie" dans la mesure où on ne prend pas en compte les "dents" dues aux injections. Cette oscillation est due à la variation du terme de phase δ_3 dans la couche adsorbée, l'expression de ce dernier étant (chapitre 2) :

$$\delta_3 = \frac{4 \cdot d_{\text{ads}} \cdot n_{\text{ads}} \cdot \cos \delta_3}{\lambda} \quad (5.1)$$

Rappelons par cela que δ_3 intervient par l'intermédiaire de son cosinus dans l'expression de l'intensité réfléchie (équations (2.31) (2.32))

Comme évoqué au chapitre 4 (page 105), le début des deux courbes correspond à une augmentation importante de l'indice et de l'épaisseur. Or, l'indice ne peut pas croître éternellement, et ne peut dépasser la valeur de celui du mélange des deux polymères purs. Dans la suite de l'expérience, l'indice varie de façon plus lente vers sa valeur maximale, les oscillations du signal réflectométrique ne sont donc plus provoquées essentiellement que par l'accroissement de l'épaisseur du film.

Une atténuation du signal est constatée avec l'augmentation du nombre de couches déposées. Or d'après le modèle, décrit au chapitre 2, ces oscillations devraient être parfaitement régulières. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer une atténuation des oscillations parmi lesquelles une absorption de la lumière par le film multicouche traduisant son inhomogénéité et/ou une diffusion de la lumière due à la rugosité du film et à la différence d'indice entre ce dernier et la solution. Des observations similaires avaient été effectuées par C.C. Buron avec le couple MAQUAT/PAA [20].

Les extrema de la figure 5.19, pour 160 bicouches, ne sont pas équidistants. En effet, on relève des maxima pour un film constitué de 31, 105, 160, 204 couches et des minima pour 72, 134, 183 et 229 couches. Ce rapprochement des extrema s'explique par une augmentation asymptotique de l'indice de réfraction, comme on le montrera dans le paragraphe VIII.1.c et éventuellement par une croissance en épaisseur non linéaire.

A l'aide de la méthode des épaisseurs [5], il est possible de déterminer l'indice et l'épaisseur du film ainsi que la quantité de polyélectrolytes adsorbée.

VIII.1.b. Détermination de la quantité adsorbée par la méthode des épaisseurs

A l'aide des deux expériences présentées Figure 5.15, l'indice de réfraction et l'épaisseur du film adsorbée ont été déterminés jusqu'à 25 bicouches. L'ensemble des

résultats est présenté Figure 5.16. Les incertitudes expérimentales ne sont pas présentées sur ces graphes mais elles sont du même ordre de grandeur que celles de la Figure 4.6, et vont en s'atténuant avec le nombre de couches déposées.

Une augmentation constante de l'épaisseur du film est observée. Par contre l'indice de réfraction atteint un maximum aux alentours de 35 couches de polymères déposées. Il croît jusqu'à 1.44 puis semble diminuer.

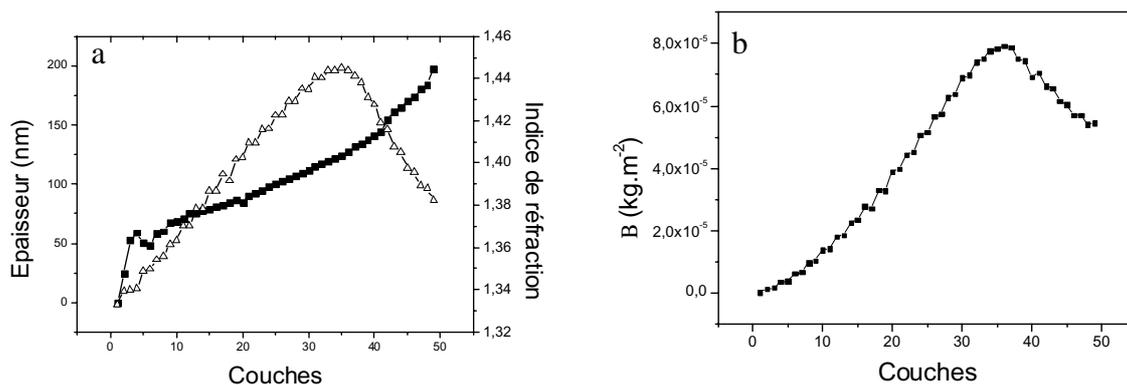


Figure 5.16 : Variation des paramètres du film adsorbé (épaisseur et n indice de réfraction) et de la quantité adsorbée totale en fonction du nombre de couches déposées ($C_p = 0.1 \text{ g.L}^{-1}$, $I = 10^{-3}$, $\text{pH } 9$, $t = 5 \text{ min}$, $M_{m\text{PAH}} = 70 \text{ kDa}$, $M_{m\text{PSS}} = 70 \text{ kDa}$)

A l'aide des couples indice/épaisseur, des incréments d'indice respectifs du PSS et du PAH et de la relation 4.9, il est possible de déterminer la quantité adsorbée à chaque couche. En additionnant ces quantités, on obtient la Figure 5.16.b. Elle montre une diminution surprenante de la quantité de polymère adsorbée due à la baisse apparente de l'indice de réfraction (Figure 5.16.a). Cette dernière observation n'a aucun sens. En effet, au fur et à mesure que les polymères sont injectés, la quantité adsorbée augmente. La limite de la méthode des épaisseurs semble atteinte dans ce cas, à cause de la diffusion en surface du faisceau laser et de son absorption éventuelle dans le film. Dans cette étude, la méthode des épaisseurs est valable jusqu'à une trentaine de couches. Afin de pouvoir continuer l'interprétation des signaux, une autre méthode a été développée, appelée méthode des extrema.

VIII.1.c. Détermination de la quantité adsorbée par la méthode des extrema

Dans le paragraphe VIII.1.a, l'oscillation globale des signaux réflectométriques expérimentaux a été remarquée. Elle est cohérente avec un indice de réfraction de la couche évoluant lentement vers sa valeur maximale et une augmentation de l'épaisseur.

La méthode des extrema repose sur une hypothèse : l'atténuation des signaux ne déplace pas l'abscisse des extrema de la courbe. Les variations modélisées du signal réflectométrique en fonction de l'épaisseur du film adsorbée sont présentées Figure 5.17 pour différentes valeurs supposées de l'indice de réfraction du film comprises entre 1.44 et 1.51.

La valeur de 1.44 correspond à l'indice du film polymère, après une trentaine de couches adsorbées, déterminé par la méthode des épaisseurs (Figure 5.16.a). La valeur maximale de l'indice à savoir 1.514 est calculée à l'aide de l'incrément d'indice moyen pour chaque couche de polymère adsorbé, équation (5.2):

$$\left. \frac{\partial n}{\partial d} \right|_{i, \text{moyen}} = \frac{(n_i - n_s) \theta \times d_i}{i} \quad (5.2)$$

avec n_i et n_s les indices de réfraction respectifs de la couche i et de la solution, d_i et B_i respectivement l'épaisseur et la quantité adsorbée de la couche i .

A l'aide de cette relation, des valeurs d'indice et d'épaisseur, déterminées par la méthodes des épaisseurs, et de la quantité calculée à partir de la relation (4.8) et pour chaque couche, il est possible de déterminer l'incrément d'indice moyen après chaque adsorption. On constate qu'il tend vers une valeur de $0.181 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ et qu'il ne varie plus à partir de la vingtième couche.

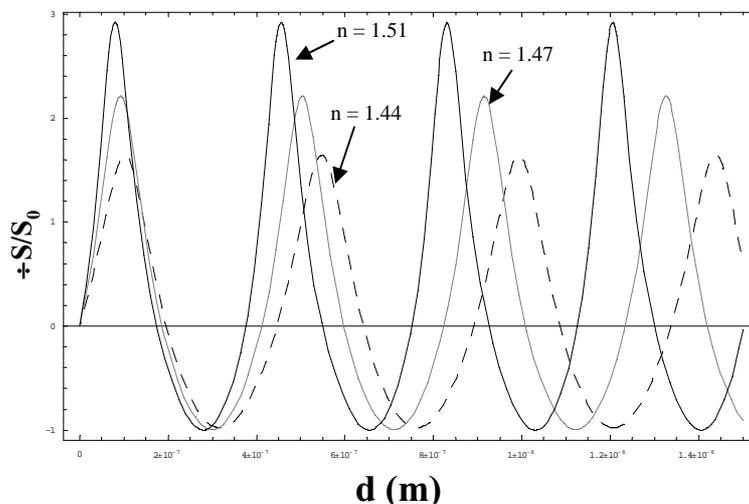


Figure 5.17 : Variation simulée des signaux réflectométriques en fonction de l'épaisseur du film adsorbé et pour différents indices de réfraction de la couche adsorbée.

La Figure 5.17 montre un décalage prévisible des extrema vers des épaisseurs plus grandes quand on choisit des indices de réfraction plus faibles pour la couche de polymères adsorbée. Elle permet de déterminer les épaisseurs du film correspondant aux différents extrema pour trois valeurs plausibles d'indice de réfraction.

A l'aide de la Figure 5.15, il est possible d'apprécier le nombre de couches de polymères déposés lorsque le signal réflectométrique atteint un maximum ou un minimum local.

Pour ces deux figures, la variation du terme de phase δ_3 , entre un maximum et un minimum consécutifs, est égale à π d'où, une augmentation d'épaisseur Δd égale à :

$$d = \frac{\lambda}{4 n_{\text{ads}} \cos \theta_3} \quad (5.3)$$

Par exemple, pour une épaisseur de silice de 113 nm, le premier minimum est atteint au bout de 72 couches déposées (Figure 5.15). Ce minimum correspond à une épaisseur comprise entre 278 nm pour $n=1.514$ et 330 pour $n = 1.44$ (Figure 5.17). On en déduit donc que pour 72 couches l'épaisseur est d'environ 305 nm avec une incertitude de 10 %. En faisant de même pour tous les maxima et minima relevés sur la Figure 5.15 et la Figure 5.17, il est possible de déterminer l'épaisseur en fonction de plusieurs nombres de couches déposées. Afin de compléter l'expérience, la même démarche est réalisée avec un dépôt de 80 bicouches sur une épaisseur de 300 nm de silice.

Les valeurs de l'épaisseur du film et de la quantité adsorbée déterminées à partir des deux méthodes complémentaires (méthode des épaisseurs et des extrema) sont présentées Figure 5.18.

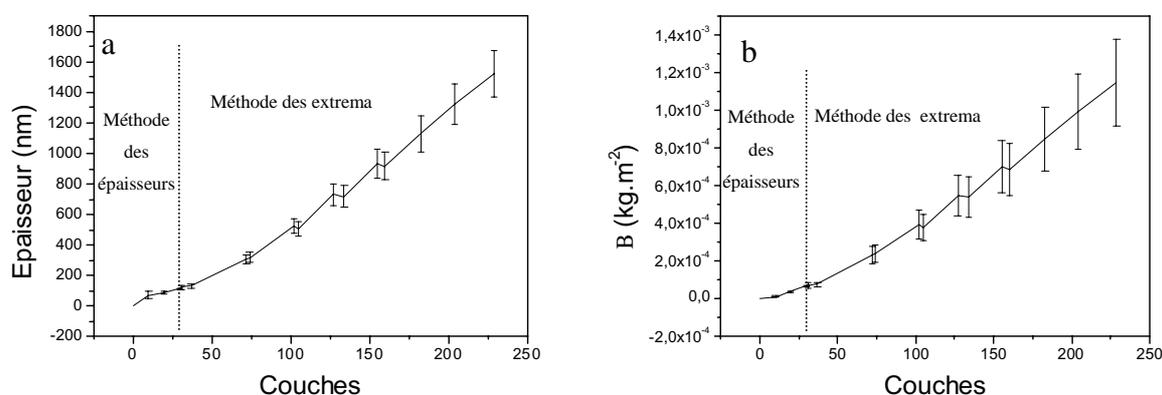


Figure 5.18 : Variation de l'épaisseur du film adsorbé (a) et de la quantité adsorbée totale (b) en fonction du nombre de couches déposées

($C_p = 0.1 \text{ g.L}^{-1}$, $I = 10^{-3}$, $pH 9$, $t = 5 \text{ min}$, $Mm_{PAH} = 70 \text{ kDa}$, $Mm_{PSS} = 70 \text{ kDa}$)

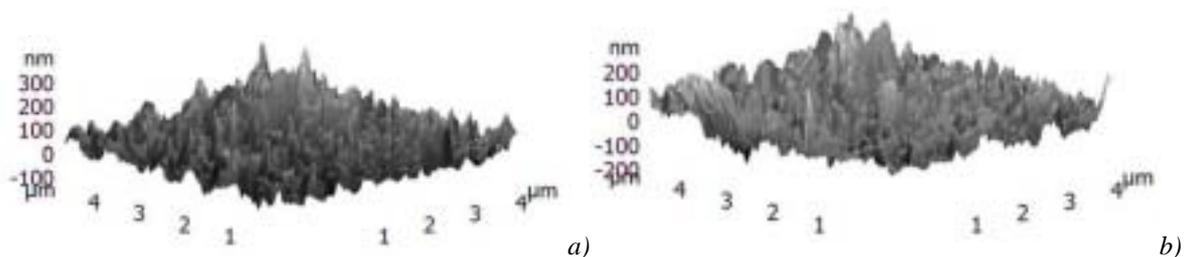
Les incertitudes sur l'épaisseur proviennent des différentes épaisseurs obtenues pour un même nombre de couches, les indices étant supposés compris entre 1.44 et 1.51. Les courbes présentées correspondent à un indice de 1.47. Un changement de type de croissance est observé à partir de 75 couches de polymères. Cette transition n'est pas toujours bien comprise. Au chapitre 1, on a rappelé que ce changement s'effectue pour une épaisseur comprise entre 150 et 250 nm [13]. Dans le cas étudié, il se produit à une épaisseur légèrement plus élevée 300 nm. Ce changement proviendrait du fait, qu'à partir d'une certaine épaisseur, le polymère ne peut plus diffuser dans l'ensemble du film mais dans une zone d'épaisseur constante quel que soit le nombre de couches [13, 39]. Ce processus a été proposé par Hubsch et al. [24] et plus récemment par Salomaki et al. [40].

A partir de 75 couches, la variation moyenne d'épaisseur est environ 7.8 nm par nouvelle couche de polyélectrolyte adsorbé. Cela donnerait une épaisseur finale du film de $2.3 \pm 0.37 \mu\text{m}$ et une quantité adsorbée de $1.7 \pm 0.35 \text{ g.m}^{-2}$ pour un dépôt de 320 couches. Afin de valider ou non ces résultats, des mesures seront effectuées par FIB (VIII.3).

L'évolution de la morphologie de la surface a été étudiée par microscopie à force atomique.

VIII.2. Etude par microscopie à force atomique

Le chapitre 4 (page 108) a présenté la variation de morphologie pour des films constitués de 0 à 20 couches. Pour des films constitués d'un plus grand nombre de couches, jusqu'à 160 bicouches, la topographie de leur surface est présentée Figure 5.19.



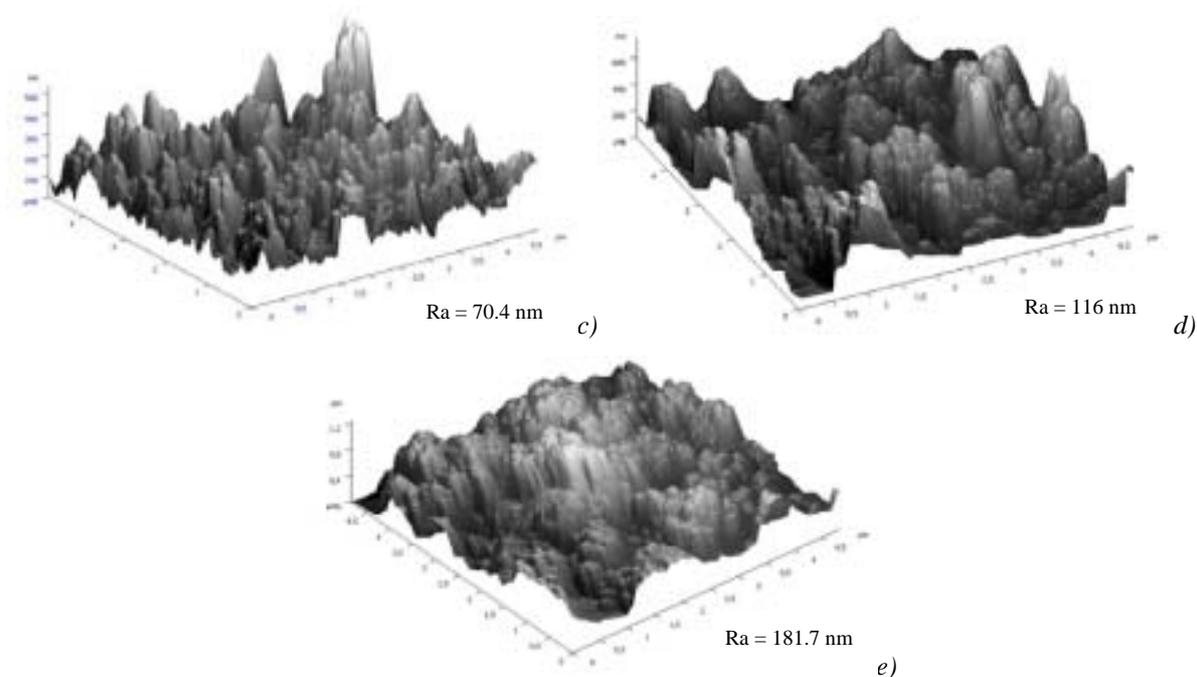


Figure 5.19 : Effet du nombre de couches sur la morphologie de la surface d'une multicouche : a) 15 bicouches, b) 20 bicouches, c) 40 bicouches, d) 80 bicouches, e) 160 bicouches ($C_p = 0.01 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH } 9$, $t = 10 \text{ min}$, $M_{m_{\text{PAH}}} = 70 \text{ kDa}$, $M_{m_{\text{PSS}}} = 70 \text{ kDa}$)

Une augmentation de la hauteur des agrégats de polymères, de 200 nm à 1.2 μm , est remarquée avec le nombre de couches. Cette augmentation de rugosité, de quelques nanomètres pour les premières couches à 182 nm pour 320 couches, doit être la cause principale de l'atténuation des signaux. En effet, la rugosité du film et la différence d'indice entre la couche de polymère et la solution entraînent une diffusion du faisceau laser dont la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que la hauteur des bosses. Cette diffusion est observée dans le réflectomètre. Aucun nivellement de la surface n'est observé contrairement à C.C. Buron avec le couple MAQUAT/PAA [20]. Une coalescence très nette des "bosses" est mise en évidence à partir de 40 bicouches. Cependant il est impossible de déterminer l'épaisseur totale du film polymère. C'est pourquoi des analyses supplémentaires et complémentaires des échantillons ont été réalisées au FIB afin de confirmer les épaisseurs trouvées par réflectométrie laser à angle fixe.

VIII.3. Etude par faisceau d'ions focalisé (FIB)

VIII.3.a. Mesure de l'épaisseur

Afin d'améliorer la résolution des images et d'éviter l'accumulation de charges électriques à la surface, l'échantillon a été recouvert, par pulvérisation cathodique, d'une couche de chrome d'environ 150 nm. Ce dépôt est réalisé sous une pression de 7.10^{-3} mbar, avec un courant continu de 1 ampère et une vitesse de dépôt de 120 nm/min.

VIII.3.a.i. Principe du creusement et de la mesure d'épaisseur du film

L'échantillon, introduit dans la chambre, est creusé à l'aide du faisceau d'ions gallium (Figure 5.20.a). L'échantillon est entaillé sur une zone de $2\mu\text{m}$ de large sur $5\mu\text{m}$ de longueur. Sur la largeur, le sillon est taillé en pente douce, alors que sur le côté d'analyse, le passage du faisceau d'ions est répété plusieurs fois sur des largeurs très fines afin de réaliser une coupe nette.

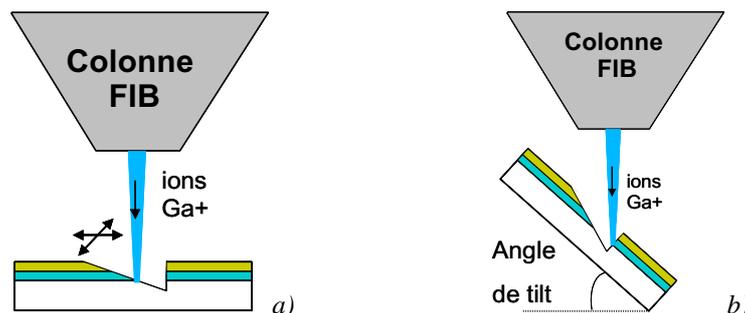


Figure 5.20 : principe de création de la coupe du film polymère a) et de la mesure d'épaisseur b).

Pour mesurer l'épaisseur (Figure 5.20.b), l'échantillon est incliné d'un angle de tilt de l'ordre de 40° . L'épaisseur du film déterminé par FIB est donc à corriger en divisant par la valeur du sinus de l'angle d'inclinaison.

VIII.3.a.ii. Wafer de silice vierge

Afin de vérifier que les ions, bombardant la surface, attaquent entièrement la couche de silice, une coupe a été réalisée, à l'aide du faisceau FIB, sur un wafer de silicium recouvert d'une couche de silice, d'environ 300 nm d'épaisseur. Cette expérience permettra aussi de vérifier l'épaisseur de chrome déposé.

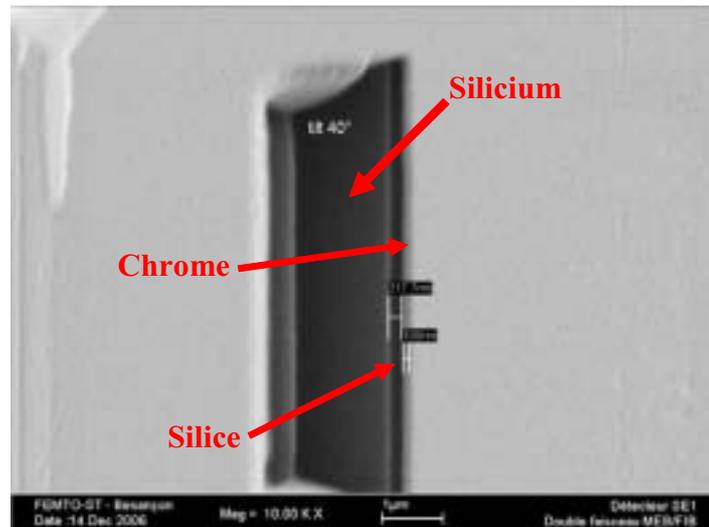
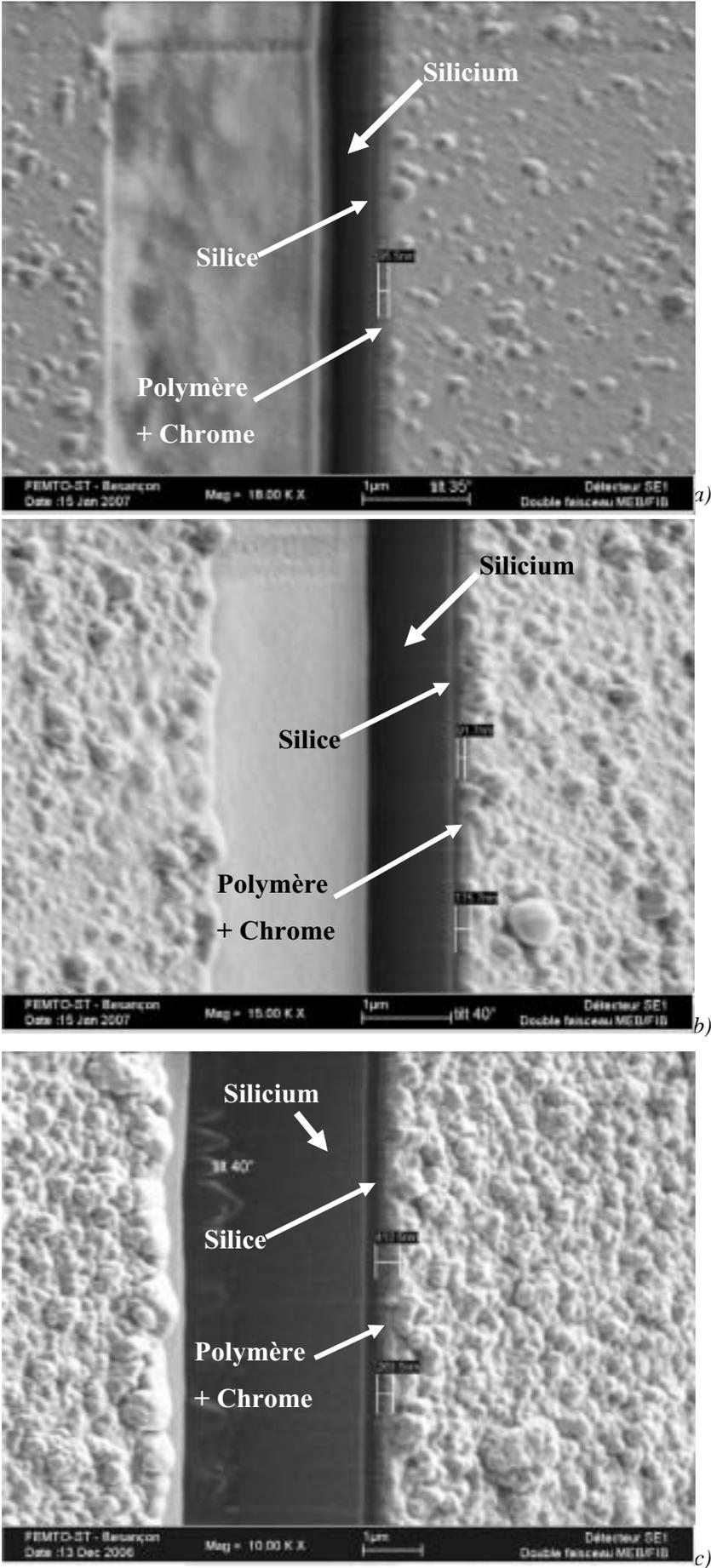


Figure 5.21 : Image FIB d'un wafer de silice recouvert d'une couche de chrome après une coupe de $2\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$

La Figure 5.21 est obtenue en inclinant l'échantillon d'un angle de 40° . Cette rotation permet d'observer les différentes couches présentes sur le substrat de silicium. Il convient donc de faire une correction d'angle : il faut ici aussi diviser la valeur lue, 217 nm pour SiO_2 et 100 nm pour le chrome, par $\sin 40^\circ$. Des épaisseurs de 330 nm de silice et de 150 nm de chrome sont alors obtenues. On constate donc que la totalité de la couche de silice est dégradée par l'attaque des ions gallium.

VIII.3.a.iii. Wafer couvert d'un multicouche de polymère

Plusieurs coupes sont réalisées au centre du dépôt. Les observations sont toujours effectuées avec un angle d'incidence proche de 40° . La Figure 5.22 présente les résultats obtenus pour plusieurs dépôts de PAH/PSS.



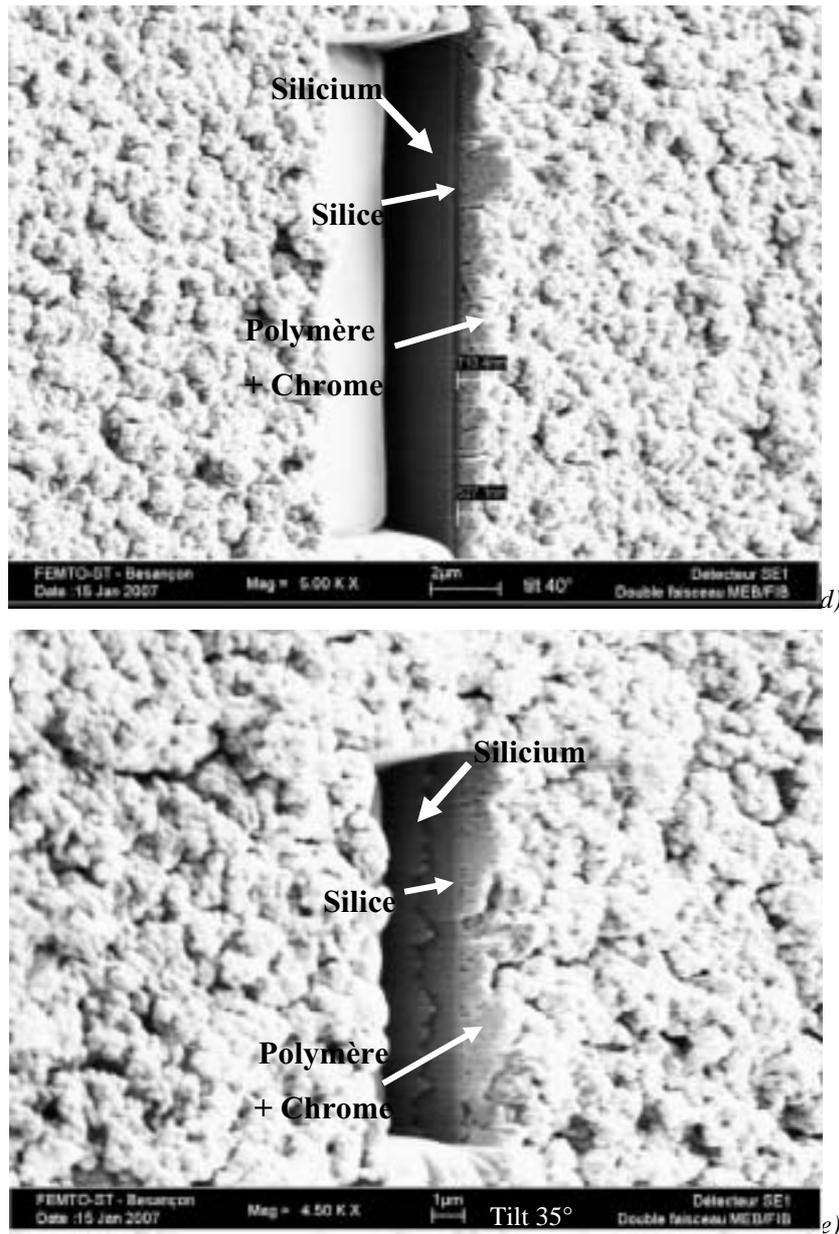


Figure 5.22 : Image FIB d'un dépôt de 80 PAH/PSS recouvert d'une couche de chrome après une coupe de $2\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$: a) 5 bicouches, b) 15 bicouches, c) 40 bicouches, d) 80 bicouches, e) 160 bicouches ($C_p = 0.1 \text{ g.L}^{-1}$, $I = 10^{-3}$, $\text{pH} = 9$, $M_{m\text{PAH}} = 70 \text{ kDa}$, $M_{m\text{PSS}} = 70 \text{ kDa}$, silice)

La Figure 5.22 montre un changement important de la morphologie des dépôts avec l'augmentation du nombre de bicouches. Pour un faible nombre de ces dernières, la surface extérieure du dépôt a une structure lisse avec quelques bosses. Lorsque le nombre de couches augmente, la surface devient de plus en plus granuleuse pour finir avec un dépôt possédant une structure type "chou-fleur". A partir de 80 couches, le dépôt présente des trous et des fissures à l'intérieur de la couche de polymères adsorbée. On est en droit de se demander si ces défauts ne proviennent pas du séchage de l'échantillon et/ou de sa mise sous vide, afin de

pouvoir réaliser les images FIB. Cependant cela peut très bien provenir de la coalescence de bosses par leur sommet laissant des cavités à l'intérieur des films. L'analyse de la surface par AFM (Figure 5.19) et par FIB (Figure 5.22) permet d'obtenir des informations complémentaires. L'AFM fournit des données sur la morphologie extérieure du dépôt alors que le FIB permet de visualiser la structure interne du dépôt.

Sur la Figure 5.22, il est impossible de différencier la couche de chrome de celle du polymère. Cette couche de chrome est cependant présente et il faut donc la déduire de l'épaisseur trouvée. L'épaisseur du dépôt de chrome est plus faible sur un échantillon rugueux, c'est pourquoi on retirera une centaine de nanomètres à l'épaisseur obtenue. Les valeurs d'épaisseur indiquées sur la figure 5.25 doivent également être divisées par le sinus de l'angle de tilt. L'épaisseur de polymères pour 160 couches de PAH/PSS est donc comprise entre 700 nm et 1 μ m. Cette fourchette est cohérente avec l'épaisseur déterminée par réflectométrie, 920 nm, et avec les images AFM, présentant des bosses de 700 nm sur une couche de polymères homogènes.

VIII.3.a.iv. Epaisseur du film polymère

Il est possible d'évaluer l'épaisseur de polymères adsorbée pour les différents échantillons avec des nombres de bicouches comprises entre 5 et 160 (Figure 5.23). Ces résultats sont comparés avec ceux obtenus par réflectométrie. L'incertitude des mesures est évaluée grâce à la répétition des mesures d'épaisseurs le long de la coupe FIB.

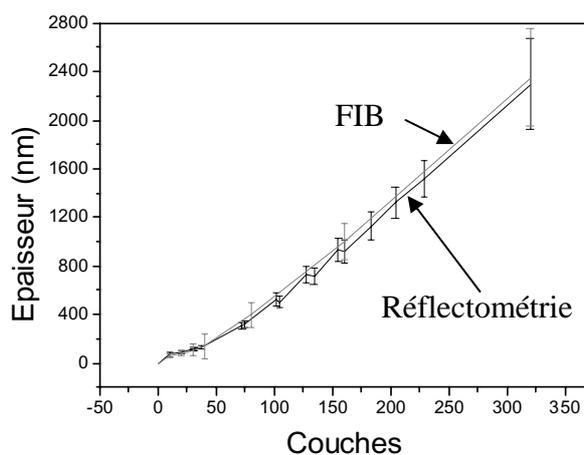


Figure 5.23 : Epaisseur déterminée par FIB et par réflectométrie laser ($C_p = 0.1 \text{ g.L}^{-1}$, $I = 10^{-3}$, $\text{pH} = 9$, $M_{\text{PAH}} = 70 \text{ kDa}$, $M_{\text{PSS}} = 70 \text{ kDa}$, silice)

Celle-ci montre une bonne cohérence entre les épaisseurs déterminées au FIB et celles trouvées par réflectométrie. Cette bonne corrélation entre les deux méthodes de mesures permet de crédibiliser la méthode des extrema pour déterminer une épaisseur de film de polymères lorsque l'on possède une idée de la valeur de l'indice de réflexion de la couche adsorbée.

Après avoir étudié l'épaisseur de la couche de polymères adsorbés, la composition qualitative du film va être analysée par spectroscopie à décharge lumineuse.

VIII.4. Etude par spectrométrie à décharge lumineuse

Le but de cette étude est la recherche de la répartition spatiale des polymères et des ions dans le film. On va aussi essayer d'étudier l'évolution de la composition du film avec l'augmentation du nombre de couches. Les analyses vont porter sur les éléments azote et soufre, indicateurs respectivement du polycation et du polyanion, ainsi que les éléments chlore et sodium pour les petits ions.

Pour l'ensemble des résultats présentés dans ce paragraphe, un coefficient multiplicatif d'une valeur de 100 sera appliqué pour l'oxygène, le sodium, l'azote, le soufre et le chlore. Seules, les valeurs du silicium ne seront pas multipliées. Les conditions expérimentales sont : une puissance de 15 W pour les ions argon arrivant sur la surface et une pression de 650 Pa.

VIII.4.a.i. *Wafer de silice vierge*

Afin d'interpréter, avec un minimum d'erreurs, les résultats obtenus par spectrométrie à décharge lumineuse sur les dépôts de films polymères, des analyses sur les wafers nus de polymère ont été réalisées, Figure 5.24.

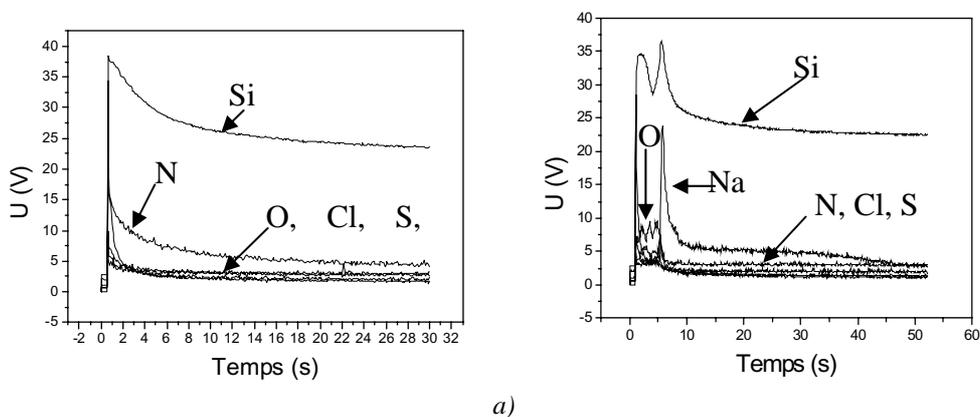


Figure 5.24 : Résultat des analyses GD-OES pour un wafer de silicium (a) et un wafer de silice de 100 nm (b)

La Figure 5.24.b montre nettement la limite entre la silice et le silicium par l'intermédiaire de l'oxygène seulement présent dans la couche de silice. A l'interface entre les deux couches, la présence de sodium est mise en évidence par l'analyse par spectrométrie à décharge lumineuse. Sur l'analyse de l'échantillon de silicium seul, aucune trace significative du sodium n'est observée. Aucune explication n'a pu être donnée par le fournisseur (ACM) de ces wafers oxydés. A l'aide de ces expériences, il est possible d'évaluer une vitesse moyenne de pénétration du faisceau d'ions à 26.5 nm.s^{-1} .

VIII.4.a.ii. Wafer couvert d'un multicouches de polymère

Les échantillons, avec un nombre de couches variant de 5 à 160 bicouches, sont analysés. Pour chaque échantillon, une analyse est réalisée au point de stagnation et une autre en haut de la zone de dépôt, souhaitant étudier une différence éventuelle de composition suivant la zone examinée. Quelques résultats sont présentés Figure 5.25.

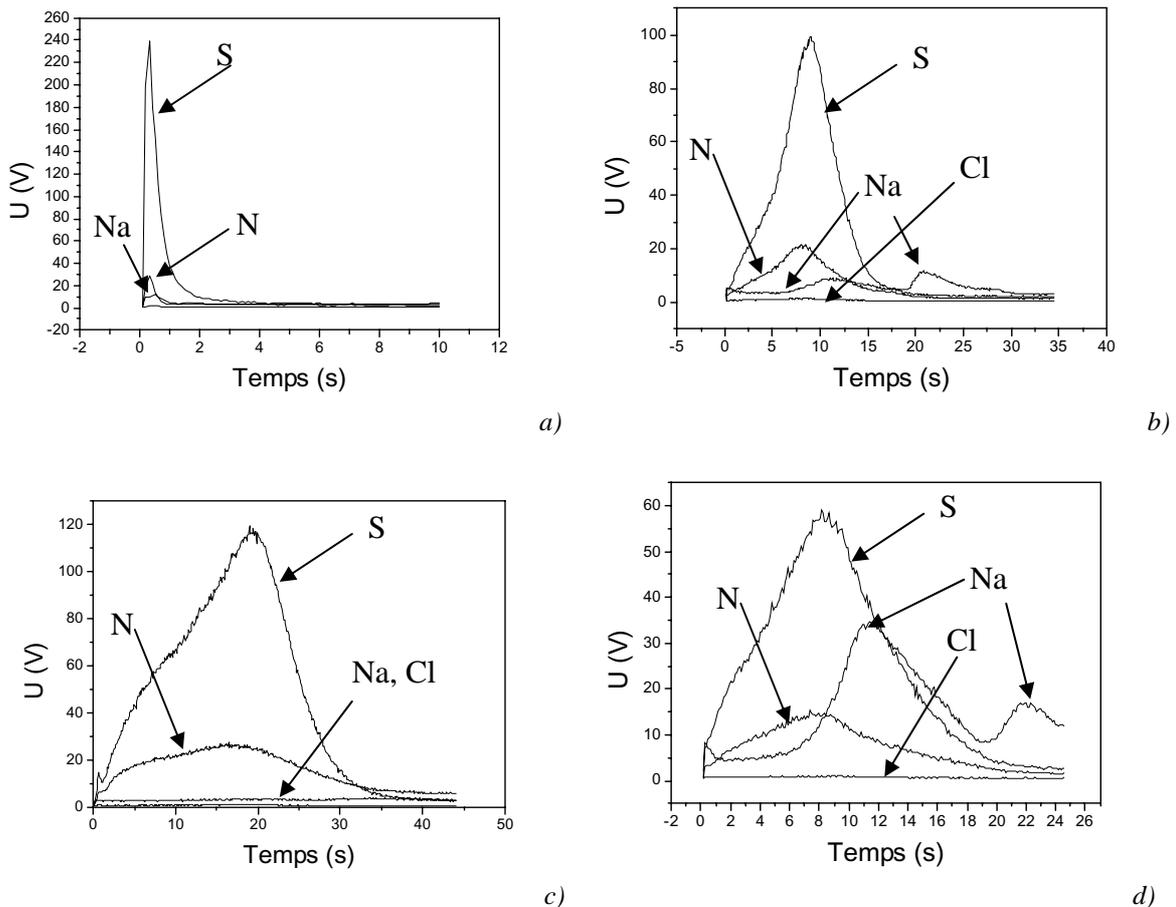


Figure 5.25 : Résultats des analyses GD-OES au centre pour un wafer recouvert de 10 bicouches (a,) 40 bicouches (b) et 80 bicouches (c) et haut d'un dépôt de 40 bicouches (d).

La Figure 5.25, b et d, montrerait une hétérogénéité du dépôt. En effet, comme prévu, la présence de polymère est plus importante au point de stagnation qu'à l'extrémité haute du dépôt. Sur ces mêmes figures, les pics du sodium autour de 22 s proviennent du sodium présent à l'interface silice/silicium comme mis en évidence à la Figure 5.24.

On constate, Figure 5.25, un signal beaucoup plus faible pour le chlore que pour le sodium. Cela confirmerait les résultats du chapitre 4 (page 101) selon lesquels, les charges du PSS seraient compensées par le sodium tandis que le PAH s'adsorbe sans ses contre-ions. Il faut cependant moduler cette remarque par les sensibilités de détection par GD-EOS, qui peuvent être différentes pour ces deux éléments.

On observe aussi une diminution de la hauteur des pics mais un élargissement à mi-hauteur avec le nombre croissant de couches. La quantité en polymères, représentée par l'intégrale des pics, augmente avec le nombre de couches.

Eléments	Bicouches	5	10	15	20	40	80
S	<i>Aire</i>	0,56	1,4	2,6	3,4	7,1	19,8
	<i>Position max</i>	0,2	0,2	0,2	0,3	8,8	18,6
N	<i>Aire</i>	0,09	0,23	0,35	0,55	1,9	6,3
	<i>Position max</i>	0,2	0,2	0,3	0,5	8,3	16
Na	<i>Aire</i>	0,02	0,07	0,06	0,12	0,15	0,16
	<i>Position max</i>	0,2	0,4	1,1	0,3	11,5	33,2
Temps d'analyse		1,9	4,2	4,2	5,5	18,6	34,3
Épaisseur supposée		50 ± 20	110 ± 25	115 ± 25	145 ± 50	490 ± 100	902 ± 150

Tableau 5.1 : Intégral et, position du maximum des pics des éléments, temps d'analyse de l'échantillon et épaisseur déduite de la calibration.

A l'aide de la calibration réalisée au paragraphe précédent et des temps d'analyse des polymères, il est possible de déterminer l'épaisseur des films polymères. Les épaisseurs obtenues (Tableau 5.1) sont du même ordre de grandeur que celles déterminées par FIB et réflectométrie. Ceci n'est cependant valable que dans l'hypothèse où la vitesse d'attaque est la même, pour la couche de silice et celle de polymère.

Ces premiers résultats de spectrométrie à décharge lumineuse montrent que la composition des films polymères peut être analysée même pour un dépôt constitué de quelques bicouches. Cependant, afin d'améliorer les résultats, il faudrait réaliser ces expériences avec des séquences d'abrasion beaucoup plus courtes. Pour cela, il faut se servir de la fonction "pulse" qui permet d'envoyer les ions argon pendant des séquences très courtes et d'attendre un temps plus long pour analyser tous les éléments recueillis. On répète

l'expérience plusieurs fois, afin d'analyser le film en profondeur. Grâce à cette fonction, Shimizu et al. ont pu démontrer les géométries différentes d'adsorption des molécules de thiourée et de benzotriazole sur le cuivre [41]. Pour cette dernière, elles s'adsorbent complètement à plat comme le montre la simultanéité des signaux dus aux atomes de carbone, d'hydrogène et d'azote. A l'opposé, pour la thiourée, la séquence temporelle des signaux, hydrogène, azote, carbone puis soufre montrent que les molécules sont adsorbées perpendiculairement à la surface de cuivre par l'atome de soufre.

IX. Conclusion

Ce chapitre visait à étudier l'influence des paramètres physico-chimiques sur la croissance et la construction du film multicouche. Le rinçage entre chaque adsorption, à l'aide d'une solution sans polyélectrolyte à la même force ionique et au même pH, n'entraîne pas de variation importante d'adsorption, mais un changement de morphologie du film. Le film auto-assemblé présente toujours des agrégats mais avec une hauteur plus faible. La concentration du polyélectrolyte a une influence sur le mécanisme d'adsorption. Les petites concentrations entraînent des adsorptions moins importantes. Cela proviendrait de la polydispersité du polycation et de la sélectivité de l'adsorption vis des masses moléculaires. Les petites molécules s'adsorbent en premier puis elles sont déplacées par les grosses. Pour une concentration de polyélectrolyte donnée, la masse moléculaire du PAH influence la quantité adsorbée totale au contraire de celle du PSS. On a mis en évidence un maximum de l'adsorption à pH 10. Ce maximum d'adsorption proviendrait de l'ionisation maximum du PAH par le PSS à ce pH (chapitre 1). Le film multicouche se concentre en polymère avec l'augmentation de la force ionique par un écrantage plus important des interactions électrostatiques.

L'étude de la construction d'un film multicouche épais a permis de montrer une oscillation globale du signal réflectométrique. Dans cette étude, elle apparaît amortie, probablement à cause d'une absorption de la lumière par le film et à une diffusion du faisceau laser en surface provoquée par la grande rugosité de l'échantillon. Cette étude a aussi montré les limites de la méthode des épaisseurs, ce qui a nécessité le développement d'une approche complémentaire basée sur les extrema des signaux réflectométriques. On détermine l'épaisseur du film multicouche en réalisant une hypothèse sur des valeurs plausibles d'indice de réfraction. Une épaisseur de 2.3 μm a été obtenue après le dépôt de 320 couches de polymères. Cela correspond à une quantité adsorbée de 1.7 g.m^{-2} . Ces épaisseurs ont été

vérifiées à l'aide du FIB. Une étude par microscopie AFM a montré une rugosité importante avec l'augmentation du nombre de couches. Après 320 couches, une différence de hauteur de l'ordre de 1.2 μm est mise en évidence. Enfin, la composition de ces films a été analysée par spectrométrie à décharge lumineuse. Les premières observations apparaissent comme très encourageantes, mais les analyses doivent encore être optimisées.

X. Références bibliographiques

- [1] C. Picart, J. Mutterer, L. Rchert, Y. Luo, G.D. Prestwich, P. Schaaf, J.C. Voegel, P. Lavalle, *Proceedings-National Academy of Sciences Usa*, 2002, **99**, 12531
- [2] M. Kolasinska, P. Warszynski, *Applied Surface Science*, 2005, **252**, 759
- [3] K. Kohler, D.G. Shchukin, H. Mohwald, G.B. Sukhorukov, *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**, 18250
- [4] G. Hoogveen, M.A Cohen Stuart, G.J. Fler, M.R. Bohmer, *Langmuir*, 1996, **12**, 3675
- [5] C.C. Buron, F. Membrey, C. Filiatre, A. Foissy, *Colloids ans Surfaces A*, 2006, **289**, 163
- [6] A. Izquierdo, S.S. Ono, J.-C. Voegel, G. Decher, P. Schaaf, *Langmuir*, 2005, **21**, 7558
- [7] C. Geffroy, J. Persello, A. Foissy, P. Lixon, F. Tournilhac, B. Cabane, *Colloids and Surfaces A*, 2000, **162**, 107
- [8] M. Kolasinska, R. Krastev, P. Warszynski, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, **305**, 46
- [9] G.J Fler, M.A. Cohen Stuart, J.M.H.M. Scheutjens, T. Cosgrove, B. Vincent, *Polymers at Interfaces*, Chapman and Hall, London 1993
- [10] V. Milkova, T. Radeva, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, **308**, 300
- [11] Z. Sui, J.B. Schlenoff, *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2001, **84**, 682
- [12] Z. Sui, D. Salloum, J.B. Schlenoff, *Langmuir*, 2003, **19**, 2491
- [13] C. Porcel, P. Lavalle, G. Decher, B. Senger, J.-C. Voegel, P. Schaaf, *Langmuir*, 2007, **23**, 1898
- [14] M. Losche, J. Schmitt, G. Decher, W.G. Bouwman, K. Kjaer, *Macromolecules*, 1998, **31**, 8893
- [15] S. Dubas, J. Schnlenoff, *Macromolecules*, 1999, **32**, 8153
- [16] D. Yoo, S.S. Shiratori, M.F. Rubner, A.M. Mayes, *Macromolecules*, 1998, **31**, 4309
- [17] R. Steitz, V. Leiner, R. Siebrecht, R.v. Klitzing, *Colloids and Surfaces A*, 2000, **163**, 63
- [18] J. Ruths, F. Essler, G. Decher, H. Riegler, *Langmuir*, 2000, **16**, 8871
- [19] R.A. Mc Aloney, M. Sinyor, V. Dudnik, M. C. Goh, *Langmuir*, 2001, **17**, 6655
- [20] C.C. Buron, *Thèse*, Université de Franche Comté, Besancon, 2004

- [21] **C.C. Buron, C. Filiatre, F. Membrey, C. Bainier, L. Buisson, D. Charraut, A. Foissy**, *Journal of Colloid and Interface Science*, soumis ; titre : Effect of chemical parameters on the growth and the surface morphology of a polyelectrolyte multilayer
- [22] **D. Kovacevic, S. van der Burgh, A. de Keizer, M.A. Cohen Stuart**, *Langmuir*, 2002, **18**, 5607
- [23] **L. Wagberg, G. Pettersson, S. Notley**, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, **274**, 480
- [24] **E. Hubsch, V. Ball, B. Senger, G. Decher, J.-C. Voegel, P. Schaaf**, *Langmuir*, 2004, **20**, 1980
- [25] **V. Bosio, F. Dubreuil, G. Bogdanovic, A. Fery**, *Colloids and Surfaces A*, 2004, **243**, 147
- [26] **T.J. Halthur, U.M. Elofsson**, *Langmuir*, 2004, **20**, 1739
- [27] **C. Picart, G. Ladam, B. Senger, J.-C. Senger, P. Schaaf, F.J.G. Cuisinier, C. Gergely**, *Journal of Chemical Physics*, 2001, **115**, 1086
- [28] **C.C. Buron, C. Filiatre, F. Membrey, C. Bainier, D. Charraut, A. Foissy**, *Colloids and Surfaces A*, accepté ; titre : Effect of Substrate on the Adsorption of Polyelectrolyte Multilayers: Study by Optical Fixed-Angle Reflectometry and AFM
- [29] **A.A. Antipov, D. Shchukin, Y. Fedutik, A.I. Petrov, G.B. Sukhorukov, H. Mohwald**, *Colloids and Surfaces A*, 2003, **224**, 175
- [30] **K. Kohler, D.G. Shchukin, G.B. Sukhorukov, H. Mohwald**, *Macromolecules*, 2004, **37**, 9546
- [31] **C. Gao, H. Möhwald, J.C. Shen**, *ChemPhysChem*, 2000, **5**, 116
- [32] **M. Kolasinska, P. Warszynski**, *Bioelectrochemistry*, 2005, **66**, 65
- [33] **C. Picart, P. Lavalle, P. Hubert, F.J.C. Cuisinier, G. Decher, P. Schaaf, J.-C. Voegel**, *Langmuir*, 2001, **17**, 7414
- [34] **J.B. Schlenoff, S.T. Dubas**, *Macromolecules*, 2001, **34**, 592
- [35] **M. Michel, A. Izquierdo, G. Decher, J.-C. Voegel, P. Schaaf, V. Ball**, *Langmuir*, 2005, **21**, 7854
- [36] **Y. Lvov, G. Decher**, *Crystallography Reports*, 1994, **39**, 696
- [37] **J. Orloff, M. Utlaut, L. Swanson**, *High Resolution Focused Ion Beams*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2003.
- [38] **J.C. Charbonnier, H. Hocquaux, D. Loison**, *Techniques de l'ingénieur, traité Analyse chimique. Caractérisation*, 1993, vol **P4**, 2715-1

[39] **C. Porcel, P. Lavallo, V. Ball, G. Decher, B. Senger, J.-C. Voegel, P. Schaaf**, *Langmuir*, 2006, **22**, 4376

[40] **M. Salomaki, I.A. Vinokurov, J. Kankare**, *Langmuir*, 2005, **24**, 11232

[41] **K. Shimizu, R. Payling, H. Habazaki, P. Skeldon, G.E. Thompson**, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, **19**, 1

Chapitre 6

Stabilité des films auto-assemblés

I. Introduction

Ce chapitre s'intéresse à la stabilité des films auto-assemblés dans des conditions différentes de celles de construction (pH et force ionique). Un des domaines d'application des films multicouches est l'encapsulation de produits actifs. Il faut donc réussir à produire des enveloppes qui soient stables dans un milieu donné et capable de libérer le principe actif dans un autre milieu. Cela peut entraîner le transfert des capsules dans des milieux de pH et de force ionique différents. Par exemple, si le principe actif est un médicament, qui doit se libérer dans l'intestin, il doit traverser l'estomac, très acide, sans être relargué avant d'atteindre l'intestin, basique. Par ailleurs, il peut être souhaitable dans certains cas de contrôler la cinétique de relargage, donc celle d'évolution de la perméabilité de l'enveloppe des capsules, voire même sa disparition totale. N'oublions pas également l'aspect stockage des capsules où elles doivent démontrer une parfaite stabilité. C'est pourquoi la stabilité et la dégradation du film multicouche doivent être étudiées en vue de l'aspect applicatif.

Dans un premier temps, un bilan bibliographique sera réalisé sur les différentes méthodes utilisées et les résultats obtenus concernant la stabilité des films lors de la variation de la température, du pH et de la force ionique. Ensuite, la stabilité du film multicouche sera analysée en fonction des solutions injectées et pour différents nombres de couches déposées. Le film sera immergé dans une solution sans polymère mais avec le même pH et la même force ionique que ceux de construction. On poursuivra l'étude de la stabilité en injectant une solution sans polymère mais à des pH et forces ioniques différents par rapport aux conditions de dépôt ($\text{NaCl } 10^{-2} \text{ M}$ et pH 9), et pour un nombre de couches déposées croissant de 1 à 10. On étudiera l'influence du protocole expérimental de fabrication du film sur les résultats réflectométriques pour un même pH final. Ces différentes études permettront de mettre en évidence encore une fois, le comportement différent des polymères et de confirmer et de compléter le mécanisme proposé précédemment.

On terminera ce chapitre sur l'influence du PEI, utilisé en première couche, sur la stabilité des films. Cette étude se fera en modifiant le pH et la force ionique des solutions de rinçage par rapport au condition d'adsorption.

Ces différentes approches seront réalisées par réflectométrie laser et complétées par l'analyse morphologique des films à l'aide de la microscopie à force atomique. La réflectométrie laser est bien adaptée à ce type d'étude comme l'ont montré les résultats de Hoogeven et al. sur la stabilité [1] et les études réalisées sur la réversibilité de l'adsorption par Meszaros et al. [2] et par Roques-Carmes et Buron au laboratoire [3-4]

II. Etude bibliographique

Le mécanisme de construction des polyélectrolytes est très étudié actuellement. Cependant, le nombre de publications sur la stabilité des films formés est nettement moins conséquent.

II.1. Effets de la température

Ces travaux ont été menés par l'équipe du MPKIG. Un film multicouche est réalisé sur des particules de silice ou de mélamine formaldéhyde. Les particules sont ensuite dissoutes à l'aide d'acide fluorhydrique ou d'acide chlorhydrique, ce qui permet d'obtenir des enveloppes contenant une phase liquide (capsules).

Lorsque les capsules, sont introduites dans un bain-marie, l'augmentation de la température entraîne une diminution du diamètre de la capsule simultanément à une augmentation de l'épaisseur de la paroi. Ceci provient d'un changement de conformation des polymères adsorbés, de linéaire vers une conformation pelote [5-6]. Pour une dernière couche déposée de PSS, une contraction de la capsule est observée [5-6]. A l'opposé, quand le polycation est adsorbé en dernier, la capsule se gonfle avec le PDADMAC [5, 7] et se contracte avec le PAH [6, 8]. Le gonflement est causé par la répulsion entre les charges positives [5]. Ce comportement différent peut être attribué à la variation de la distance entre les charges de deux monomères de polymères. Dans le cas de PDADMAC/PSS la distance entre les charges des polymères est différente et entraîne de faibles interconnexions entre les charges de PDADMAC et celles du PSS. Le PAH et PSS présentent des distances comparables entre les charges des monomères ce qui permet la formation d'un réseau plus dense dans le film multicouche aboutissant finalement au rétrécissement du film lors du chauffage [9]. Les deux processus de réarrangement, contraction ou gonflement des capsules, se révèlent être fonction de la température et du temps d'incubation.

II.2. Effets du pH

L'influence du pH sur la stabilité des films multicouches va dépendre bien évidemment des couples de polymères utilisés. En effet, tous les polymères n'ont pas des densités de charges variant de la même façon avec le pH.

Après formation du film, la diminution de pH, entraînant une protonation du PAH, provoque alors une diminution de rugosité [9], mais pas de variation d'épaisseur du film [9, 10]. Une augmentation de l'excès de charge dans le film auto-assemblé est utilisée pour lier ou relarguer des composants à faible masse moléculaire tels que des médicaments ou des colorants [11, 12].

Au contraire, une diminution de la charge du polymère, par augmentation ou diminution du pH, conduit à une augmentation significative de l'épaisseur du film polymère PAH/PSS [10]. Le film se dissout complètement pour les couples PAH/PMA (acide poly(méthylacrylate)) [14, 15], PMA/QPVP (poly-4-vinylpyridine quaternisé) [16] et P4VP/PMA (poly(4-vinylpyridine)) [17] lorsque la charge de l'un des deux polymères devient nulle. Cependant cette destruction du film peut être évitée en augmentant la masse moléculaire d'un des polymères [14]. Au lieu de se détruire le film se gonfle alors. Un rinçage basique sur le PAH rend le film plus hydrophile [18] et moins rugueux [9].

Les variations de pH sont aussi utilisées, par Sui et Schlenoff, pour contrôler le flux électroosmotique dans les microcanaux [19]. Lors de la modification du pH, la morphologie du film multicouche évoluerait. Sui et Schlenoff ont suggéré un mécanisme de dissipation des charges électrostatiques dans le film par la migration de l'excès de charge à la surface du film via les réarrangements macromoléculaires ou les charges "d'extrusion" [20].

Dans le cas de capsules, la porosité réversible a aussi été utilisée pour concevoir des capsules présentant une perméabilité fonction du pH [21, 22]. Une capsule peut être construite avec une certaine porosité, qui peut être changée par variation de pH [23]. Un gonflement et une réduction de l'épaisseur, générés par un changement de pH, ont été aussi trouvés par Hiller et Rubner [24].

II.3. Effets de la force ionique

Un autre paramètre important dans la construction des films multicouches est la force ionique du milieu. Cette dernière influence l'écrantage des interactions électrostatiques intra- et inter-chaînes des polymères.

La stabilité des films multicouches en fonction de force ionique de la solution dans laquelle les films sont immergés est fonction de la paire de polymères choisis [25]. En effet, l'épaisseur augmente avec la force ionique pour les couples PAA/PDADMAC et PSS/PDADMAC alors qu'elle reste inchangée pour PSS/PAH. Pour les deux premiers couples, les films commencent à se décomposer à partir d'une force ionique respective de 0.3

et 2 M. L'influence de la concentration saline est aussi fonction du pH de la solution. Dubas et al. ont montré qu'à pH 11 l'épaisseur du film de polyélectrolyte, PDADMAC/PAA, restait constante jusqu'à une valeur de force ionique de 0.4 M. Au dessus de cette valeur, ils constatent une diminution de l'épaisseur du film provenant de sa destruction partielle [26]. La force ionique croissant, les charges du polymère augmentent et les interactions électrostatiques entre les polymères sont de plus en plus écrantées. Cet écrantage provoque un changement de conformation des polymères entraînant une augmentation de l'épaisseur du film. Lorsque l'écrantage des interactions polymère-polymère est trop important, le film gonfle puis se dissocie [14-15, 26].

La présence de sel peut stabiliser le film. Tjipto et al. [27] ont fabriqué un film PAH/PSSMA (co polymère styrène sulfonate – acide maléique) à pH 2 et 5.8 qui est stable uniquement quand dans la solution de dépôt, une concentration de sel de 0.5 M en NaCl est présente [27]. En l'absence de sel, un grand nombre de groupements carboxyliques sont non dissociés alors qu'ils sont ionisés et écrantés avec une concentration de 0.5 M. L'immersion du film dans une solution à pH 11 entraîne bien évidemment une ionisation des groupements carboxyliques. En l'absence de sel, le film se trouve donc en présence d'un excès de charges négatives (COO^-) et des molécules de PSSMA sont éjectées du film afin de rétablir son électroneutralité. En présence de sel, ces groupements ionisés sont écrantés par les ions adsorbés lors de l'étape de fabrication [26-27].

Le changement de force ionique entraîne des modifications importantes de morphologie. Ainsi Ferry et al. [28] montrent un changement de morphologie lors du rinçage (final ou intermédiaire) du film PAA/PAH à une force ionique plus faible (0 M) que celle utilisée pour la construction du film (0.2 M). Mc Aloney et al. [29] montrent une diminution de la rugosité du film PDADMAC/PSS lorsque le film est plongé dans une solution de force ionique plus faible ou équivalente. La diminution de rugosité est fonction de la force ionique. Le temps nécessaire à cette réduction est plus long lorsque la force ionique diminue [29]. Cette dernière observation est aussi faite par Dubas et al. [25]. La force ionique importante augmente la mobilité des chaînes de polyélectrolytes, ce qui permet de combler les vallées formées précédemment.

En conclusion, l'immersion du film dans une solution de force ionique supérieure à celle de construction entraîne un gonflement du film suivi d'une éventuelle destruction à cause d'un écrantage trop important des interactions polymère-polymère. Au contraire, lors de rinçage à force ionique plus faible ou équivalente, la rugosité du film diminue plus ou moins vite suivant la force ionique.

II.4. Effets du poly(éthylène imine)

Kolasinska et al. [9] montrent qu'une précouche de PEI permet une meilleure stabilité du film multicouche et une rugosité plus faible. Cette étude a été faite dans des conditions de dépôt différentes et en utilisant la réflectométrie à rayon X, l'ellipsométrie et l'angle de contact.

Après avoir présenté les différents résultats de la littérature qui sont parfois apparemment contradictoires, il a été décidé de réaliser une étude de la stabilité du film multicouche avec une première couche de PAH ou PEI en fonction de deux paramètres physico-chimiques de la solution de rinçage (pH et force ionique). Pour ces études, la réflectométrie laser et la microscopie AFM seront utilisées et l'analyse de la stabilité sera réalisée pour un nombre de couches variant de un à dix. Le protocole expérimental pour l'analyse de la stabilité des couches de polyélectrolytes est exposé ci-dessous..

III. Protocole expérimental

Pour toutes les expériences, les mesures réflectométriques commencent avec l'injection de la solution saline (10^{-2} M NaCl, pH 9) sans polyélectrolyte pendant 5 minutes. En solution dans cette dernière, PAH et PSS sont ensuite injectés alternativement pendant 10 minutes chacun, à une concentration 10^{-2} g.L⁻¹ avec NaCl 10^{-2} M et pH 9. Aucun rinçage n'est effectué entre chaque injection.

Un rinçage est effectué seulement à la fin de la construction du film avec une solution de NaCl pendant une longue période. Cette solution est soit au même pH et à la même force ionique, soit à la même force ionique avec différents pH, ou soit au même pH avec différentes forces ioniques. L'étude se fera en fonction du dernier polymère déposé et du nombre de couches.

Pour comparer plus facilement les altérations des signaux réflectométriques provoquées par les différents rinçages, nous avons été amenés à "normaliser" le signal obtenu à l'issue de la construction du film initial (NaCl 10^{-2} M, pH 9). En effet, la répétitivité des expériences étant de l'ordre de 15%, pour une même série d'expériences, tous les graphes ont été réajustés afin que le dernier plateau d'adsorption soit identique.

IV. Stabilité du film lors du rinçage dans les mêmes conditions que celles de sa fabrication

Dans ce paragraphe, la stabilité du film auto-assemblé est examinée après adsorption de dix couches de polyélectrolytes. Les films formés sont rincés dans les mêmes conditions de force ionique et de pH que lors de leur formation. Les expériences sont réalisées pour des films construits soit à force ionique égale à 10^{-2} et à pH variable, soit à pH 9 et à plusieurs forces ioniques.

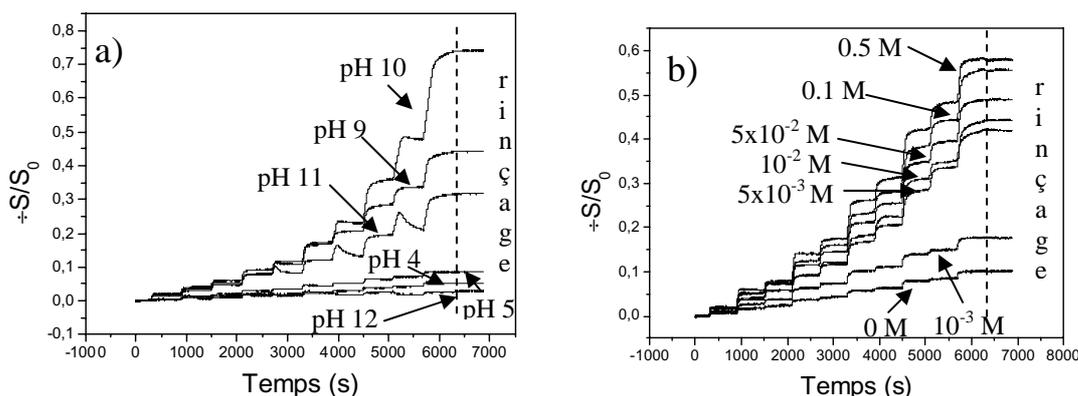


Figure 6.1 : Stabilité du film de 10 couches de PAH/PSS pour différents pH à force ionique 10^{-2} M (a) et pour différentes forces ioniques à pH 9 (b). Les films sont réalisés dans les mêmes conditions que lors de leur rinçage. ($C_p = 0.01$ g.L $^{-1}$, $I = 10^{-2}$, pH 9, $M_{mPAH} = 70$ kDa, $M_{mPSS} = 70$ kDa)

Dans ces conditions, aucun des signaux réflectométriques n'a été modifié par un rinçage avec une solution sans polymère mais avec un pH et une concentration saline identiques à la solution de fabrication du film. Ces résultats ont déjà été constatés par d'autres auteurs [10, 15] et ils démontrent la possibilité de conserver ces films dans la mesure où l'on garde le même pH et la même force ionique.

V. Influence du pH sur la stabilité du film suivant le nombre de couches adsorbées

La stabilité du film auto-assemblé est analysée ici en fonction du nombre de couches déposées et du pH de la solution de rinçage.

V.1. Film se terminant avec un dépôt de PSS : SiO₂-(PAH/PSS)_x, x = 1, 2, 3, ..., 5

V.1.a. Etude réflectométrique

Les résultats expérimentaux concernant la stabilité de films se terminant par l'adsorption du PSS sont récapitulés Figure 6.2.

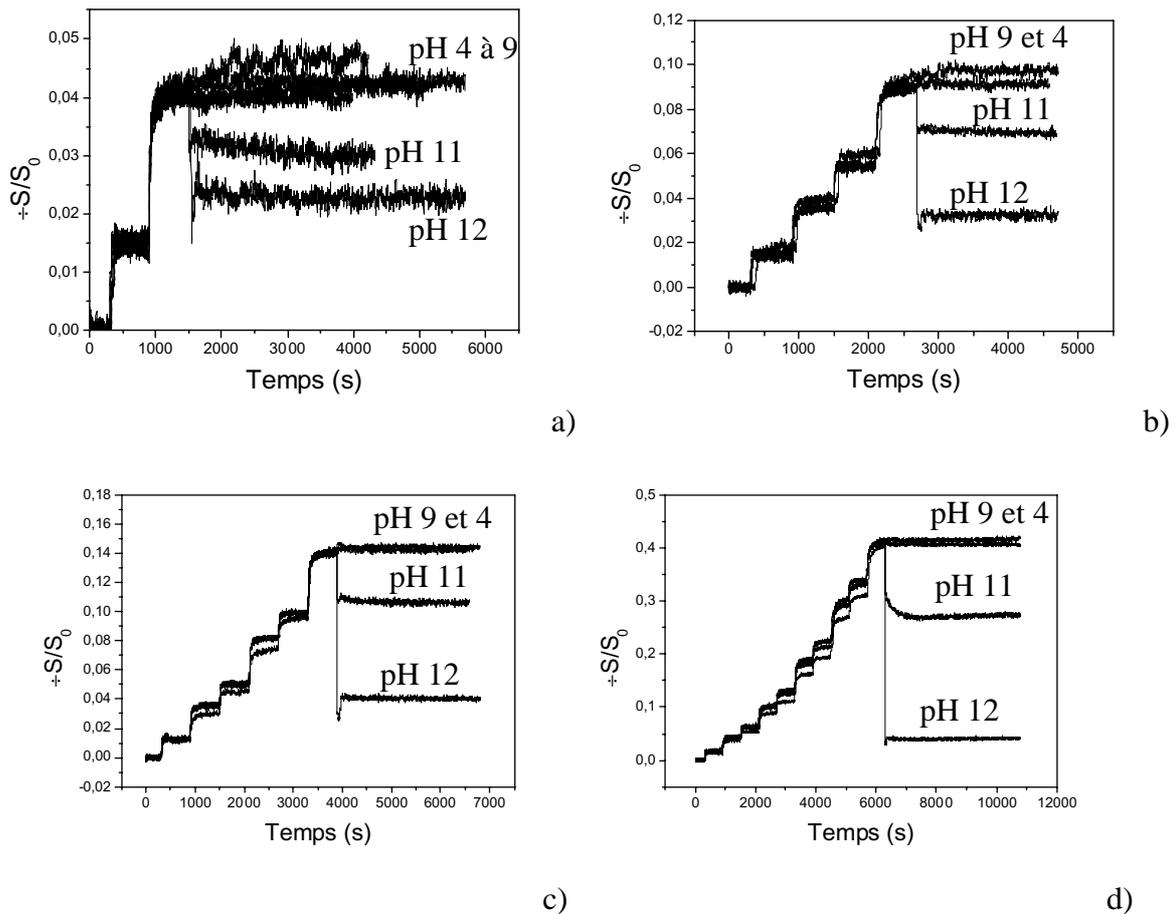


Figure 6.2 : Variation du signal réflectométrique lors de l'injection d'une solution de NaCl 10^{-2} M à différents pH pour : a) une bicouche b) deux bicouches, c) trois bicouches, d) cinq bicouches ($C_p = 0.01$ g.L⁻¹, $I = 10^{-2}$, pH 9, $M_{mPAH} = 70$ kDa, $M_{mPSS} = 70$ kDa)

La figure 6.2 montre une stabilité des signaux réflectométriques dans le cas des pH de rinçages inférieurs à 9 et ce quel que soit le nombre de bicouches (ici entre 1 et 5). A l'opposé ceux-ci diminuent pour des pH supérieurs à 9 (Tableau 6.1). La diminution des signaux dans ce cas, ne peut pas être due à un effet d'indice. En effet, l'indice de réfraction d'une solution saline est 1.3333 à pH 12 et celui de la solution avec polymère à pH 9 1.3331.

Quand le PSS est le dernier polyélectrolyte introduit, la surface est principalement recouverte d'agrégats PAH/PSS. Les complexes PAH/PSS sont donc stables tant que le pH est inférieur ou égal à celui utilisé pour l'adsorption (pH 9).

		pH				
		4	5	9	11	12
Nombre de couches	2	0	0	0	29 %	45 %
	4	0		0	26 %	63 %
	6	0		0	25 %	71 %
	8	0		0	27 %	75 %
	10	0		0	33 %	90 %

Tableau 6.1: Pourcentage de diminution des signaux en fonction du pH de la solution NaCl 10^{-2} M de rinçage et du nombre de couches paires déposées.

$$(C_p = 0.01 \text{ g.L}^{-1}, I = 10^{-2}, \text{pH } 9, M_{m\text{PAH}} = 70 \text{ kDa}, M_{m\text{PSS}} = 70 \text{ kDa})$$

Le rinçage du film avec une solution à pH inférieur à 9 induit une augmentation de la charge des molécules de PAH et renforce les interactions PAH/PSS par l'exclusion de contre-ions sodium. C'est pourquoi les agrégats sont stables à pH acide. Des travaux de Hoogveen et al. [1] ont mis en évidence aussi cette stabilité lors de dernières couches de polyanions pour le couple PAMA/PSS. Le film était construit à pH 8, où le PAMA est partiellement ionisé et le PSS complètement chargé, puis rincé avec une solution à pH 4. Ils ne constataient alors aucune variation du signal réflectométrique [1].

Au contraire quand le pH augmente (pH = 10, 11 ou 12), les molécules de PAH deviennent de moins en moins chargées. En conséquence, les interactions coulombiennes entre PAH et PSS diminuent, les complexes se déstabilisent et se dissolvent (Figure 6.2). Avec l'augmentation du nombre de couches déposées, il y a une augmentation du nombre d'agrégats. Lors des rinçages basiques, il y a donc une diminution de plus en plus importante des signaux. De plus, le plateau, Figure 6.2.d, est atteint instantanément lors de l'injection de la solution à pH 12, alors qu'il faut 600 secondes pour une solution à pH 11. Cet aspect cinétique est cohérent avec les remarques précédentes.

Les résultats de ce paragraphe, sont en accord avec les différentes études présentées dans la bibliographie : le film est détruit, lorsque l'un des polyélectrolyte voit sa charge s'annuler (ici pH basique), ou stabilisé quand les interactions polymère-polymère sont renforcées par augmentation de la charge d'un polymère, ici pH acide [10, 14, 16]. Ceci confirme le rôle important des interactions coulombiennes dans la construction de ces films.

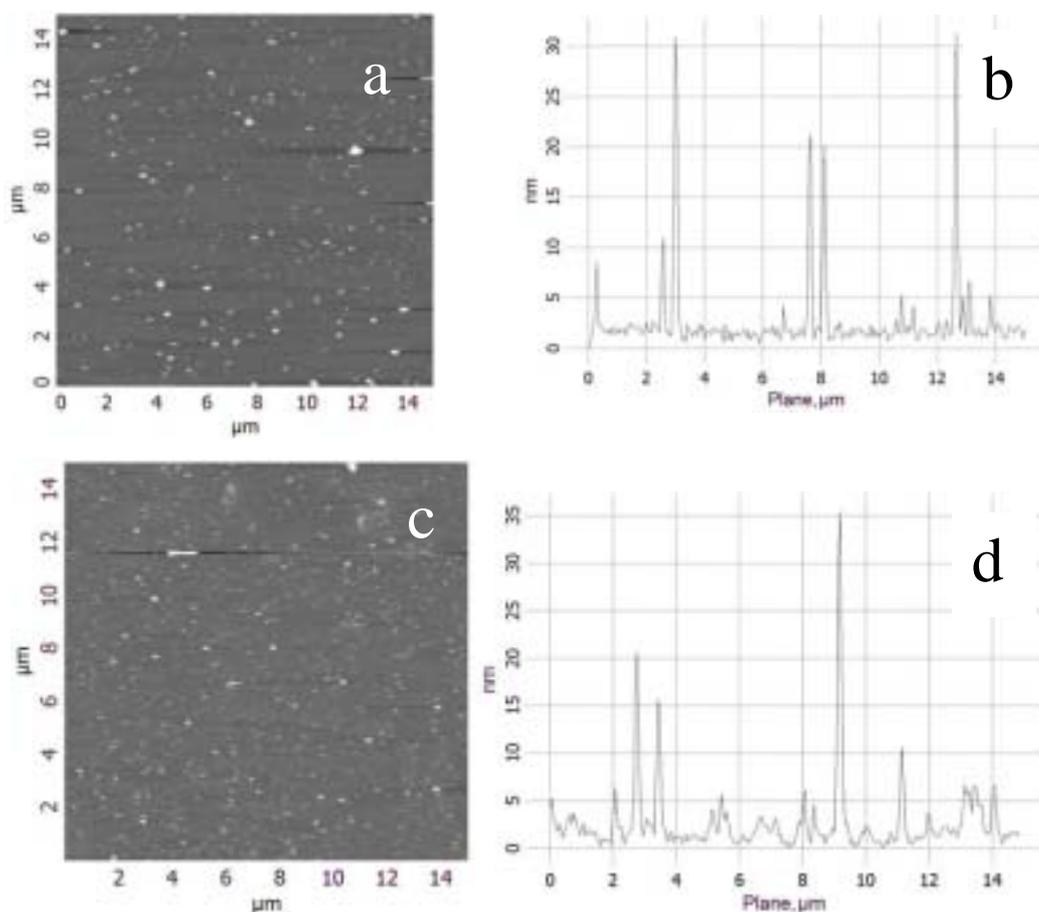
La dissolution du film dans les pH basiques a été observée en microscopie confocale [10, 14] pour des couples PAH/PMA (acide poly(méthylacrylate)), ou PAH/PSS.

On peut se demander si ces différences de comportements suivant le pH induisent un changement de morphologie des films.

V.1.b. Etude AFM

Après le rinçage des films dans des conditions de pH différentes de celles de construction, les dépôts sont analysés par AFM (Figure 6.3).

Au chapitre 4, il a été montré que le rinçage du film réalisé après la dernière adsorption ne modifiait pas la morphologie du dépôt. On peut donc considérer que la morphologie du film après le rinçage à pH 9 constitue l'image de référence (Figure 6.3.c et Figure 6.6.d).



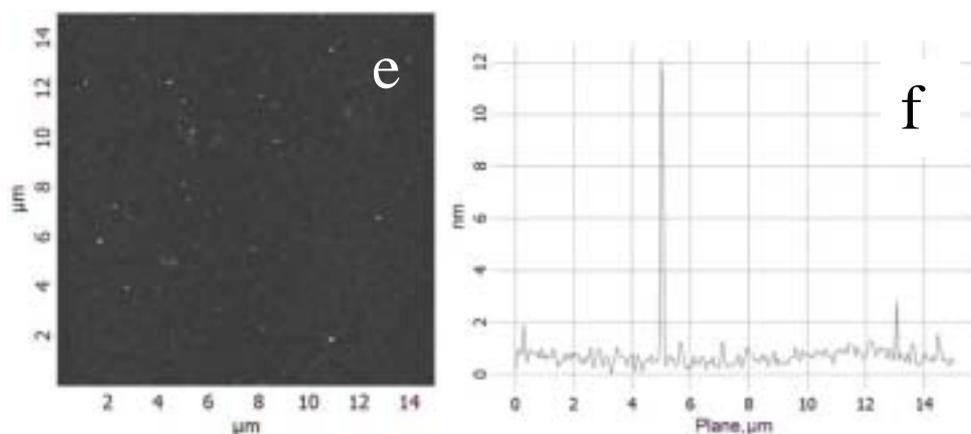


Figure 6.3 : Images topographiques de la surface en mode contact et profil correspondant le long d'une ligne horizontale arbitraire après adsorption de (PAH/PSS)₁₀ et rinçage à différents pH :
 a) et b) : pH 4 ; c) et d) : pH 9 ; e) et f) : pH 12
 ($C_p = 0.01 \text{ g.L}^{-1}$, $I = 10^{-2}$, pH 9, $M_{mPAH} = 70 \text{ kDa}$, $M_{mPSS} = 70 \text{ kDa}$)

La Figure 6.3 met en évidence la diminution en nombre mais aussi en taille des agrégats de polymères lors d'un rinçage dans des conditions basiques. Ce rinçage modifie la morphologie du film en érodant considérablement son relief. Une grande partie des bosses (donc des agrégats de polymères) disparaît, ce qui peut s'expliquer facilement par la diminution de la densité de charge du PAH. Cependant il resterait une certaine épaisseur de film sur le substrat. Cette destruction des agrégats entraîne une diminution de la rugosité comme observée par Kolasinska et al. [9]. Par contre, le rinçage à pH acide ne change rien à la morphologie du dépôt.

V.1.c. Remarques sur le caractère réversible de la construction des films

Nous venons de voir que les films formés à pH 9 restaient apparemment intacts lorsqu'ils étaient immergés dans une solution de pH inférieur. Il est intéressant de souligner maintenant comment le choix du protocole expérimental de fabrication d'un film multicouche permet d'obtenir un résultat différent pour un même pH final.

Par exemple, la Figure 6.4 compare les signaux réflectométriques obtenus, à l'issue d'une construction à pH 4 (Figure 6.4.a) ou pH 5 (Figure 6.4.b), à ceux obtenus après construction à pH 9 puis lavage à pH 4 ou pH 5 respectivement. Dans tous les cas, la concentration de NaCl est 10^{-2} M .

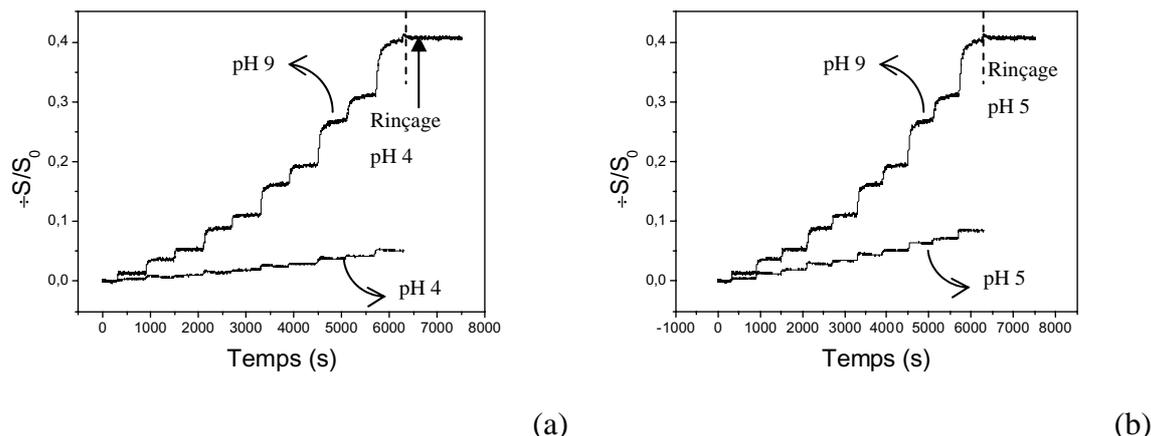


Figure 6.4 : Variation du signal réflectométrique lors de la fabrication d'un film $\text{SiO}_2\text{-(PAH/PSS)}_5$ à différents pH : (a) pH final à 4, (b) pH final à 5.
 ($C_p = 0.01 \text{ g.L}^{-1}$, $I = 10^{-2}$, pH 9, $M_{m\text{PAH}} = 70 \text{ kDa}$, $M_{m\text{PSS}} = 70 \text{ kDa}$)

On constate évidemment que, dans les deux cas, le film construit à pH 9 et rincé à pH 4 ou 5, est beaucoup plus épais que le film réalisé directement en milieu acide. Ce résultat est en accord avec les observations faites pour l'adsorption d'une simple couche de polyélectrolyte sur un substrat. Rappelons les résultats de l'adsorption de poly(vinylimidazole) sur la silice réalisés au laboratoire (Figure 6.5) [30].

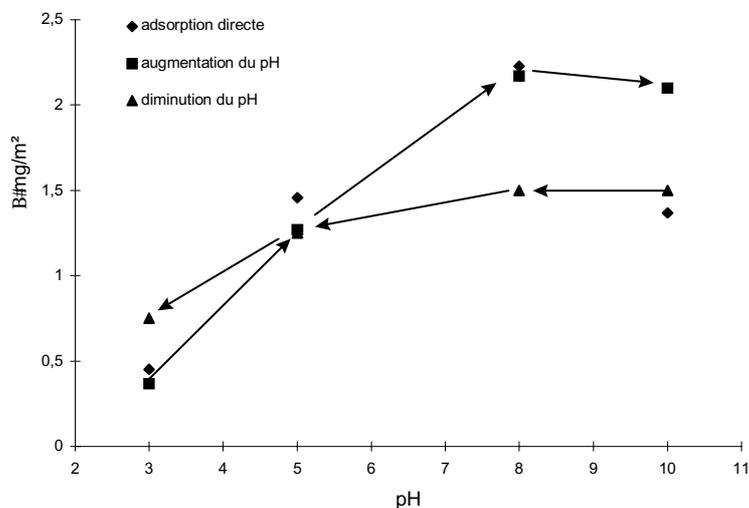


Figure 6.5 : Masses de PVI adsorbées sur or durant les cycles d'adsorptions successifs par modification du pH de la solution de PVI [30].

La figure 6.5 montre pareillement qu'en général la quantité adsorbée à un pH donné dépend du protocole utilisé pour arriver à ce pH. Plus précisément, cette figure montre la quantité adsorbée sur le wafer de silice à différents pH lorsque le polymère est adsorbé à pH 3, puis la solution de polymère modifiée de pH 3 à pH 10 et inversement, ou lorsque

l'adsorption est réalisée directement au pH considéré. Le résultat s'explique assez facilement en considérant que la quantité adsorbée est limitée par les interactions électrostatiques entre le film formé et les molécules qui arrivent dans l'interface, ce que nous avons déjà évoqué. Ici, le polymère est une base faible de pKa voisin de 6 ; cela veut dire que PVI est totalement chargé par capture de protons vers pH 5 et qu'il est quasiment neutre vers pH 10. En conséquence l'adsorption de PVI est importante à pH 9 puisque la silice est fortement chargée et PVI l'est peu, inversement l'adsorption directe à pH 4 est très faible pour des raisons inverses. Lorsque le PVI est d'abord adsorbé à pH 4, le passage à des pH supérieurs permet au film déjà formé de s'enrichir en polymère puisque la barrière électrostatique est « moins sévère », en fait il y a peu de différence entre le film formé en commençant à pH 3 et celui construit directement à chacun des pH. Par contre, lorsque le film est d'abord formé à pH 10 puis, immergé dans des solutions de pH inférieur, l'excès de polymère est rejeté dans la solution, Cette expulsion est due à l'augmentation de densité de charge du polymère. Cette réaction ne met pas en jeu de barrière cinétique de nature électrostatique. On peut supposer raisonnablement que la quantité adsorbée mesurée à la suite d'une diminution de pH est plus proche de sa valeur à l'équilibre thermodynamique que celle mesurée directement en milieu acide.

Revenant sur les résultats obtenus dans la construction d'un film multicouche, où le phénomène de barrière cinétique de nature électrostatique se répète dans chaque étape d'adsorption, on comprend qualitativement le résultat de la figure 6.4, mais d'autres questions peuvent se poser. Est-ce que l'absence de modification du film lors du passage de pH 9 à pH 4 ou pH 5 est « définitive », ou bien est-ce qu'il existe une barrière cinétique liée au désenchevêtrement ou à la réorganisation des molécules ? Lors de la diminution du pH, comment se fait la neutralisation des charges créées sur PAH ? Est-ce qu'il s'établit de nouvelles liaisons avec les groupes ionisés de PSS, avec un rejet des contre ions Na^+ en excès ou est-ce que des ions Cl^- diffusent dans le film ? Nous n'avons pas tenté d'examiner davantage ces questions, ce qui aurait demandé un travail important hors de nos objectifs. Il serait intéressant de développer ces études au regard des applications des films dans les systèmes membranaires et d'encapsulations.

V.2. Film se terminant avec un dépôt de PAH : $\text{SiO}_2\text{-(PAH/PSS)}_x$, $x = 0.5, \dots, 4.5$

Les mêmes expériences de lavage ont été répétées sur des films dont le dernier polymère déposé était le PAH. Les signaux réflectométriques sont présentés Figure 6.6.

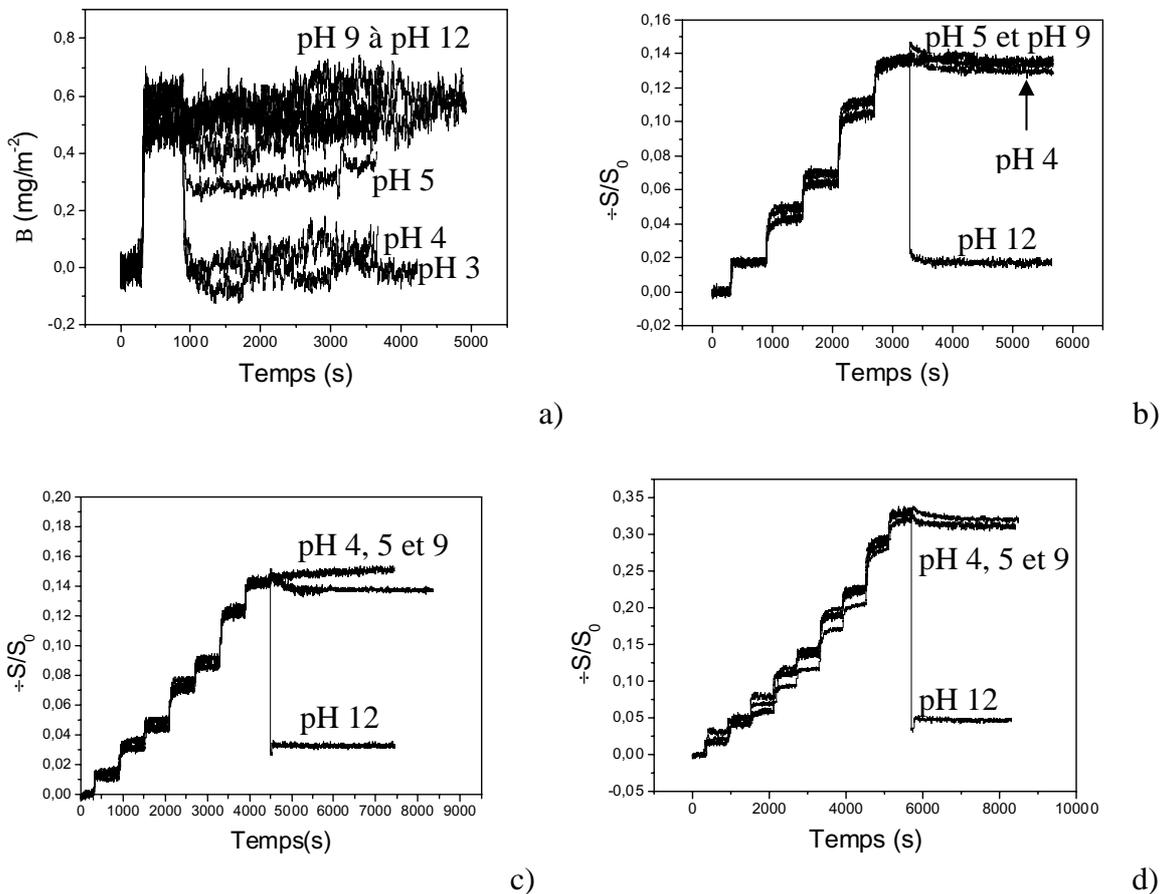


Figure 6.6 : Variation du signal réflectométrique lors de l'injection d'une solution de NaCl 10^{-2} M à différents pH pour (a) une couche, b) cinq couches, c) sept couches, d) neuf couches ($C_p = 0.01 \text{ g.L}^{-1}$, $I = 10^{-2}$, pH 9, $M_{m\text{PAH}} = 70 \text{ kDa}$, $M_{m\text{PSS}} = 70 \text{ kDa}$)

A la différence des films se terminant par PSS, la stabilité vis à vis du changement de pH des films se terminant par PAH dépend du nombre de couche.

Lorsque le film n'est constitué que de la première couche de PAH adsorbée sur la silice à pH 9 (solution NaCl 10^{-2} M) le film reste stable en terme de réponse réflectométrique lorsque le pH de lavage est supérieur à pH 9 (pH 11 et pH 12), par contre le signal décroît fortement lors d'un rinçage en milieu acide. Ce résultat s'explique facilement de la façon suivante.

Lorsque le pH est augmenté de 9 à 11 ou 12, l'ionisation du PAH diminue et celle de la silice augmente. Evidemment, sur la base d'un raisonnement électrostatique, on doit

s'attendre plutôt à une augmentation de l'adsorption pour parvenir à la neutralité électrique de l'interface. Comme la solution ne contient pas de polymère, ce sont les contre-ions Na^+ de l'électrolyte qui assurent l'équilibre de charge.

La première couche de PAH est désorbée partiellement à pH 5 et totalement à pH 4 et en dessous. Ce phénomène est attendu puisque la densité de charge de PAH augmente alors que celle de la silice diminue. On peut considérer que la charge de surface de la silice est nulle en dessous de pH 4. Le fait que l'adsorption soit pratiquement nulle à pH 4 montre qu'il n'existe pas de contribution spécifique (non électrostatique) significative à l'énergie libre de liaison PAH/SiO₂, contrairement aux résultats au laboratoire pour l'interaction PVI/SiO₂ [31-32].

		pH				
		4	5	9	11	12
Nombre de couches	1	100	34	0	0	0
	3	12 %	2 %	0	18 %	44 %
	5	2 %	0	0		87 %
	7	0	0	0		77 %
	9	0	0	0		86 %

Tableau 6.2: Pourcentage de diminution des signaux en fonction du pH de la solution NaCl 10^{-2} M de rinçage et du nombre de couche impaires déposées.
($C_p = 0.01 \text{ g.L}^{-1}$, $I = 10^{-2}$, pH 9, $M_{m\text{PAH}} = 70 \text{ kDa}$, $M_{m\text{PSS}} = 70 \text{ kDa}$)

Après 3 couches de polymères (PAH/PSS/PAH) le résultat est différent. Une fraction du film est détruite en milieu plus acide (Tableau 6.2), mais en quantité moins importante que pour la première et unique couche de PAH. Une fraction du film est aussi détruite par rinçage à pH supérieur. Ce phénomène s'accroît après la 5^{ème} couche de polymères (3^{ème} couche de PAH). Après les 7^{ème} et 9^{ème} couches de polymères (5^{ème} et 7^{ème} de PAH) et probablement au delà, les films sont stables lors des rinçages en milieu acide et sont presque totalement détruits en milieu basique (pH 12). L'ensemble de ces résultats se comprend bien sur la base du modèle de construction que nous avons décrit précédemment.

En effet, rappelons que la croissance du film dans les premières étapes fait intervenir deux types d'interactions. D'une part, le PAH est adsorbé par contact direct avec la silice, ce qui n'est pas possible pour PSS, d'autre part, il est adsorbé par interaction avec le PSS, formant ou grossissant les agrégats de complexes macromoléculaires. A partir de la 5^{ème} couche (3^{ème} couche de PAH) on considère que l'adsorption de PAH ne se fait plus que via les complexes macromoléculaires. En ce qui concerne maintenant la sensibilité au pH de lavage,

on doit donc faire la différence entre les deux types « d'accrochage » des molécules de PAH dans le film.

Les molécules attachées directement et seulement à la silice sont désorbées par lavage en milieu plus acide car la charge de la silice disparaît alors que celle du PAH augmente. C'est principalement le cas pour les 1^{ère} et 2^{ème} couches de PAH, beaucoup moins pour la 3^{ème} couche qui donne une désorption de 2% seulement à pH 4. Il en va autrement pour les molécules attachées au PSS puisque ce dernier est un acide fort, totalement ionisé quel que soit le pH. Donc le rinçage en milieu acide ne détruit pas les complexes PSS/PAH. Les résultats révèlent ainsi qu'après 3 couches de PAH (5 couches de polymères) la totalité des macromolécules PAH sont liées dans des complexes macromoléculaires, autrement dit toute la surface de silice est recouverte d'agrégats. Ce résultat est en accord avec ce qui a été observé précédemment (chapitre 4).

Lors des lavages à pH 12 par contre, la perte de charge de PAH conduit évidemment à la destruction des complexes. On note que l'évolution du signal réflectométrique est très rapide après l'introduction de la solution, la réaction étant quasiment instantanée.

V.3. Réadsorption d'un polyélectrolyte après rinçage du film à pH différents

Les expériences présentées maintenant confirment et complètent les conclusions précédentes. Après avoir construit des films de 5 à 8 couches à pH 9 (étape 1), puis les avoir rincés à pH 12 (étape 2), causant alors la destruction des agrégats, nous avons essayé de réadsorber un polymère en introduisant de nouveau une solution soit de PSS, soit de PAH à pH 9 (étape 4). L'étape 3, rinçage avec une solution de NaCl 10^{-2} M à pH 9, est présente pour vérifier qu'une éventuelle augmentation des signaux réflectométriques n'est pas due au changement de pH de la solution de NaCl. Toutes les expériences ont été réalisées à concentration de NaCl constante 10^{-2} M. Les résultats sont présentés sur la Figure 6.7.

Quel que soit le dernier polyélectrolyte déposé précédemment (PAH a et c ou PSS b et d), seule une adsorption du polymère anionique, PSS, se produit après un rinçage à pH 12. Le rinçage à pH 12 détruit en très grande partie les agrégats PAH/PSS, par disparition des charges du PAH. Il ne reste donc qu'une couche de polymères homogène (Figure 6.3). Cette couche, lors la diminution du pH (de 12 à 9), retrouve un excès de charge positive, grâce au PAH. Il n'est pas exclu qu'il reste quelques molécules de PSS à l'intérieur de ce film mais la formation d'agrégats n'est pas possible car la densité de charge positive est trop importante.

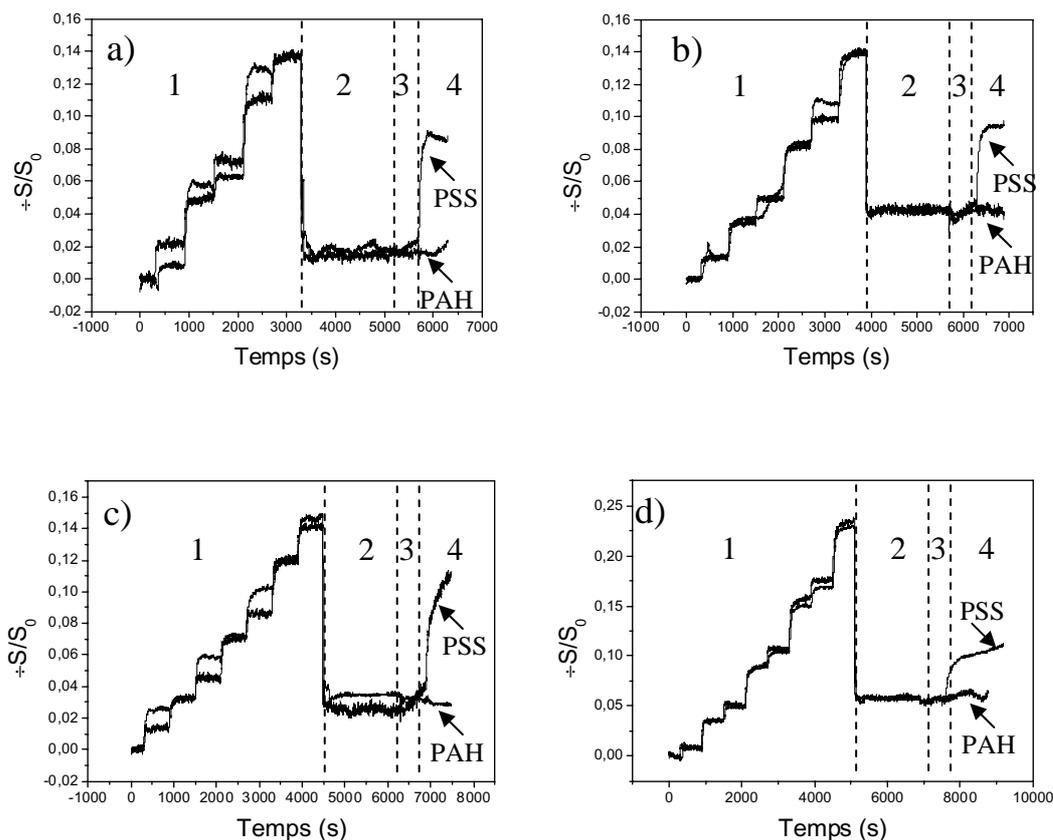


Figure 6.7 : Variation des signaux réflectométriques lors de l'adsorption de PAH et PSS après un film constitué de plusieurs couches puis rincé à pH 12 : a) 5 couches, b) 6 couches, c) 7 couches, d) 8 couches ($C_p = 0.01 \text{ g.L}^{-1}$, $I = 10^2$, pH 9, $Mm_{PAH} = 70 \text{ kDa}$, $Mm_{PSS} = 70 \text{ kDa}$)

Cette série d'expériences a permis de mettre en évidence un film auto-assemblé constitué de coaservats de PAH/PSS sur un film homogène constitué en grande partie de PAH, avec un excès de charge positive, pour les dix premières bicouches. Ce film reste adsorbé sur la surface de silice à pH 12, car l'étude de sa stabilité a montré une non-désorption du film à pH 12 (Figure 6.4).

VI. Stabilité des films vis-à-vis d'un changement de force ionique

Nous avons vu précédemment (chapitres 3 et 5) que la force ionique influence considérablement la construction du film. Les expériences ci-dessous avaient pour objectif de mesurer la résistance des films fabriqués à un changement de force ionique. Les films ont été fabriqués dans les conditions standard à pH 9 et concentration NaCl 10^{-2} M .

VI.1. Etude réflectométrique

Comme précédemment, nous sommes amenés à considérer séparément les films se terminant par un dépôt de PAH et de PSS.

La Figure 6.8 présente les résultats pour des films de 2 et 6 couches de polymères avec terminaison PSS. Les mêmes résultats sont obtenus jusqu'à 10 couches de polymères. On observe que les films ne sont pas sensibles à une diminution de force ionique, par contre le signal réflectométrique diminue un peu par rinçage dans une solution NaCl 10^{-1} M.

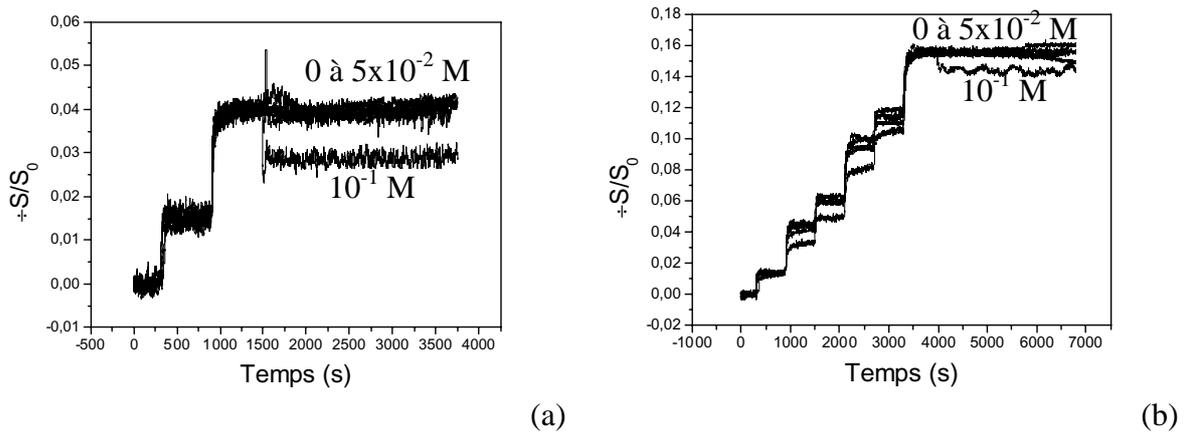
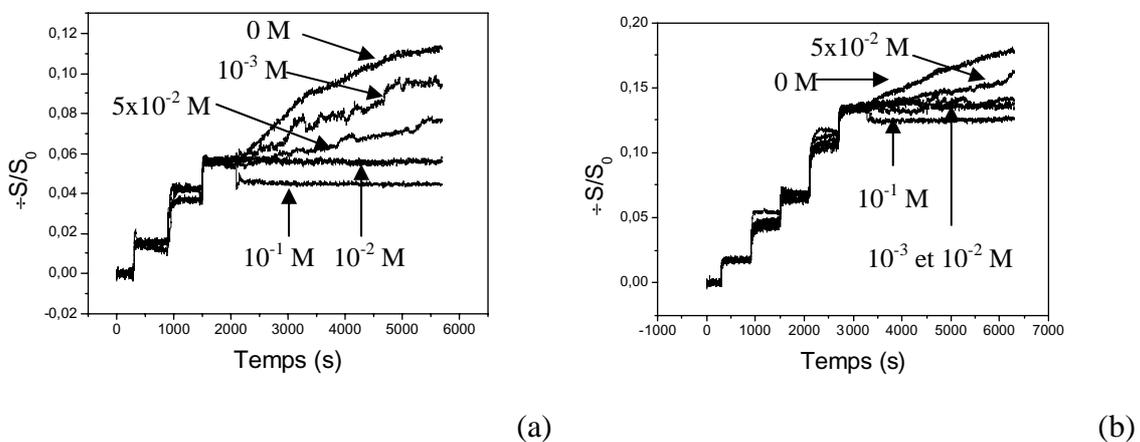


Figure 6.8 : Variation du signal réflectométrique lors de l'injection d'une solution à pH 9 et à différentes concentrations en NaCl : (a) 2 couches, (b) 6 couches.
($C_p = 0.01 \text{ g.L}^{-1}$, $I = 10^{-2}$, pH 9, $Mm_{PAH} = 70 \text{ kDa}$, $Mm_{PSS} = 70 \text{ kDa}$)

Après une adsorption finale de PSS, le film est surtout constitué de coacervats. Ces derniers ne se déstabilisent donc pas avec un changement de force ionique.

La Figure 6.9 présente des résultats d'expériences sur des films de 3, 5, 7 et 9 couches de polymères, terminés par un dépôt de PAH.



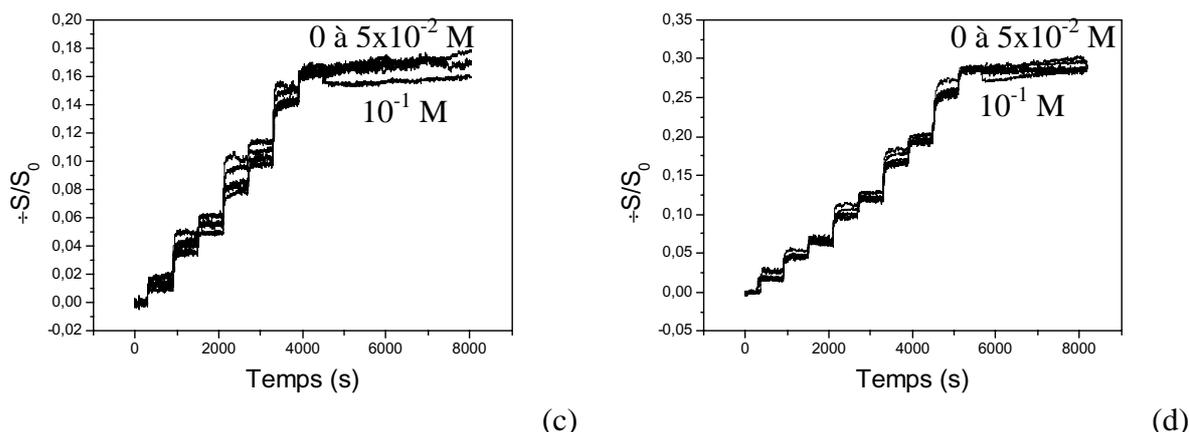


Figure 6.9 : Variation du signal réflectométrique d'une lors de l'injection d'une solution à pH 9 et à différentes concentrations en NaCl : (a) 3 couches, (b) 5 couches, (c) sept couches, (d) neuf couches. ($C_p = 0.01 \text{ g.L}^{-1}$, $I = 10^{-2}$, pH 9, $M_{m_{PAH}} = 70 \text{ kDa}$, $M_{m_{PSS}} = 70 \text{ kDa}$)

Cette fois, on observe que la stabilité dépend fortement du nombre de couches. Dans le cas de 1 (non montré ici), 3 et 5 couches de polymères, les signaux réflectométriques, des films formés dans une solution 10^{-2} M, augmentent progressivement sans vraiment se stabiliser lors du rinçage en milieu de plus faible salinité et de concentration 5×10^{-2} M. Par contre le signal diminue sensiblement et brusquement en milieu 10^{-1} M. Les films d'ordre supérieur (7 et 9 couches et probablement au delà) n'entraînent plus de variation significative des signaux réflectométriques vis à vis d'un changement de concentration saline.

Comme c'est souvent le cas pour l'influence des paramètres physico-chimiques sur les interactions dans les interfaces, le changement de concentration saline peut avoir a priori des conséquences opposées :

- ∄ La diminution de la concentration saline permet d'augmenter l'énergie des interactions électrostatiques entre les groupements ionisés des polymères ($\text{SO}_3^-/\text{NH}_3^+$), ce qui devrait conduire à une plus grande compacité du film. Ces effets devraient être sensibles plutôt à concentration saline élevée, de l'ordre de 10^{-1} ou 1 M.
- ∄ A l'opposé, la diminution de concentration saline augmente les interactions répulsives entre les groupements ionisés d'un même polymère, ce qui normalement (cas d'une monocouche) cause un déploiement des molécules et une diminution de la quantité adsorbée. Dans le cas d'un film multicouche on pourrait s'attendre à une expansion (dilatation) du film. En référence aux monocouches adsorbées, ce phénomène est sensible dans la région de concentration 10^{-4} à 10^{-1} M. De nombreux résultats

expérimentaux révèlent une dépendance linéaire de la quantité adsorbée avec $C^{1/2}$, C étant la concentration d'un électrolyte monovalent [33-35].

- ∄ Enfin la diminution de la concentration saline extérieure au film produit un gradient de pression osmotique qui pourrait conduire à un gonflement du film par pénétration d'eau. L'effet osmotique est proportionnel à la différence de concentration saline ($\Delta P = RTC$, avec R la constante des gaz parfaits, T la température et C la concentration de l'espèce dissoute), il est donc sensible entre 10^{-4} et 1 M.

Au total, cette analyse laisse penser que la diminution de la concentration saline aurait plutôt un effet de gonflement du film que l'inverse. Cependant, le résultat observé est assez complexe, puisqu'il dépend de la nature de la dernière couche et aussi parce qu'il ne peut pas être interprété directement en termes de variation d'épaisseur. Cependant aucun changement d'épaisseur du film multicouche PAH/PSS n'a été enregistré [25, 33] lors de rinçage avec des solutions de force ionique comprise entre 0 et 0.5 M. Les rinçages dans les forces ioniques élevées entraînent un lissage de la surface par un réarrangement des polyélectrolytes [25].

La question est d'abord de savoir si l'augmentation progressive du signal réflectométrique (appelée dérive positive) peut être associée à un gonflement du film ? D'autres possibilités pourraient être un changement d'indice du film à épaisseur constante (oui mais dû à quoi ?) ou à l'effet sur le signal de la différence de concentration saline extérieure, sans que le film ne soit affecté ?

Pour répondre à ces questions nous avons effectué des calculs de sensibilité du signal aux différents paramètres en utilisant le modèle optique décrit dans le 2^{ème} chapitre.

VI.2. Essai d'interprétation de la variation des signaux à partir du modèle

VI.2.a.i. NaCl 0 M, 10⁻³ M,

La dérive des signaux peut être expliquée par un changement d'indice et/ou d'épaisseur des films. En effet, si on considère que le polymère ne se désorbe pas, une augmentation du signal réflectométrique peut être obtenue par une faible diminution de l'épaisseur et une augmentation de l'indice. La diminution de l'écrantage des charges des polymères à force ionique plus faible entraîne une diminution de l'épaisseur car les

interactions sont plus fortes entre les polyélectrolytes. Ce renforcement des interactions polymère-polymère provoque une compression du film. Cependant le signal réflectométrique calculé reste inférieur à celui observé expérimentalement. Cette dérive positive est peut être aussi due au réarrangement des polyélectrolytes dans la couche de polymères adsorbés.

VI.2.a.ii. NaCl 5x10⁻² M

Une explication de la dérive des signaux serait un changement de l'indice et de l'épaisseur. Ce changement d'indice peut se faire par désorption de polymères ou pénétration d'ions Na⁺, Cl⁻ dans le film multicouche. En effet, le rinçage à une force ionique plus importante que celle utilisée pour la fabrication du film peut entraîner une augmentation de l'indice de réfraction sous le seul effet de la diffusion d'ions de la solution vers le film. A partir de cette hypothèse, l'indice de réfraction du film peut s'écrire sous la forme :

$$n_2 = n_{\text{pol}} + \Delta n_i \quad (6.1)$$

avec n_{pol} l'indice de réfraction de la couche de polymères et Δn_i la variation de l'indice de réfraction due à la pénétration des ions dans le film.

La variation du signal réflectométrique en fonction de l'indice de réfraction due à l'introduction des ions Na⁺, Cl⁻ dans le film auto-assemblé est simulée Figure 6.9. Dans cette figure, nous avons fait varier Δn_i de 0 (pas d'ions pénétrant dans la couche) jusqu'à une valeur arbitraire mais permettant de dépasser le signal réflectométrique observé expérimentalement (Figure 6.9).

La Figure 6.9.a montrait une augmentation du signal réflectométrique à une valeur de 0.07 pour un film constitué de trois couches. Cette élévation du signal pourrait s'expliquer par une introduction d'ions Na⁺, Cl⁻ dans le film si la diffusion d'ions augmentait l'indice du film d'une valeur de 0.0015 (Figure 6.10). Si on considère une épaisseur constante du film, cette augmentation d'indice correspond à la présence supplémentaire de 8.77 kg.m⁻³ de NaCl (0.14 mol.L⁻¹) soit 0.4 mg.m⁻². Cela correspondrait à une concentration trois fois plus importante dans le film de polymère que dans la solution. Cette valeur paraît plausible quand on sait que lors de l'adsorption d'un polymère, le film peut se concentrer d'un facteur de l'ordre de 1000.

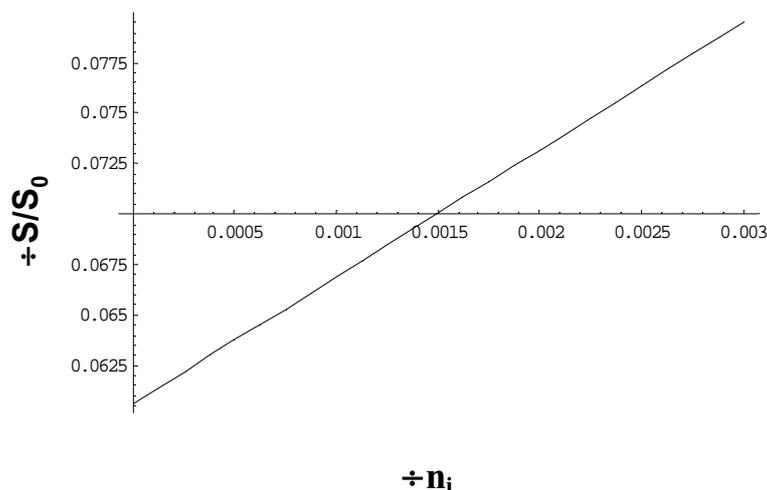


Figure 6.10 : Variation du signal réflectométrique simulé en fonction de l'augmentation de l'indice de réfraction en supposant la pénétration d'ions Na^+ , Cl^- dans le film constitué de $(\text{PAH/PSS})_{1.5}$ ($n_{\text{ads}} = 1.343$, $d_{\text{ads}} = 47.06 \text{ nm}$)

Pour un nombre plus élevé de couches (7 ou 9), il se peut très bien qu'il y ait encore pénétration des ions dans le film multicouche. Cependant, d'après le modèle, pour 9 couches déposées, la dérive positive du signal réflectométrique, pour une pénétration de $0.4 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ de Na^+ , Cl^- , serait trop faible (0.02) et se retrouverait confondu dans le bruit du signal réflectométrique.

VI.2.a.iii. NaCl 10^{-1} M

Lors du rinçage du film à une force ionique de 10^{-1} M en NaCl une diminution rapide du signal réflectométrique a été observée. Deux hypothèses ont été suggérées précédemment à savoir :

- Ø Un changement d'indice et d'épaisseur du film auto-assemblé
- Ø Un écart important d'indice entre la solution de polymère et celle de rinçage.

La dernière hypothèse n'a rien à voir avec les propriétés du film polymère. Cependant, on a montré au chapitre 2, qu'il était possible de déterminer, de manière théorique, la valeur de cette diminution. A l'aide de l'épaisseur et de l'indice de la couche de polymère adsorbé déterminés par la méthode des épaisseurs (à 10^{-2} M), il est possible de calculer la valeur de la chute du signal, due à l'injection de la solution de NaCl 10^{-1} M . Les valeurs simulées et celles observées expérimentalement sont présentées Tableau 6.3.

Couches	Diminution simulée	Diminution expérimentale
3	0.019	0.006
4	0.019	0.009
5	0.020	0.007
6	0.020	0.022
7	0.020	0.01
9	0.023	0.015

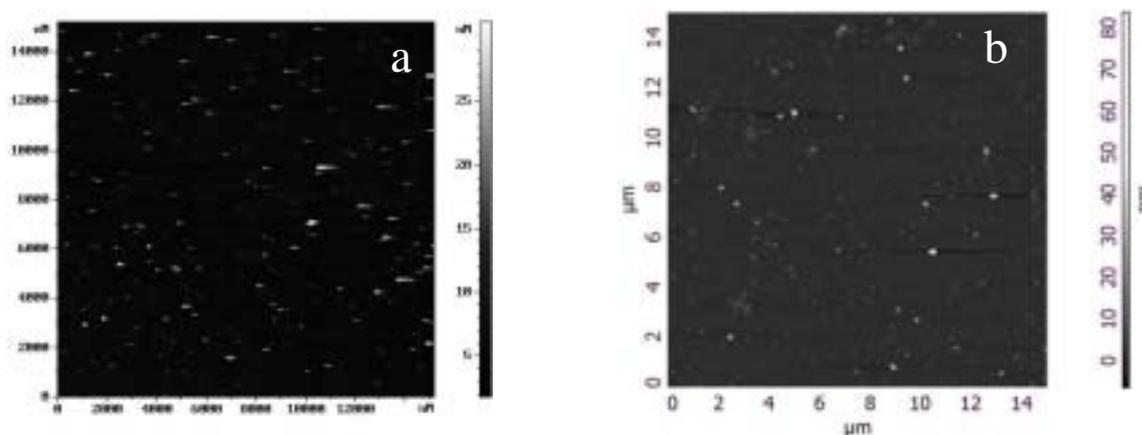
Tableau 6.3 : Chute du signal réflectométrique de façon simulée et expérimentale lors du rinçage d'un film auto-assemblé constitué de différentes couches déposées.

Les valeurs des deux premières couches ne sont pas présentes à cause de l'incertitude importante sur l'épaisseur et l'indice. Le Tableau 6.3 met en évidence une diminution expérimentale beaucoup plus faible que celle simulée. La chute du signal réflectométrique expérimentale étant trop réduite, elle est partiellement masquée par une modification des propriétés du film polymère. Ces changements peuvent provenir d'une variation de l'indice ou de l'épaisseur due à une désorption ou/et une introduction d'ions Na^+ , Cl^- dans le film.

VI.3. Etude AFM

Afin d'essayer de comprendre les phénomènes se produisant lors du rinçage des films à différentes forces ioniques, une analyse AFM des images a été réalisée (Figure 6.11). Pour rendre les images plus lisibles, on n'a pas utilisé la même échelle en hauteur partout

Une diminution de la hauteur des bosses, voire même une disparition totale, est observée pour une force ionique de 10^{-1} M. Ces observations sont aussi valables pour cinq couches de polymères déposées. Cependant, pour les autres forces ioniques de rinçage, il est plus difficile de conclure sur une simple observation visuelle des images.



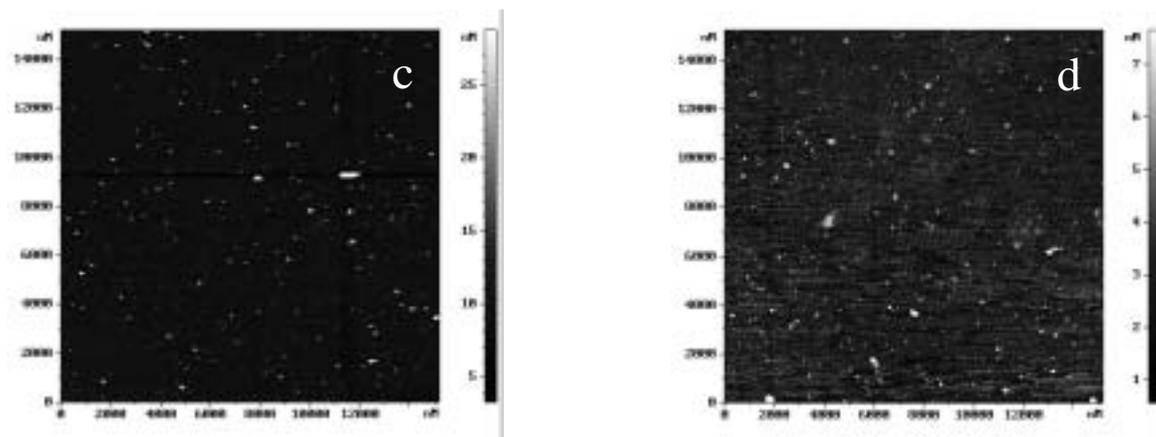


Figure 6.11 : Morphologie de dépôt de trois couches de polymères après exposition à des solutions salines à pH 9 : (a) 0 M, (b) 10^{-2} M, (c) 5×10^{-2} M, (d) 10^{-1} M.
 ($C_p = 0.01 \text{ g.L}^{-1}$, $I = 10^{-2}$, pH 9, $M_{mPAH} = 70 \text{ kDa}$, $M_{mPSS} = 70 \text{ kDa}$)

Une analyse statistique des dépôts a été réalisée sur une zone de $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$. Dans ces carrés, la hauteur de la bosse maximale, la hauteur moyenne des agrégats, la rugosité arithmétique (Ra) ont été déterminées et présentées Tableau 6.4.

I	Pic max (nm)		Pic moyen (nm)		Ra (nm)	
	3	5	3	5	3	5
0	82.9	49.86	5.81	4.52	0.98	1.27
10^{-3}	88.23	67.09	5.97	4.52	1.27	0.84
10^{-2}	89.85	40.55	6.33	4.84	1.06	0.55
5×10^{-2}	66.5	38.6	9.06	5.67	1.07	0.69
10^{-1}	23.94	19.5	3.30	2.6	0.55	0.38

Tableau 6.4 : Hauteur maximale de la bosse, hauteur moyenne des agrégats et rugosité arithmétique (Ra) pour trois et cinq couches de polymères déposées et pour les différentes forces ioniques de rinçage.
 ($C_p = 0.01 \text{ g.L}^{-1}$, $I = 10^{-2}$, pH 9, $M_{mPAH} = 70 \text{ kDa}$, $M_{mPSS} = 70 \text{ kDa}$)

A une force ionique plus faible que celle de construction, on ne constate pas de modification significative de la morphologie du film. Cela pourrait s'expliquer par le fait qu'il faut plusieurs centaines d'heures afin d'observer une diminution de la rugosité lors du rinçage avec des forces beaucoup plus faibles que celles utilisées pour la construction [29].

Pour $5 \cdot 10^{-2}$ M, on remarque une augmentation de l'épaisseur moyenne du film, mais pas de la rugosité. Les ions Na^+ , Cl^- diffuseraient dans le film et diminueraient les interactions polymère-polymère entraînant un gonflement du film multicouche [14, 15].

Pour 10^{-1} M, les différences de morphologie sont toujours aussi prononcées que ce soit pour 3 ou 5 couches. La diminution d'épaisseur constatée par analyse AFM est confortée par les résultats de Dubas et al. qui remarquaient aussi un amincissement à partir d'une certaine force ionique [26]. Les ions Na^+ , Cl^- diffuseraient dans le film et diminueraient les interactions

polymère-polymère entraînant un gonflement dans certains cas [14, 15] suivi d'une destruction des agrégats formés [14-15, 26]. La diminution d'épaisseur proviendrait donc de la destruction des agrégats.

Le rinçage du film auto-assemblé avec des solutions salines modifie la morphologie des dépôts. Ce changement d'aspect s'atténue avec le nombre de couches.

VII. Influence du PEI

Le PEI est un polyélectrolyte cationique souvent utilisé lors de la fabrication de films multicouche. Son utilisation permet d'obtenir des films plus homogènes [18] et plus épais [9].

L'influence d'une couche de PEI sur la stabilité du film multicouche va être étudiée dans les mêmes conditions que précédemment. L'influence de la force ionique et du pH sur la stabilité apportera des informations complémentaires. Cependant, lorsque le PSS est déposé en dernier, le film de PAH/PSS est stable pour des pH inférieurs à 9, il ne sera donc pas étudié avec une précouche de PEI.

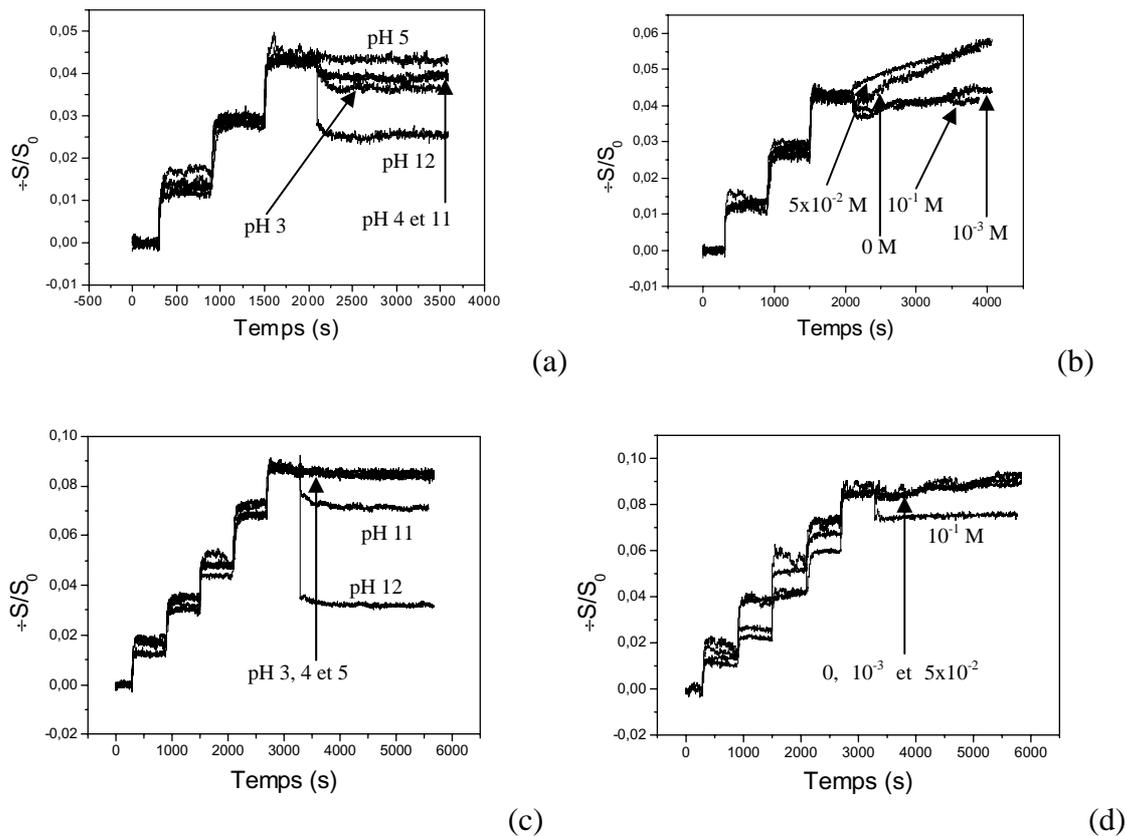


Figure 6.12 : Variation du signal réflectométrique d'un film $\text{SiO}_2\text{-PEI-(PSS/PAH)}_x$ lors de l'injection d'une solution : trois couches (a et b) et cinq couches (c et d) à différents pH (a et c) à différentes forces ionique (b et d) ($C_p = 0.01 \text{ g.L}^{-1}$, $I = 10^{-2}$, $\text{pH } 9$, $M_{m\text{PEI}} = 750 \text{ kDa}$, $M_{m\text{PAH}} = 70 \text{ kDa}$, $M_{m\text{PSS}} = 70 \text{ kDa}$)

La Figure 6.12 montre une instabilité des signaux lors de l'adsorption d'une couche de PEI suivie d'une bicouche (PSS/PAH) (Figure 6.12 a et b) et une stabilité de ceux-ci lorsqu'une bicouche supplémentaire est adsorbée (Figure 6.12 c et d). Le taux de diminution des signaux en présence d'une précouche de PEI ou en l'absence est présenté Tableau 6.5.

pH	% diminution du signal réflectométrique à 3 couches		% diminution du signal réflectométrique à 5 couches	
	PAH	PEI	PAH	PEI
3	12	13	4	0
4	12	7	4	0
5	2	0	0	0
11	18	7		16
12	44	41	87	63

Tableau 6.5 : Comparaison de la décroissance des signaux réflectométriques pour trois et cinq couches de polymères avec ou sans PEI suivant le pH de la solution de rinçage.
($C_p = 0.01 \text{ g.L}^{-1}$, $I = 10^{-2}$, pH 9, $M_{mPEI} = 750 \text{ kDa}$, $M_{mPAH} = 70 \text{ kDa}$, $M_{mPSS} = 70 \text{ kDa}$)

Une première couche de PEI permet d'améliorer la stabilité du film multicouche. En effet, trois adsorptions de polycations suffisent à l'obtention d'une bonne stabilité vis-à-vis d'un changement de pH et de force ionique du milieu. Cette amélioration de la stabilité peut s'expliquer par le fait que la molécule de PEI est plus ramifiée et plus grosse que le PAH. Le PEI recouvrirait donc plus rapidement la surface du substrat et moins de couches de PAH seraient nécessaires afin de recouvrir entièrement la silice.

Une meilleure stabilité dans les pH basiques est observée (Tableau 6.5) avec une précouche de PEI. A pH 9, le PEI est moins chargé que le PAH (chapitre 1, page 30). L'électroneutralité des agrégats (PEI/PSS/PAH) est assurée par un plus grand nombre de contre-ions sodium que les coaservats (PAH/PSS/PAH). Lors du changement de pH, la variation de charges à l'intérieur des agrégats (PEI/PSS/PAH) est donc moins importante que celle dans (PAH/PSS/PAH) et les agrégats (PEI/PSS/PAH) sont donc moins déstabilisés. Ces résultats sont similaires à ceux observés par Kolansinska et al. [9] qui montre un effet stabilisateur du PEI lors des traitements acide ou basique.

VIII. Conclusion

Dans ce chapitre, la stabilité et la réversibilité du film multicouche ont été examinées. Le film auto-assemblé est stable lorsque la dernière couche adsorbée est le PSS, pour un pH inférieur au pH de construction du film (pH 9) et des forces ioniques de rinçage inférieur à 10^{-1} M. Cela signifie donc que les coacervats formés entre le PAH et PSS sont stables dans les

conditions énumérées précédemment. Lorsque le polyélectrolyte cationique s'adsorbe directement sur la surface de silice, le film auto-assemblé résultant est instable à la variation de pH et de force ionique. Il faut un minimum de quatre dépôts de PAH afin que celui-ci soit uniquement en interaction électrostatique avec le PSS et plus avec le substrat. A partir de là, le film est stable. En dessous de 4 couches de polycations, le film est instable à pH inférieur à 9 et pour toutes les forces ioniques différentes de celles de la construction. La diminution de pH entraîne une diminution de la charge de la silice et une augmentation de celle du PAH. L'électroneutralité de la silice est donc assurée pour une quantité de PAH plus faible. Le changement de force ionique de 10^{-2} M à 0 ou 10^{-3} M ne provoquerait pas de modification significative de la morphologie du film mais une réorganisation des polyélectrolytes dans la couche adsorbée entraînant une dérive des signaux. Pour 5×10^{-2} M, l'augmentation du signal peut être provoquée par une diffusion d'ions Na^+, Cl^- , à l'intérieur du film. Ces ions écranteraient les interactions entre les deux polymères entraînant un gonflement puis la destruction des agrégats PAH/PSS à des forces ioniques encore plus élevées, comme 10^{-1} M.

Une première couche de PEI stabilise le film à partir de trois adsorptions de polyélectrolyte cationique. Cette précouche permet aussi de réduire l'instabilité de la multicouche comme le montre la variation moins importante des signaux réflectométriques.

Lors de l'introduction du film auto-assemblé dans des solutions à des pH plus basiques que le pH de dépôt (pH supérieur à 9), il y a destruction de la multicouche par diminution des interactions entre les deux polyélectrolytes. Ceci se produit par une désorption des agrégats, mais il reste cependant une couche de polymère de charge positive. Cette couche, elle, est stable au pH basique.

Ces propriétés, stabilité ou instabilité des films ou des nanocapsules élaborés par auto-assemblage de polyélectrolytes, peuvent se révéler d'un très grand intérêt au niveau applicatif. Ces résultats permettent de prévoir les conditions de construction et de stockage de ces films multicouches en fonction de leurs applications ultérieures comme des enveloppes de nanocapsules ou des revêtements visant à modifier les fonctionnalités d'une surface.

IX. Références bibliographiques

- [1] G. Hoogeveen, M.A Cohen Stuart, G.J. Fleer, M.R. Bohmer, *Langmuir*, 1996, **12**, 3675
- [2] R. Meszaros, I. Varga, T. Gilanyi, *Langmuir*, 2004, **20**, 5026
- [3] C.C. Buron, *Thèse*, Université de Franche Comté, Besançon, 2004
- [4] T. Roques-Carmes, S. Aouadj, C. Filiâtre, F. Membrey, A. Foissy, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, **274**, 421
- [5] K. Kohler, D.G. Shchukin, H. Mohwald, G.B. Sukhorukov, *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**, 18250
- [6] S. Leporatti, C. Gao, A. Voigt, E. Donath, H. Mohwald, *European Physical Journal E: Soft Matter*, 2001, **5**, 13
- [7] C. Gao, S. Leporatti, S. Moya, E. Donath, H. Mohwald, *Chemistry--A European Journal*, 2003, **9**, 915
- [8] K. Kohler, D.G. Shchukin, G.B. Sukhorukov, H. Mohwald, *Macromolecules*, 2004, **37**, 9546
- [9] M. Kolasinska, R. Krastev, P. Warszynski, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, **305**, 46
- [10] C. Dejumat, G.B. Sukhorukov, *Langmuir*, 2004, **20**, 7265
- [11] A.J. Chung, M.F. Rubner, *Langmuir*, 2002, **18**, 1176 ;
- [12] E. Kharlampieva, S.A. Sukhishvili, *Langmuir*, 2004, **20**, 9677
- [13] S.E. Burke, C.J. Barrett, *Macromolecules*, 2004, **37**, 5375
- [14] T. Mauser, C. Dejumat, H. Mohwald, G.B. Sukhorukov, *Langmuir*, 2006, **22**, 5888
- [15] P.M. Biesheuvel, T. Mauser, G.B. Sukhorukov, H. Mohwald, *Macromolecules*, 2006, **39**, 8480
- [16] E. Kharlampieva, S.A. Sukhishvili, *Langmuir*, 2003, **19**, 1235
- [17] T. Mauser, C. Dejumat, G.B. Sukhorukov, *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**, 20246
- [18] M. Kolasinska, P. Warszynski, *Applied Surface Science*, 2005, **252**, 759
- [19] Z. Sui, J.B Schlenoff, *Langmuir*, 2003, **19**, 7829
- [20] Z. Sui, J.B Schlenoff, *Langmuir*, 2004, **20**, 6026
- [21] A.A. Antipov, G.B. Sukhorukov, S. Leporatti, I.L. Radtchenko, E. Donath, H. Mohwald, *Colloids and Surfaces A*, 2002, **198-200**, 535

- [22] **G.B. Sukhorukov, A. Ferry, M. Brumen, H. Mohwald**, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004, **6**, 4078
- [23] **J. Hiller, J.D. Mendelsohn, M.F. Rubner**, *Nature Materials*, 2002, **1**, 59
- [24] **J. Hiller, M.F. Rubner**, *Macromolecules*, 2003, **36**, 4078
- [25] **S.T. Dubas, J.B. Schlenoof**, *Langmuir*, 2001, **17**, 7725
- [26] **S.T. Dubas, J.B. Schlenoff**, *Macromolecules*, 2001, **34**, 3736
- [27] **E. Tjpto, J.F. Quinn, F. Caruso**, *Langmuir*, 2005, **21**, 8785
- [28] **A. Fery, B. Scholer, T. Cassagneau, F. Caruso**, *Langmuir*, 2001, **17**, 3779
- [29] **R.A. Mc Aloney, V. Dudnik, M.C. Goh**, *Langmuir*, 2003, **19**, 3947
- [30] **T. Roques-Carmes**, *Thèse*, Université de Franche Comté, 2002
- [31] **T. Roques-Carmes, F. Membrey, A. Deratani, M. Boehmer, A. Foissy**, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, **256**, 273
- [32] **B. Cabot, A. Deratani, A. Foissy**, *Colloids and Surfaces A*, 1998, **139**, 287
- [33] **R. Steitz, V. Leiner, R. Siebrecht, R.v. Klitzing**, *Colloids and Surfaces A*, 2000, **163**, 63
- [34] **D. Yoo, S.S. Shiratori, M.F. Rubner, A.M. Mayes**, *Macromolecules*, 1998, **31**, 4309
- [35] **J. Ruths, F. Essler, G. Decher, H. Riegler**, *Langmuir*, 2000, **16**, 8871

Conclusion Générale

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été consacrés à l'analyse de la croissance et de la stabilité de films auto-assemblés de deux polyélectrolytes, PSS et PAH. Ces recherches ont été réalisées sur des wafers de silicium oxydés et sur de la silice colloïdale. La principale technique utilisée dans ce travail a été la réflectométrie laser à angle fixe. Cependant, elle a été complétée par la microscopie à force atomique, la spectroscopie à décharge lumineuse et par des analyses à l'aide d'un faisceau d'ions focalisé.

En admettant une hypothèse de proportionnalité entre le signal réflectométrique et la quantité adsorbée, il est possible, après détermination du coefficient de sensibilité A_s de convertir l'un en l'autre. La modélisation optique de l'interaction du faisceau laser polarisé avec le milieu stratifié de l'interface, a permis de définir A_s . Cette relation de linéarité n'est valable que pour de faibles concentrations en polymère et dépend sensiblement de l'épaisseur du substrat. Cependant, ce premier modèle permet de définir les conditions expérimentales, l'angle d'incidence et l'épaisseur du substrat. Cette dernière est choisie à une valeur proche de 100 nm ou de 300 nm afin que A_s ne varie pas drastiquement avec un faible changement d'épaisseur du substrat. Pour ces valeurs, la valeur de A_s est maximale pour un angle d'incidence proche de l'angle de Brewster pour le dioptre eau/silicium, à savoir 70° . Afin de pouvoir convertir le signal réflectométrique obtenu en quantité adsorbée, quelles que soient les conditions d'adsorption et dans le cas d'un film monocouche de polymère, une nouvelle approche a été proposée. Elle s'appuie sur une régression polynomiale d'ordre 2 du signal réflectométrique simulé en fonction de la quantité adsorbée. Ces deux méthodes reposent cependant sur une hypothèse commune, l'épaisseur de la couche adsorbée est fixée à une valeur plus ou moins arbitraire, en général de l'ordre de 5 nm. Dans le cas de films auto-assemblés, ces deux modèles ne sont plus utilisables. En effet, au cours de la formation d'un film de ce type, l'indice et l'épaisseur du film changent pendant chaque adsorption de polymère. C'est pourquoi il est nécessaire de déterminer ces deux paramètres après chaque injection. Pour cela, on a utilisé la méthode des épaisseurs mise au point par C. Buron au laboratoire. Elle passe par la répétition de la même expérience, avec deux épaisseurs différentes de silice, et repose sur l'hypothèse que l'adsorption est indépendante de l'épaisseur de celle-ci.

La partie de ce mémoire consacrée au bilan à ce jour de l'adsorption des polymères en fonction des paramètres physico-chimiques est nécessaire, de nombreuses études de ce type étant disponibles dans la littérature. On a développé plus particulièrement l'étude cinétique de

l'adsorption du PAH sur silice. Elle aura permis de montrer encore une fois que la réflectométrie laser à angle fixe est une technique performante pour ce genre d'étude. En effet, la relation linéaire entre la vitesse d'adsorption initiale et la concentration injectée a permis la détermination de la concentration limite du régime diffusif/convectif et de la valeur du paramètre k , traduisant le transport diffusif/convectif. Cette dernière, déterminée expérimentalement, se révèle comparable à celle calculée. Pour le PAH, dans nos conditions d'étude, l'adsorption est purement diffusif/convective pour des concentrations inférieures à 10^{-2} g.L^{-1} . A partir de cette valeur, la quantité de molécules arrivant à la surface est telle que le substrat se recouvre instantanément et qu'une barrière électrostatique se crée.

L'étude de la formation d'un film auto-assemblé, sur colloïdes ou sur wafers complétés par la microscopie à force atomique, a permis de mettre en évidence le comportement spécifique de chaque polymère et de proposer un mécanisme de construction et de croissance du film. Les films ont été analysés par AFM en milieu liquide et à l'air, aucune différence significative de morphologie n'étant alors mise en évidence. La quantité de PAH adsorbée reste pratiquement constante à chaque injection alors que celle de PSS augmente. De plus, le PAH augmente la hauteur des "bosses" mais diminue leur densité, contrairement au PSS. Ces résultats s'expliquent par le mécanisme d'auto-assemblage ci-dessous. Lors de la première adsorption, le PAH s'adsorbe sur la silice, mais la barrière électrostatique et les répulsions inter-chaînes empêchent un recouvrement complet de la silice. Quand le PSS est injecté, celui-ci s'adsorbe spécifiquement sur le PAH et forme des agrégats neutralisés en très grande partie par des contre-ions sodium. Lors de la troisième couche, le PAH s'adsorbe à la fois sur la silice, par contact direct, mais aussi sur le PSS en expulsant les ions sodium adsorbés précédemment. Ces phénomènes se répètent à chaque injection. Le PSS en formant des agrégats, PAH/PSS, densifie le film et peut diffuser à l'intérieur de ces agrégats. L'électroneutralité de ces derniers est assurée par les ions sodium. Ces études montrent qu'une adsorption minimale de trois couches de polycations est nécessaire pour recouvrir entièrement la surface de silice.

Les paramètres expérimentaux (rinçage, temps d'adsorption, nombre de couches déposées) et physico-chimiques (pH, masse moléculaire, force ionique, concentration des polyélectrolytes) ont aussi été analysés. Le rinçage du film entre chaque adsorption de polymère et le temps d'injection ne changent pas de manière significative la quantité adsorbée. Cependant la morphologie des dépôts, et donc ses caractéristiques (épaisseurs,

indice de réfraction), sont modifiées lors du rinçage entre chaque adsorption de polymère. En effet, dans ce cas, le film est moins épais mais plus dense. La hauteur des agrégats se trouve donc diminuée mais pas leur densité surfacique comme le montre la microscopie à force atomique. Les paramètres physico-chimiques influent de manière plus prononcées sur les quantités adsorbées des polymères. En effet, celles-ci augmentent avec la force ionique, les agrégats formés étant plus larges et plus hauts. La quantité adsorbée est maximale à pH 10 où le PSS augmente le plus l'ionisation du PAH lors de la formation d'agrégats PAH/PSS. Lorsque le nombre de couches augmente, le signal réflectométrique "oscille" globalement. Cette oscillation apparaît "amortie", probablement à cause d'une absorption de la lumière par le film et d'une diffusion du faisceau laser à la surface du film provoquée par une rugosité croissante. Cet amortissement du signal ne permet plus l'exploitation des données par la méthode des épaisseurs. En fixant l'indice de cette couche, il est cependant possible d'évaluer l'épaisseur du film à l'aide de la simulation et des positions des maxima et minima de la courbe réflectométrique. Les épaisseurs trouvées sont en adéquation avec celles déterminées par l'utilisation d'un faisceau d'ions focalisé. Une étude par microscopie AFM a montré une absence de lissage de la surface contrairement à ce qui a été constaté par d'autres auteurs.

Une étude visant le côté applicatif des films auto-assemblés constitue la fin de ces travaux. Plus particulièrement, il s'agissait du stockage des nano-capsules et du contrôle du relargage de produit actif dans le milieu souhaité. C'est pourquoi les films auto-assemblés ont été soumis à des milieux de conditions différentes de celles de fabrication. Ainsi, un film se terminant par du PSS est toujours stable à des forces ioniques plus faibles ou légèrement supérieures. Cela est aussi le cas aux pH renforçant les interactions polymère-polymère (pH acide ici). Dans le cas d'un polycation terminal, le film est stable dans les mêmes conditions que précédemment, si le polycation a entièrement recouvert la surface du substrat, et qu'il ne subsiste plus que des interactions polymère-polymère. Cependant, le film est toujours stable si on le rince avec des solutions à même force ionique et même pH que celles de construction et ce quel que soit le dernier polyélectrolyte adsorbé. Cette stabilité présente un très grand intérêt pour le stockage des nanocapsules. Lorsque le rinçage s'effectue dans des conditions de pH impliquant la diminution des interactions entre les polyélectrolytes, les agrégats PAH/PSS se désorbent. Cependant, ces derniers reposant sur une couche de polymères, il reste une épaisseur de film principalement constituée de PAH. Par ailleurs, la stabilité du film est légèrement améliorée si le premier polyélectrolyte déposé est du PEI.

La réflectométrie laser à angle fixe s'est donc révélée un outil très performant dans l'analyse des quantités adsorbées de polymère. Cependant, la modélisation doit encore être améliorée en considérant un profil de concentration variable et non une marche dans la couche adsorbée. De plus, cette technique doit être couplée avec d'autres méthodes d'analyses permettant de déterminer la morphologie, mais aussi la composition des dépôts. Dans ces recherches, on a utilisé la microscopie à force atomique, ne permettant l'obtention que de renseignements partiels, tels que la rugosité, la morphologie et la hauteur des agrégats, mais pas l'épaisseur totale du film. Cette dernière peut être déterminée par ellipsométrie dans certains cas avec une bonne modélisation du système. Mais elle peut aussi être évaluée à l'aide d'une technique, encore non utilisée dans les films auto-assemblés, le faisceau d'ions focalisé. Facile de mise en œuvre, cette dernière technique a donné des résultats très prometteurs au cours de ce travail.

A ce jour, avec la réflectométrie laser, il n'a pas été possible de comprendre parfaitement les modifications des films auto-assemblés, lors de leurs rinçages à différentes forces ioniques. En particulier, il est impossible par réflectométrie laser de déterminer les quantités de contre-ions présents dans les films et coadsorbés avec les polymères. Une technique devrait permettre cela, la spectroscopie à décharge lumineuse. Au cours de ces travaux, elle n'a pas permis l'obtention d'informations très importantes, mais seulement à confirmer certains résultats. Cependant, un étalonnage de l'appareil et l'utilisation du mode pulse devraient par la suite apporter des renseignements quantitatifs et plus précis sur la localisation des différents constituant des films auto-assemblés : polycation, polyanion et contre-ions.

Le mécanisme de construction et de croissance des films auto-assemblés pourrait aussi être complété par des analyses de fluorescence en champ proche, à l'aide du marquage d'un polymère. La fluorescence devrait être présente sur l'ensemble du film pour du PAH marqué et déposé en dernier, mais localisée au niveau des seuls agrégats quand, le PSS est le dernier injecté. Les premiers résultats, obtenus à ce jour, confirmeraient le mécanisme de construction, et les résultats de stabilité. Pour 3 couches déposées (PAH dernière couche) et après rinçage à pH 3, la fluorescence n'apparaît localisée uniquement que sur les agrégats et non sur l'ensemble du film.

Les résultats présentés dans ce mémoire permettent d'ores et déjà la possibilité de construire des films multicouches possédant des propriétés désirées quant à leur stabilité et leur "solubilisation" partielle ou totale. Ce transfert des propriétés de ces films plans à des enveloppes de nano-capsules devrait constituer la suite de ces recherches.

Résumé

Le mécanisme et la stabilité d'auto-assemblage de deux polyélectrolytes (PAH et PSS) en vue de la nano-encapsulation ont été essentiellement étudiés par réflectométrie laser à angle fixe. Cette technique se révèle très utile pour quantifier la masse de polymère adsorbé en fonction du temps sur un substrat. Dans un premier temps, plusieurs méthodes, de conversion du signal réflectométrique en quantité adsorbée, ont été présentées. Ainsi, dans le cas de film monocouche, une nouvelle approche de conversion des signaux est nécessaire afin de prendre en compte un fort changement d'indice de la solution dû à des concentrations de polymères importantes. Dans le cas de films auto-assemblés, le modèle consiste à considérer une couche adsorbée d'épaisseur et d'indice variant après chaque injection. La deuxième partie, a permis de proposer un mécanisme d'auto-assemblage de ces deux polyélectrolytes. Cette étude réalisée sur substrat plan, à l'aide de la réflectométrie

et de l'AFM, met en évidence des différences de comportement de chaque polyélectrolyte. On a aussi eu recours à une étude sur colloïde pour montrer le rôle important des ions, le changement d'ionisation des polymères et le nombre de couches nécessaire à une couverture complète du substrat. Enfin, cette partie s'est terminée par l'étude de films très épais, constitués d'un nombre de couches allant jusqu'à 320, et nécessitant l'utilisation de techniques nouvelles dans ce domaine, le faisceau d'ions focalisé et la spectroscopie à décharge lumineuse. La dernière partie a traité de la stabilité du film auto-assemblé lors de son rinçage dans des conditions différentes ou non de celles de la construction. Le dernier polyélectrolyte adsorbé et le nombre de couches déposées influent le comportement des films. Ces résultats permettent de prévoir les conditions de conservation de ces films ainsi que celles de déconstruction partielle ou totale en vue du relargage du principe actif contenu dans les capsules.

Mots Clés : Réflectométrie laser, polyélectrolyte, film auto-assemblé, multicouche, mécanisme d'auto-assemblage, stabilité, microscopie à force atomique, adsorption sur colloïde

Abstract

The growth mechanism and the stability of polyelectrolyte films elaborated by multi-steps self association were investigated using principally fixed angle laser reflectometry. The first part of the investigation addressed the conversion of the reflectometric output into the deposited weight of polymer. In the case of a monolayer we have established the range of validity of a linear relationship between the deposited weight and the reflectometric output. In the case of a multilayer film we have used and explored a new approach developed in the laboratory allowing the determination of the stepwise change of the refractive index and the film thickness, leading eventually to the deposited weight.

The second part of the work is dedicated to the experimental elaboration of films with the polyelectrolytes poly(allylamine,HCl) and poly(styrene sulfonate). The influence of the principal operational parameters was screened

(pH, ionic strength, type of electrolytes, molecular weight of polymers, washing between deposition steps, etc). The charge balance and the incorporation of small ions were determined step by step. The elaboration of films on the flat silica substrate in the reflectometric cell was compared with that on colloidal silica. Complementary characterization of the polymer films were made with AFM and Focused ion beam imaging (FIB-SIM), which allowed the determination of the films morphology and roughness. Very thick films were constructed. A growth mechanism was proposed to explain the transition between an early stage (first steps), influenced by the property of the surface and later steps where the growth only depends on the interaction between the two polymers. Finally the stability of 1 to 5 bilayers films was examined upon change of the pH of the solution.

This research was a contribution in the European project NANOCAPS EU NMP4-CT-2003-001428

Keywords: Optical reflectometry, polyelectrolytes, auto-assembled film, multilayer, growth mechanism, stability, atomic force microscopy, adsorption on colloid