



HAL
open science

Assemblage de films polymères par réaction click électrocontrôlée

Gauthier Rydzek

► **To cite this version:**

Gauthier Rydzek. Assemblage de films polymères par réaction click électrocontrôlée. Autre. Université de Strasbourg, 2012. Français. NNT : 2012STRAE003 . tel-00756082

HAL Id: tel-00756082

<https://theses.hal.science/tel-00756082v1>

Submitted on 22 Nov 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉCOLE DOCTORALE de PHYSIQUE ET
CHIMIE-PHYSIQUE

T H È S E

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Strasbourg

Discipline : CHIMIE-PHYSIQUE

Présentée et soutenue publiquement le 19 septembre 2012 par

Gauthier RYDZEK

Assemblage de films polymères
par réaction click électrocontrôlée

JURY

Directeurs : Jean-Claude VOEGEL - Directeur de recherches, INSERM
Fouzia BOULMEDAIS - Chargée de recherches, CNRS

Rapporteurs : Catherine AMIEL - Professeur, Université Paris 12
Alain M. JONAS - Professeur, Université catholique de Louvain

Examineurs : Mir Wais HOSSEINI - Professeur, Université de Strasbourg
Tomaso ZAMBELLI - Chercheur, ETH Zürich

Invité : Pierre SCHAAF - Professeur, Université de Strasbourg

Dieu a créé le volume, le diable la surface.

Wolfgang Ernst Pauli, prix Nobel de physique 1945.

A mes parents,

Remerciements

Merci !!

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

Je tiens tout d'abord à exprimer toute ma gratitude à Fouzia Boulmedais et Jean-Claude Voegel, mes directeurs de thèse, pour leur suivi, leurs conseils, leur disponibilité et leur patience. Merci à Jean-Claude pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et merci à toi Fouzia pour tes encouragements, ton implication extraordinaire, et tes conseils sur la thèse et au-delà. Tous les trois, nous avons su éviter bien des pièges pour faire avancer notre projet. Je vous suis également très reconnaissant pour m'avoir permis d'enseigner à l'université et de présenter mes travaux à l'étranger à de nombreuses reprises : la diversité des activités et des rencontres c'est surtout cela la recherche !

Je remercie les membres du jury Catherine Amiel, Alain Jonas, Mir Wais Hosseini et Tomaso Zambelli qui me font l'honneur de juger ces trois années de recherche.

Ensuite, je veux remercier Jean-François Legrand et Jean-Michel Guenet, directeurs de l'Institut Charles Sadron, ainsi que les administrations de mes deux laboratoires qui m'ont bien aidé lors des voyages (Paule Vannson et Christiane Bouthier).

S'il fallait trouver un moteur pour faire progresser cette thèse, ce serait assurément Pierre Schaaf ! Merci à lui pour sa créativité, son encadrement et ses incroyables facultés à trouver de nouveaux défis .

Je n'oublie pas Bernard Senger, Benoît Frisch et Joseph Hemmerlé qui ont complété le conseil des sages pendant nos réunions et permis aux projets de progresser avec rigueur et justesse. Merci pour vos lumières !

Un grand merci à Loic Jierry toujours impliqué, toujours en forme ! Merci pour tes explications (sur la chimie, sur l'enseignement ...), pour la hauteur de vue que tu sais apporter aux choses et surtout pour ton pragmatisme et ta malice !

Je tiens à remercier Sylvie Bégin, Benoît Pichon et Delphine Toulemon pour ce beau projet commun que nous avons mené. Merci aussi aux personnes suivantes pour leur aide dans mes travaux : Guy Schlatter (LIPHT), Cédric Leuvret (IPCMS), Arnaud Ponche (IS2M), Eric Gonthier, Alae El Haitami, Philippe Mésini, Christophe Contal, Roxane fabre.

J'aimerais témoigner toute ma reconnaissance à Janos Voros et son équipe de l'ETH de Zurich qui m'ont chaleureusement accueilli et "promené" lors de mon séjour chez eux.

Enseigner a aussi été l'occasion de rencontrer des personnes formidables. Merci à Vincent Robert, Patric Lévêque et Quentin Raffy. Un clin d'oeil à mes compagnons de galère en TD d'électromag' (Florence, Constantin, Jean, Hélène, Mathieu, Samir, Jérôme, Inès) et en TP (Alain, Nabil, Goulven, Yashvin). Une pensée aussi pour Pascale Klein, mon mentor de NcT, et mes collègues David, Loic, Benjamin et Alexandra.

Un clin d'oeil à Dominique Vautier et Philippe Lavalle, compagnons de voyages et anges gardiens de l'AFM ! Merci pour votre bonne humeur et nos conversations toujours intéressantes.

A mes collègues thésards, post-docs et membres de l'INSERM, je suis très heureux d'avoir passé ces trois dernières années en votre compagnie : las chiquititas Géraldine Audrey et Armelle, Maxime, Jérémy, Cédric, Hajare, Nadia, Christophe, Julien, Falk, Damien, Morgane, Christian, Valérie, Engin, Eric, Cosette.

A mes colocataires de bureau, le quotidien fut formidable en votre compagnie : Gwenaëlle (3 ans de "pacs" !), Caro (un vrai travail ? frimeuse !), Omar, Serguei et Patrick (mi castellano se mejora !).

Passer trois ans à l'ICS m'a aussi permis de faire la connaissance de Mathias, Emmanuelle, Akkiz, César, Sinem, Tony, Axel-Kévin, Camille, Nathalie, Johan, les 2 Alex, Lydie, Eric, Jean-Laurent, Lionel, Emek, Rita, Johanna, Patricia, Rebecca, Gabriella, Guillaume, Nicole, Nghia, Jean-Nicolas, les babyfoot killers Constantin Georges et Andreas, Arnaud, Rémy, Philippe, Andru, Gladys, Olivier, Joseph, Raoul, Adeline, Franck, Aurélie et les autres (toutes mes excuses si j'en oublie). A tous, je veux dire merci pour les bons moments passés au labo et en dehors.

J'en profite pour saluer aussi le gang des physiciens (11 h 50 ?) : Alain, Didier, Momo, Florian, Estelle, Marie, Antonin, Xitzelle, Yannen. Merci pour m'avoir appris à jouer au tarot, pour les sorties et tout ces moments d'évasion !

Ce travail n'aurait pas pu aller à son terme si je n'avais pas maintenu un équilibre grâce à Léa, Jérôme, Sophie, Michel, Thida, David, Romain, Mathias, Hélène. Un clin d'oeil supplémentaire à Théo ("docteur ès déménagement") et Clément qui ont su me soutenir au quotidien.

Je terminerai en remerciant mes soeurs Hélène, Marianne et Lucie, ainsi que mes parents, mes grand-parents et le reste de ma famille sans qui je n'en serai pas arrivé là.

Table des matières

| | |
|--|----------|
| Assemblage de films polymères par réaction click Électrocontrôlée | i |
| Remerciements | v |
| Table des matières | xii |
| Table des figures | xix |
| Liste des tableaux | xxi |
| Liste des abréviations | xxiii |
| 0.1 Composés chimiques | xxiii |
| 0.2 Méthodes | xxv |
| Introduction générale | 1 |
| 1 Revue bibliographique | 5 |
| 1.1 Multicouches de polyélectrolytes : généralités | 6 |
| 1.1.1 Les précurseurs | 6 |
| 1.1.2 Multicouches de polyélectrolytes assemblées par interactions électrostatiques | 6 |
| 1.1.3 Généralisation à d'autres types d'interactions | 10 |
| 1.2 Multicouches réticulées par liaisons covalentes | 15 |
| 1.2.1 Réticulation post-construction par stimulus physique | 15 |
| 1.2.2 Réticulation post-construction par stimulus chimique | 23 |
| 1.2.3 Réticulation <i>in situ</i> des multicouches | 33 |
| 1.3 Chimie click | 44 |
| 1.3.1 Découverte et mécanisme | 44 |
| 1.3.2 Revêtements multicouches de PAA exploitant la CuAAC | 45 |
| 1.3.3 Extension de cette méthode à d'autres polymères et substrats | 47 |
| 1.3.4 Capsules de polymères réticulées par CuAAC | 49 |
| 1.4 Electrochimie et assemblages moléculaires aux interfaces | 51 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1.4.1 | Electrochimie et multicouches | 51 |
| 1.4.2 | Contrôle électrochimique des assemblages aux interfaces | 58 |
| 1.5 | Contrôle électrochimique de la réaction click | 61 |
| 1.5.1 | Electrochimie de l'élément cuivre | 61 |
| 1.5.2 | Chimie click électrochimiquement contrôlée | 62 |
| 2 | Matériels et méthodes | 65 |
| 2.1 | Matériels et élaboration des échantillons | 65 |
| 2.1.1 | Solutions de polyélectrolytes et molécules fonctionnelles | 65 |
| 2.2 | Méthodes de caractérisation et d'analyse | 71 |
| 2.2.1 | Voltammétrie cyclique | 71 |
| 2.2.2 | Microbalance à cristal de quartz couplée à un module d'électrochimie | 78 |
| 2.2.3 | Microscopie à force atomique | 86 |
| 2.2.4 | Spectrophotométrie UV-visible | 88 |
| 2.2.5 | Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) | 89 |
| 2.2.6 | Spectroscopie Auger | 91 |
| 2.3 | Elaboration des échantillons suivie par Microbalance à Cristal de Quartz | 92 |
| 2.3.1 | Assemblage séquentiel | 92 |
| 2.3.2 | Assemblage tout en un | 92 |
| 3 | Construction séquentielle de multicouches de polyélectrolytes réticulées par réaction click électrocontrôlée | 95 |
| 3.1 | Contexte de l'étude | 95 |
| 3.2 | Protocole de construction | 97 |
| 3.3 | Résultats et discussion | 98 |
| 3.3.1 | Détermination des paramètres du protocole de construction | 98 |
| 3.3.2 | Données de construction et traitement du signal | 100 |
| 3.3.3 | Expériences de contrôle | 101 |
| 3.3.4 | Influence des paramètres de construction | 104 |
| 3.4 | Mécanisme de croissance des films | 108 |
| 3.5 | Réponse des films à une variation de pH | 111 |
| 3.6 | Conclusion | 114 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4 | Auto-construction de films de polyélectrolytes : l'approche morphogénique | 115 |
| 4.1 | Contexte de l'étude | 115 |
| 4.2 | Démonstration du concept d'auto-construction de films | 117 |
| 4.2.1 | Expériences de contrôle | 119 |
| 4.2.2 | Influence des paramètres de construction | 124 |
| 4.2.3 | Traitements post-construction | 129 |
| 4.3 | Généralisation à d'autres molécules et polymères | 133 |
| 4.3.1 | Systèmes polymères/polymères | 133 |
| 4.3.2 | Systèmes polymères/espaceurs | 134 |
| 4.3.3 | Systèmes polymères/espaceurs bispyrènes | 142 |
| 4.4 | Généralisation à d'autres types de réactions | 150 |
| 4.5 | Conclusion | 153 |
| 5 | Auto-construction de films de polyélectrolytes basés sur des interactions hôte-invité par approche morphogénique | 155 |
| 5.1 | Contexte de l'étude | 155 |
| 5.2 | Résultats et discussion | 157 |
| 5.2.1 | Démonstration du concept | 157 |
| 5.2.2 | Réactions en compétition | 160 |
| 5.2.3 | Réponse des films à un stimulus externe | 163 |
| 5.2.4 | Chargement et libération de molécules hydrophobes | 167 |
| 5.3 | Conclusion | 169 |
| 6 | Assemblage de films contenant des nanoparticules | 171 |
| 6.1 | Contexte de l'étude | 171 |
| 6.2 | Résultats et discussion | 172 |
| 6.2.1 | Préparation de nanoparticules cliquables | 172 |
| 6.2.2 | Assemblage couche-par-couche | 175 |
| 6.2.3 | Auto-construction par approche morphogénique | 178 |
| 6.3 | Conclusion | 182 |
| 7 | Conclusion générale | 185 |

| | |
|--|------------|
| 8 Annexe A : valorisation des compétences | 189 |
| 9 Annexe B : liste des Publications et Communications | 203 |
| Bibliographie | 207 |
| Résumés | 249 |

Table des figures

| | | |
|------|---|----|
| 1 | Organigramme des chapitres. | 4 |
| 1.1 | Multicouches de particules de silices [Iler 1966]. | 6 |
| 1.2 | Principe général d'assemblage des multicouches de polyélectrolytes [Decher 1997]. | 7 |
| 1.3 | Mécanisme de croissance exponentielle [Lavalle 2003]. | 9 |
| 1.4 | Assemblage par liaison de coordination. | 12 |
| 1.5 | Assemblage par transfert de charge. | 13 |
| 1.6 | Stratégies de réticulation covalente. | 15 |
| 1.7 | Réticulation des azorésines par irradiation UV. | 16 |
| 1.8 | Surfaces texturées obtenues par réticulation sélective [Sun 2000]. | 17 |
| 1.9 | Couplage thiol-ène par irradiation UV. | 18 |
| 1.10 | Couplage photo-induit entre des groupements benzophénones et des groupements alcanes aliphatiques. | 19 |
| 1.11 | Couplage photo-induit entre groupements benzylvinyliques et alcanes aliphatiques. | 20 |
| 1.12 | Réticulation par traitement thermique. | 21 |
| 1.13 | Films à porosité contrôlée réticulés par traitement thermique. | 22 |
| 1.14 | Couplage entre fonctions amides et acides carboxyliques par traite- ment thermique. | 22 |
| 1.15 | Réticulation par traitement électrochimique. | 23 |
| 1.16 | Réticulation par formation de ponts disulfures. | 24 |
| 1.17 | Réticulations possibles à partir du catéchol oxydé [Wu 2011]. | 25 |
| 1.18 | Résistance aux changements de pH de films réticulés et non-réticulés par traitement oxydant. | 26 |
| 1.19 | Réticulation par espaceur glutaraldéhyde. | 27 |
| 1.20 | Perméabilité de capsules PSS/PAH réticulées et non-réticulées. | 28 |
| 1.21 | Réticulation par formation d'une liaison amide assistée par EDC et NHS. | 29 |
| 1.22 | Evolution du module d'élasticité de films PLL/HA selon leur réticu- lation. | 30 |

| | | |
|------|--|----|
| 1.23 | Réticulation par formation d'une liaison aldol. | 32 |
| 1.24 | Réactions de réticulation possibles entre groupements isocyanates et anhydrides avec les fonctions amines et alcools. | 34 |
| 1.25 | Réticulation par addition de Michael. | 35 |
| 1.26 | Dégradation de films BSA/ADN au contact de la protéinase K. | 36 |
| 1.27 | Microcapsules de PAH et glutaraldéhyde réticulées par formation d'une base de Schiff. | 37 |
| 1.28 | Formation de la base de Schiff impliquant des fonctions aldéhydes et amino-oxy. | 38 |
| 1.29 | Réticulation par liaisons esters. | 39 |
| 1.30 | Réticulation par réaction des groupements azlactones avec les amines primaires. | 40 |
| 1.31 | Film et membrane réticulés réaction des groupements azlactones avec les amines primaires. | 41 |
| 1.32 | Réticulation par réaction des groupements amines avec les fonctions époxydes. | 42 |
| 1.33 | Réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire (a) sans catalyseur Cu^+ [Fliege 1984] et (b) avec catalyseur Cu^+ [Rostovtsev 2002], [Tornøe 2002]. | 44 |
| 1.34 | Mécanisme proposé de la cycloaddition de Huisgen catalysée par Cu^+ | 45 |
| 1.35 | Principe de construction couche par couche d'un revêtement polymère réticulé par chimie click. | 46 |
| 1.36 | Réponse d'un film polyanionique réticulé par chimie click à des changements de pH. | 47 |
| 1.37 | Principe de construction couche par couche d'un revêtement polymère-espacer réticulé par chimie click. | 49 |
| 1.38 | Capsules réticulée par chimie click à chaque étape. | 49 |
| 1.39 | Capsules réticulée par chimie click après assemblage. | 50 |
| 1.40 | Sélectivité ionique d'un film PSS/PAH [Krasemann 1999]. | 53 |
| 1.41 | Réponse électrochimique de films PGA/PAH au contact d'une solution de $Fe(CN)_6^{3-}$ | 54 |
| 1.42 | Gonflement d'un film PGA/PAH induit par électrochimie. | 55 |
| 1.43 | Influence du potentiel appliqué au substrat pendant la construction d'un film PSS/DXS. | 57 |

| | | |
|------|--|----|
| 1.44 | Simulation Monte Carlo de l'interaction électrostatique de deux polymères chargés en présence de contre-ions. | 58 |
| 1.45 | Réaction d'électropolymérisation du pyrrole. | 59 |
| 1.46 | Mécanismes capacitifs pouvant affecter l'activité de biomolécules lorsqu'une surface est polarisée. | 60 |
| 1.47 | Diagramme de Pourbaix à 25 ° C du système $CuSO_4$ -eau [Grujicic 2002]. | 61 |
| 1.48 | Catalyse électrocontrôlée de la réaction click entre une monocouche SAMs azido-terminale et l'éthynyleferrocène. | 62 |
| 2.1 | Polymères commerciaux utilisés. | 66 |
| 2.2 | Représentations moléculaires des polyanions synthétisés. | 67 |
| 2.3 | Représentations moléculaires des polycations utilisés | 68 |
| 2.4 | Polymères neutres synthétisés. | 68 |
| 2.5 | Oligomères homobifonctionnels utilisés. | 69 |
| 2.6 | Molécules commerciales utilisées. | 70 |
| 2.7 | Molécules synthétisées. | 70 |
| 2.8 | Cycles de potentiel appliqués à l'électrode de travail en fonction du temps. | 71 |
| 2.9 | Allure typique d'un voltampérogramme. | 72 |
| 2.10 | Modèle de Gouy-Chapman-Stern. | 75 |
| 2.11 | Représentation schématique générale d'une réaction à l'électrode. . . | 76 |
| 2.12 | Amplitude des oscillations du signal mesuré par QCM-D pour des systèmes rigides et visqueux. | 80 |
| 2.13 | Représentation de l'élément de Voigt. | 81 |
| 2.14 | Montage électrochimique à trois électrodes de la EC-QCM-D. | 82 |
| 2.15 | Courant capacitif typique d'une électrode d'or nue dans l'eau | 84 |
| 2.16 | Courbe intensité-potentiel typique en présence de K_4FeCN_6 10 g/L. . | 85 |
| 2.17 | Principe de fonctionnement d'un AFM. | 87 |
| 2.18 | Principe de fonctionnement d'un spectromètre XPS. | 90 |
| 2.19 | Spectres XPS typiques. | 91 |
| 2.20 | Processus d'émission d'électrons Auger. | 91 |
| 3.1 | Principe d'assemblage couche-par-couche d'un film polymère réticulé par chimies click. | 97 |

| | | |
|------|--|-----|
| 3.2 | Protocole de construction d'une multicouche de polymères réticulée par chimie click électrocontrôlée. | 98 |
| 3.3 | Dépôts de Cu^0 suivis par QCM-D pour différentes ddp appliquées au substrat. | 99 |
| 3.4 | Dépôts de Cu^0 détectés par QCM-D lorsque le protocole standard est appliqué. | 100 |
| 3.5 | Allure typique du signal de QCM-D pendant la construction couche-par-couche d'un film. | 101 |
| 3.6 | Expériences de contrôle. | 102 |
| 3.7 | Spectres XPS caractéristiques d'un film $PEI_{Az} - (PAA_{Az}/PAA_{Alk})_{14}$ | 103 |
| 3.8 | Influence de la concentration en ions Cu^{2+} sur la construction. | 104 |
| 3.9 | Influence sur la construction de la valeur du potentiel appliqué. | 105 |
| 3.10 | Influence de la concentration en polymère sur la construction. | 106 |
| 3.11 | Influence du temps d'application du potentiel sur la construction. | 107 |
| 3.12 | Influence de la diffusion de Cu^+ sur la construction des films. | 108 |
| 3.13 | Comportement des films lorsque toutes les fonctions alcynes sont consommées. | 110 |
| 3.14 | Modèle de diffusion du catalyseur Cu^+ | 111 |
| 3.15 | Gonflement des films réticulés suivi par QCM-D. | 112 |
| 3.16 | Gonflement des films réticulés suivi par AFM. | 112 |
| 3.17 | Gonflement progressif des éléments, la probabilité de recapture par un groupe voisin d'un proton nouvellement libéré augmente. films réticulés lorsque le pH augmente graduellement. | 113 |
| 4.1 | Concept de formation d'un film polymère en générant par électrochimie un gradient morphogénique. | 117 |
| 4.2 | Couplage de PAA fonctionnalisés par des groupements alcynes et azides par réaction click induite électrochimiquement. | 118 |
| 4.3 | Allure typique du signal de QCM-D lors de l'assemblage d'un film par approche morphogénique. | 119 |
| 4.4 | Expériences de contrôle. | 120 |
| 4.5 | Spectres XPS typiques d'un film PAA_{Az}/PAA_{Alk} et d'une monocouche de fonctions azides. | 121 |

| | | |
|------|---|-----|
| 4.6 | Signal de QCM-D obtenu lorsqu'un sel de tetrakisacetonitrile Cu^+ triflate est utilisé. | 122 |
| 4.7 | Voltamogrammes et du signaux de QCM-D à différents moments de l'assemblage. | 123 |
| 4.8 | Influence de la concentration des ions Cu^{2+} sur la construction. | 125 |
| 4.9 | Influence sur la construction de la valeur du potentiel appliqué. | 126 |
| 4.10 | Influence sur la construction de la vitesse de balayage en potentiel. | 127 |
| 4.11 | Assemblage d'un film par production "passive" de Cu^+ | 128 |
| 4.12 | Votamogrammes typiques des films avant et après lavage. | 129 |
| 4.13 | Spectres XPS hautes résolutions de revêtements traités et non-traités par 0,02 M EDTA. | 130 |
| 4.14 | Gonflement des films suivi par QCM-D. | 131 |
| 4.15 | Gonflement des films suivi par AFM. | 132 |
| 4.16 | Signaux typiques de QCM-D lors de la construction par approche morphogénique de films à base de polymères neutres ou polyanioniques. | 133 |
| 4.17 | Principe d'auto-construction d'un film à partir de polymères et d'espaceurs homobifonctionnels. | 135 |
| 4.18 | Signaux typiques de QCM-D lors de la construction par approche morphogénique de films à base de polymères et d'espaceurs homobifonctionnels. | 136 |
| 4.19 | Gonflement suivi par QCM-D des films à base de polymères et d'espaceurs homobifonctionnels. | 137 |
| 4.20 | Rugosité suivie par AFM des films à base de polymères et d'espaceurs homobifonctionnels à pH 3 et 9. | 138 |
| 4.21 | Gonglement suivi par AFM des films à base de polymères et d'espaceurs homobifonctionnels. | 139 |
| 4.22 | Tableau récapitulatif des données de QCM-D et d'AFM obtenues à pH 3 et 9 sur les films à base de polymères et d'espaceurs homobifonctionnels. | 140 |
| 4.23 | Gonflement suivi par QCM-D des films à base de polymères et d'espaceurs homobifonctionnels lorsque le pH augmente graduellement. | 141 |
| 4.24 | Structure moléculaire des différents conformères de la molécule de bispyrène. | 142 |

| | | |
|------|---|-----|
| 4.25 | Signal typique de QCM-D obtenu lors de la construction d'un film à base de polymère et de bispyrène homobifonctionnel. | 143 |
| 4.26 | Observations par AFM de films à base de polymère et de bispyrène homobifonctionnel. | 144 |
| 4.27 | Processus antagonistes se produisant au sein du film lorsque le pH du milieu est changé entre 3 et 9. | 145 |
| 4.28 | Spectre d'émission de fluorescence d'un film à base de polymère et de bispyrène homobifonctionnel. | 147 |
| 4.29 | Spectre d'émission de fluorescence d'une solution de bispyrène homobifonctionnel. | 148 |
| 4.30 | Rapports d'intensité des pics du spectre d'émission de fluorescence en fonction du pH. | 149 |
| 4.31 | Représentation moléculaire de PAA portant des fonctions terpyridines. | 150 |
| 4.32 | Approche morphogénique appliquée à la réaction de complexation entre les groupements terpyridines et les ions métalliques Fe^{2+} et Ru^{2+} | 151 |
| 4.33 | Allure typique du signal de QCM-D lors de la construction de films à base de PAA_{terpy} et d'ions divalents par approche morphogénique. | 152 |
| 5.1 | Approche morphogénique dans le cas de films basés sur des interactions hôtes-invités. | 156 |
| 5.2 | Signal typique de QCM-D et épaisseur calculée lors de la construction de films basés sur les interactions hôtes-invités par approche morphogénique. | 157 |
| 5.3 | Expériences de contrôle. | 158 |
| 5.4 | Observations AFM typiques de films assemblés par approche morphogénique et basés sur des interactions hôtes-invités. | 159 |
| 5.5 | Compétitions possibles lors de l'assemblage des films. | 160 |
| 5.6 | Influence sur l'assemblage du film de la composition en molécules hôtes et invités de la solution de construction. | 161 |
| 5.7 | Influence sur l'assemblage du film de la présence d'un compétiteur du ferrocène pour la complexation. | 162 |
| 5.8 | Stimuli externes susceptibles de dissoudre les revêtements. | 163 |

| | | |
|------|--|-----|
| 5.9 | Réponse des films auto-construits à des stimuli externes. | 165 |
| 5.10 | Réponse des films auto-construits à une injections de solution saturée en acide 1-adamantane carboxylique. | 166 |
| 5.11 | Signal typique de QCM-D et épaisseur calculée lors de la construction de films basés sur l'interaction entre fonctions adamantanes et β -cyclodextrines. | 167 |
| 5.12 | Photographie de cristaux de QCM-D à base d'ITO et recouvert de films auto-construits chargés en $FcMe(OH)_2$ | 168 |
| 5.13 | Réponse électrochimique et spectroscopique de film auto-construit chargés en $FcMe(OH)_2$ | 169 |
| 6.1 | Approche morphogénique appliquée à l'assemblage de films à base de nanoparticules. | 173 |
| 6.2 | Nanoparticules de Fe_3O_4 observée par TEM et leur répartition. | 174 |
| 6.3 | Transfert de phase des nanoparticules. | 175 |
| 6.4 | Signaux et épaisseurs typiques mesurées par QCM-D lors de la construction couche-par-couche d'un film à base de polymère et de nanoparticules par chimie click électrocontrôlée. | 176 |
| 6.5 | Observations par AFM de films multicouches réticulé à base de nanoparticules et de polymère. | 177 |
| 6.6 | Observations par MEB typiques de films multicouches réticulé à base de nanoparticules et de polymère. | 178 |
| 6.7 | Signaux typiques de QCM-D lors de l'utilisation de l'approche morphogénique pour assembler des films à base de nanoparticules et de polymère. | 179 |
| 6.8 | Photographie optique des fibres de nanoparticules et polymère obtenues par approche morphogénique. | 180 |
| 6.9 | Observation par MEB typiques des fibres de nanoparticules et polymère obtenues par approche morphogénique. | 180 |
| 6.10 | Observation par AFM typiques des fibres de nanoparticules et polymère obtenues par approche morphogénique. | 181 |
| 6.11 | Observation par AFM typiques des zones non-recouvertes de fibres sur les substrats traités par approche morphogénique. | 182 |

Liste des tableaux

| | | |
|-----|--|-----|
| 2.1 | Tableau récapitulatif des changements à apporter à un montage de voltammétrie cyclique pour régénérer une électrode de référence de type Ag/AgCl dans le cas où celle-ci souffre d'un excès d'ions Ag ⁺ . . . | 85 |
| 3.1 | Tableau récapitulatif des valeurs des paramètres standards du protocole de construction de multicouches de PAA obtenues par chimie click. | 99 |
| 3.2 | Tableau récapitulatif des taux de prédominance relatifs des différents éléments détectés dans les films multicouches obtenus par chimie click. | 103 |

Liste des abréviations

0.1 Composés chimiques

Macromolécules

| | |
|---------|---|
| DAR | diazorésine |
| HA | acide hyaluronique (Hyaluronic acid) |
| NTR | nitrodiazorésine |
| PAA | poly(acide acrylique) |
| PAAm | poly(acrylamide) |
| PAH | poly(hydrochlorure d'allylamine) |
| Palg | poly(acide alginique) |
| PAMAM | poly(amidoamine) |
| PBV | poly(butyl viologène) |
| PDADMA | poly(diméthyldiallylammonium) |
| PDCP | poly(dichlorophosphazène) |
| PDMAEMA | poly(2-diméthylaminoéthyle méthacrylate) |
| PDMS | polydiméthylsiloxane |
| PEG | poly(éthylène glycol) |
| PEI | poly(éthylèneimine) |
| PGA | poly(acide L-glutamique) (poly glutamic acid) |
| PGMAA | poly(glycidyl méthylacrylate) |
| PHPMA | poly(N-hydroxypropylméthacrylamide) |
| PLL | poly(L-lysine) |
| PMAA | poly(acide méthacrylique) |
| PNIPAM | poly(N-isopropylacrylamide) |
| PPy | polypyrrole |
| PSS | poly(sulfonate de styrène) |
| PTBA | poly(tert-butyl acrylate) |
| PVDMA | poly(2-vinyle-4,4-diméthylazlactone) |
| PVPON | poly(vinyle-pyrrolidone) |
| PVS | poly(sulfonate de vinyle) |

Autres composés

| | |
|---------------|--|
| Ad | adamantane |
| AO | acide oléique |
| ATP | adénosine triphosphate |
| BSA | albumine de sérum bovin (Bovine serum albumine) |
| (β)CD | (β)cyclodextrine |
| DIP | 1,5-diiodopentane |
| DPP | protéine décapentaplégique |
| DTT | dithiothreitol |
| DXS | sulfate de dextran (dextran sulfate) |
| EDC | éthyle-diméthyle-aminopropylcarbodiimide |
| EDTA | acide éthylène diamine tétraacétique |
| Eg | éthylène glycol |
| Fc | ferrocène |
| HDA | hexaméthylènediamine |
| NHS | N-hydroxy-succinimide |
| NP | nanoparticule |
| SDS | dodécylsulfate de sodium (sodium dodécylsulfate) |
| THF | tetrahydrofurane |
| TRIS | trishydroxyméthylaminométhane |

0.2 Méthodes

| | |
|----------|--|
| AFM | microscopie à force atomique (atomic force microscopy) |
| CLSM | microscopie confocale de fluorescence à balayage laser (Confocal laser scanning microscopy) |
| CuAAC | cycloaddition 1,3-dipolaire entre les fonctions azides et alcynes catalysée par Cu^+ |
| LbL | layer by layer (couche-par-couche) |
| MEB | microscopie électronique à balayage |
| QCM-D | microbalance à cristal de quartz avec mesure de la dissipation (quartz crystal microbalance with dissipation) |
| EC-QCM-D | QCM-D couplée à un module électrochimique |
| RMN | résonance magnétique nucléaire |
| SAM | monocouche auto-assemblée (Self assembled monolayer) |
| TEM | microscopie électronique à transmission |
| VC | voltammétrie cyclique |
| XPS | spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (X-ray photoelectron spectroscopy) |

Introduction générale

Les revêtements de surface obtenus par dépôt de molécules sont étudiés depuis les années 1930. Leur intérêt réside dans la possibilité de conférer aux matériaux des propriétés de surface spécifiques. Depuis le début des années 1990, la technique d'adsorption alternée de polyanions et de polycations sur les substrats a connu un développement fulgurant. Cette approche permet d'obtenir facilement des films multicouches de taille nanométrique voire micrométrique et s'applique à une large gamme de substrats et de topographies. Ces assemblages trouvent des applications notamment dans les domaines des biomatériaux, des revêtements anti-reflets, des systèmes de nanofiltration, de catalyse de surface et de production d'énergie. Plus récemment, une nouvelle génération de films multicouches répondant à un ou plusieurs stimuli externes tels que le champ électrique, l'irradiation, et les changements physico-chimiques du milieu est apparue.

Cependant, l'émergence dans la vie quotidienne de matériaux "intelligents", qui interagissent de manière contrôlée avec leur environnement, est ralentie par deux principaux verrous technologiques : les revêtements doivent être résistants aux contraintes physiques (rayures) et chimiques (salinité, acidité) de l'environnement, et leur élaboration doit être rapide et peu coûteuse.

Durant les dernières années, de nombreux travaux se sont attachés à réduire le temps d'assemblage des films à base de polyélectrolytes (notamment par un procédé de pulvérisation) et à augmenter leur résistance par réticulation chimique. Parallèlement, une nouvelle technique de couplage chimique, la cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen catalysée par les ions Cu^+ , a connu un développement très rapide depuis 2002. Cette réaction, qui permet d'établir efficacement et rapidement des liaisons covalentes hétéroatomiques entre les molécules portant des groupements azides et alcynes, est particulièrement utilisée pour la fonctionnalisation des molécules et substrats. Ce couplage constitue la réaction click la plus célèbre, et s'est presque exclusivement approprié cette appellation.

Ce travail de thèse s'est orienté vers le développement de revêtements robustes en associant la chimie click aux multicouches de polymères. Il a ouvert la voie à l'assemblage de films induit par un stimulus externe en associant chimie click et électrochimie. Les revêtements, multicouches ou auto-construits, ont été réticulés par chimie click contrôlée par voie électrochimique. Ces assemblages peuvent être constitués de polymères ou de molécules fonctionnelles. Leur réponse à des variations de pH du milieu a été particulièrement étudiée.

Ce manuscrit se compose de six chapitres (figure 1). Le premier chapitre expose l'état de l'art scientifique et technologique des films multicouches et de la chimie click. Le second chapitre présente les matériels et méthodes utilisés au cours de la thèse. Le troisième chapitre aborde la construction couche-par-couche de multicouches de polyélectrolytes par chimie click électrocontrôlée. L'auto-construction de tels revêtements est présentée dans le chapitre quatre. Les deux derniers chapitres abordent l'auto-construction de films à base d'interactions hôtes-invités (cinquième chapitre) et de nanoparticules (sixième chapitre).

Le **chapitre 1** présente l'état des travaux et connaissances sur les multicouches de polyélectrolytes et particulièrement sur leur réticulation. L'ensemble des stratégies proposées dans la littérature pour augmenter la robustesse des films sont présentées. Les approches de réticulation après assemblage de la multicouche sont décrites dans un premier temps puis les stratégies de réticulation *in situ* (étape par étape), dont le couplage par chimie click, sont abordées. L'électrochimie appliquée dans le domaine des films multicouches est ensuite abordée : son utilisation "passive", pour caractériser les revêtements, et son utilisation "active", pour assembler ou détruire les films.

Le **chapitre 2** présente les matériels et les méthodes employés durant ce travail. Les produits utilisés puis les techniques de caractérisation des échantillons sont présentés (la microbalance à cristal de quartz et le module électrochimique, la microscopie à force atomique, la spectrophotométrie UV-visible et la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X).

Le **chapitre 3** aborde l'assemblage couche-par-couche par chimie click électrocontrôlée de films de polyanions fonctionnalisés. La démonstration du concept d'assemblage est effectuée puis l'influence des différents paramètres contrôlant la construction (la concentration en polymère, la concentration en catalyseur, le temps et le voltage appliqué) a été étudiée. Un modèle, basé sur la diffusion du catalyseur de l'électrode vers l'interface film|solution, est proposé afin d'expliquer les principales caractéristiques de la construction des films. La topographie des films obtenus a été imagée par microscopie à force atomique et un comportement de gonflement/dégonflement des films en fonction du pH a été mis en évidence.

Le **chapitre 4** aborde l'auto-construction par chimie click de films induite par un stimulus électrochimique à partir de solutions de molécules et polymères fonctionnels. Une démonstration du concept a été réalisée en utilisant des polyanions fonctionnels. Il a ensuite été généralisé aux polycations et polymères neutres. Un second travail traite de l'auto-construction de revêtements à partir d'un mélange d'oligomères éthylène glycol homobifonctionnels de longueurs variables et de polyanions fonctionnalisés. Une étude détaillée du comportement de ce type de film en réponse à des variations de pH a été effectuée. L'utilisation d'un bispyrène homobifonctionnel sensible au pH a permis d'évaluer le pH à l'intérieur des films et de le comparer avec le pH de la solution en contact.

Le **chapitre 5** présente l'application de l'approche d'auto-construction aux films dont la cohésion repose sur des interactions hôtes-invités. La sensibilité des films obtenus aux stimuli électrochimiques et changements de pH a été étudiée. La possibilité de construire des revêtements à partir de solutions contenant différents rapports entre molécules hôtes et invitées a été démontrée. Cette caractéristique a été exploitée afin de piéger des molécules hydrophobes à base de ferrocène dans les films après leur assemblage. Par la suite, leur libération a pu être induite par électrochimie.

Le **chapitre 6** aborde des résultats préliminaires portant sur l'assemblage électrocontrôlé par chimie click de films composés de nanoparticules de Fe_3O_4 fonctionnalisées. Par commodité, le contexte bibliographique de ce travail est directement abordé dans le chapitre 6. Des films de polyanions et de nanoparticules fonctionnal-

isées ont été assemblés couche-par-couche en utilisant l'approche du chapitre 3. Des fibres de polyanions et de nanoparticules fonctionnalisées ont aussi été obtenues par auto-construction.

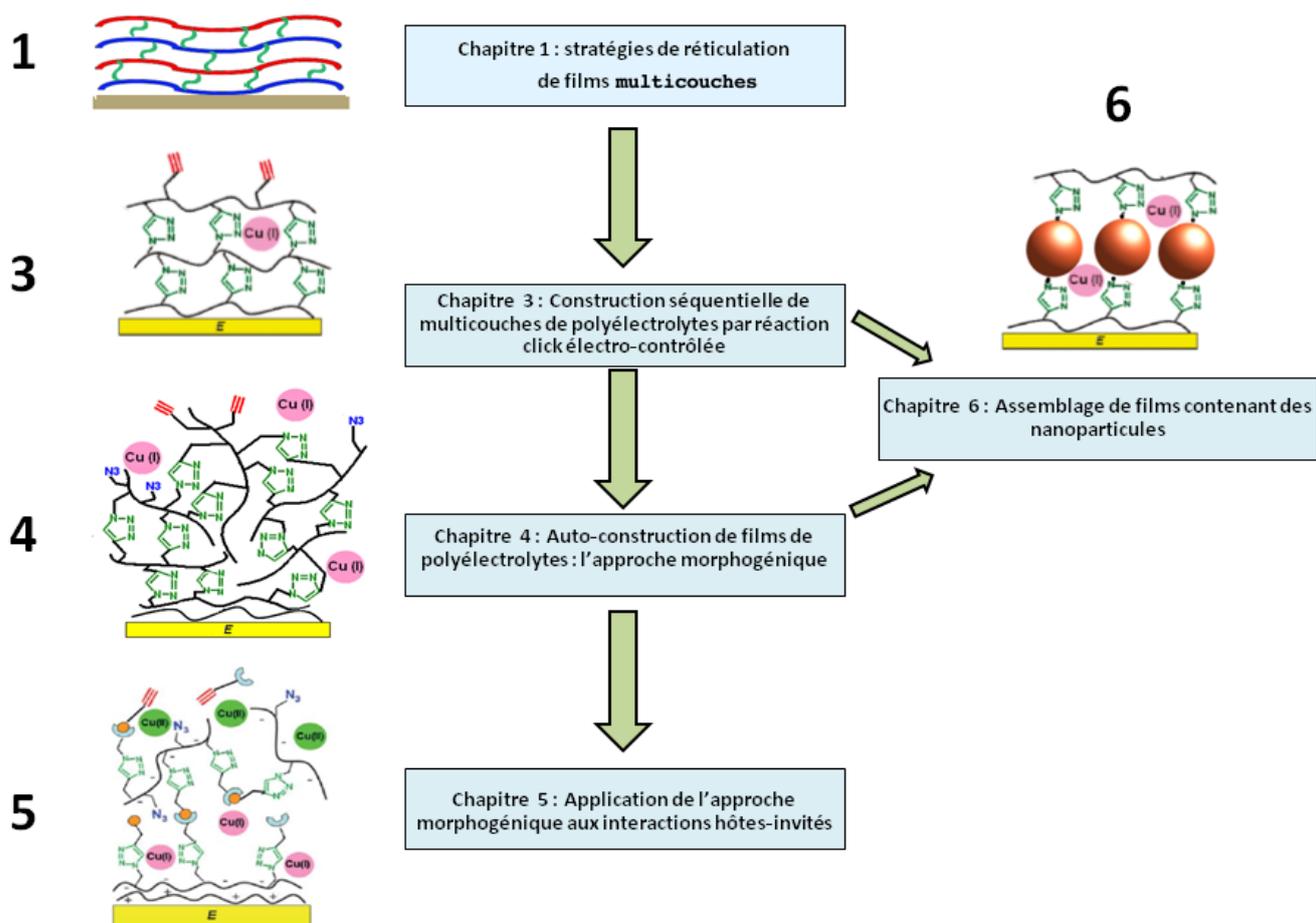


FIGURE 1 – Articulation entre les différents chapitres constituant le travail de thèse.

Revue bibliographique

Sommaire

| | |
|--|-----------|
| 1.1 Multicouches de polyélectrolytes : généralités | 6 |
| 1.1.1 Les précurseurs | 6 |
| 1.1.2 Multicouches de polyélectrolytes assemblées par interactions électrostatiques | 6 |
| 1.1.3 Généralisation à d'autres types d'interactions | 10 |
| 1.2 Multicouches réticulées par liaisons covalentes | 15 |
| 1.2.1 Réticulation post-construction par stimulus physique | 15 |
| 1.2.2 Réticulation post-construction par stimulus chimique | 23 |
| 1.2.3 Réticulation <i>in situ</i> des multicouches | 33 |
| 1.3 Chimie click | 44 |
| 1.3.1 Découverte et mécanisme | 44 |
| 1.3.2 Revêtements multicouches de PAA exploitant la CuAAC | 45 |
| 1.3.3 Extension de cette méthode à d'autres polymères et substrats | 47 |
| 1.3.4 Capsules de polymères réticulées par CuAAC | 49 |
| 1.4 Electrochimie et assemblages moléculaires aux interfaces | 51 |
| 1.4.1 Electrochimie et multicouches | 51 |
| 1.4.2 Contrôle électrochimique des assemblages aux interfaces | 58 |
| 1.5 Contrôle électrochimique de la réaction click | 61 |
| 1.5.1 Electrochimie de l'élément cuivre | 61 |
| 1.5.2 Chimie click électrochimiquement contrôlée | 62 |

1.1 Multicouches de polyélectrolytes : généralités

1.1.1 Les précurseurs

La construction de films multicouches de particules colloïdales assemblés électrostatiquement a été suggérée par Iler dès 1966 (figure 1.1) [Iler 1966]. Cependant, ces travaux n'ont pas pu être davantage développés, probablement par manque de techniques de caractérisation. De plus, il était alors admis que le dépôt de molécules chargées sur les surfaces et interfaces s'arrêtait lorsque la charge des espèces cationiques avait exactement compensé celle des espèces anioniques.

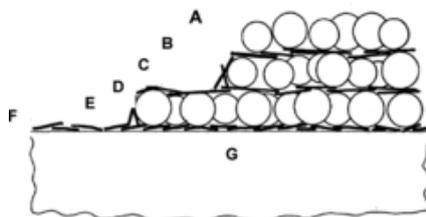


FIGURE 1.1 – Représentation schématique d'une multicouche de particules de silices (A,C, et E) associées à des fibrilles de boehmite (B,D, et F) sur un substrat de silice [Iler 1966].

Dans les années 1980, Fromherz mentionna l'assemblage électrostatique aux interfaces de protéines et de polyélectrolytes de charges opposées. Il postula que la charge de surface devait être inversée après chaque étape d'adsorption, mais ne démontra pas la construction des films [Goelander 1982, Fromherz 1980]. Il faudra attendre les travaux de Decher, au début des années 1990, pour que la méthode d'assemblage couche par couche, appliquée en particulier à des polymères chargés (polyélectrolytes), soit reconnue [Decher 1991, Decher 1992, Lvov 1993, Decher 1997].

1.1.2 Multicouches de polyélectrolytes assemblées par interactions électrostatiques

1.1.2.1 Principe de construction

La méthode de dépôt couche-par-couche (Layer-by-Layer en anglais soit LbL) repose essentiellement sur les interactions électrostatiques entre des espèces chargées, anioniques et cationiques, adsorbées séquentiellement sur un substrat. Ce principe d'assemblage est schématiquement illustré sur la figure 1.2. Un substrat initialement

chargé (négativement par exemple) est mis au contact d'une solution de polycations pendant dix minutes. Les polycations s'adsorbent sur la surface, et les molécules non adsorbées sont éliminées par rinçage. Par surcompensation des charges, la surface devient alors chargée positivement [Caruso 1998, Ladam 2000]. Cette surcompensation de charge, obtenue après chaque dépôt de polyelectrolyte, constitue l'élément clé de l'assemblage des films multicouches et a été mise en évidence expérimentalement par des mesures de potentiel de surface (potentiel Zêta). L'adsorption alternée de polyelectrolytes de charges opposées est applicable à des substrats extrêmement divers comme l'or, le quartz, le silicium, le verre, le germanium, le platine ou encore l'argile [Vuillaume 2003].

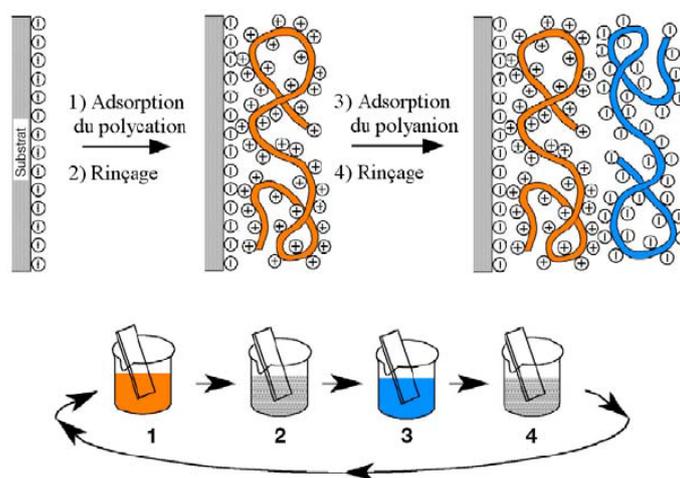


FIGURE 1.2 – Principe de construction des multicouches de polyelectrolytes par interactions électrostatiques. Le substrat est ici chargé négativement. Il est alternativement plongé dans des solutions de polycations (rouge) et de polyanions (bleu). Après chaque étape d'adsorption d'un polyelectrolyte, le substrat est rincé avec une solution tampon (gris) [Decher 1997].

1.1.2.2 Différents modes de dépôt

Les différents modes de dépôt permettent de faire varier facilement certains paramètres de construction tels que le nombre de couches, la force ionique ou bien le pH et la concentration des solutions. La méthode classique d'assemblage, appelée en anglais "dip-coating", consiste à tremper le substrat alternativement dans les solutions de polycation et polyanion. Les temps d'adsorption sont généralement de l'ordre de dix minutes par cycle. Afin de diminuer le temps d'assemblage des films, une méthode basée sur la centrifugation (en anglais "spin-coating") de solutions de

polyélectrolytes déposées sur un substrat en rotation a été proposée [Lee 2001]. Les gouttes de solution déposées sur le substrat s'étalent alors de manière uniforme sous l'effet de la force centrifuge. Plus récemment, une méthode par nébulisation a été élaborée afin de pulvériser alternativement les solutions de polyélectrolytes sur les surfaces [Schlenoff 2000]. Ainsi, des films poly(diallyldiméthylammonium)/poly(sulfonate de styrène) (PDADMA/PSS) ont été construits en présence de 1 M NaCl. L'avantage de cette méthode tient à la réduction du temps de construction des films puisque le temps de pulvérisation de chaque solution est de 10 secondes. Izquierdo *et al* ont montré que l'étape de rinçage peut être omise [Izquierdo 2005]. Par la suite, Porcel *et al* ont introduit la méthode de pulvérisation simultanée de polyélectrolytes de charges opposées [Porcel 2005]. Cette méthode mène à l'assemblage continu de films très probablement non stratifiés. Très récemment, cette approche a été généralisée à différents couples de polyélectrolytes et a été baptisée "simultaneous spray coating of interacting species" (SSCIS) [Lefort 2011, Lefort 2010].

1.1.2.3 Modes de croissance

Jusqu'en 1999, il était admis que la croissance des films multicouches de polyélectrolytes progressait de façon soit linéaire, soit super-linéaire avec le nombre de couches déposées. La croissance super-linéaire, plus rapide que la croissance linéaire, était expliquée par une augmentation de la rugosité des films lorsque l'épaisseur des revêtements augmentait [Ruths 2000, McAloney 2001]. Cependant, en 1999, la formation de films de poly(L-lysine) (PLL) et alginate (AGL) suivant une croissance exponentielle avec le nombre de couches déposées a été décrite par le groupe de Hubbell [Elbert 1999]. Les travaux de Picart *et al* permirent ensuite de généraliser ce comportement à un grand nombre de systèmes [Lavalle 2003, Picart 2002, Picart 2001]. Ce mode de construction se caractérise par la diffusion d'au moins un des polyélectrolytes à l'intérieur des films. Le mécanisme de construction des films à croissance exponentielle est représenté sur la figure 1.3 dans le cas du système PLL/acide hyaluronique (HA).

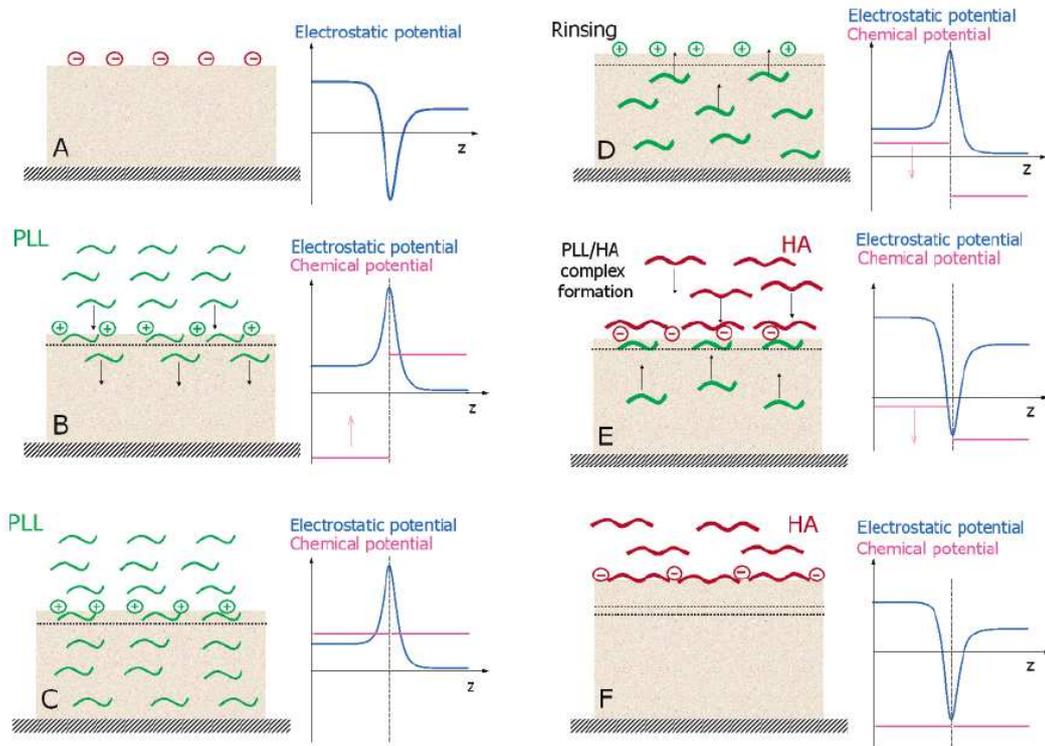


FIGURE 1.3 – Mécanisme de construction d'un film multicouche à croissance exponentielle PLL/HA [Lavalle 2003].

Prenons un film multicouche PLL/HA, terminé par une couche de polyanions HA (A) qui présente un potentiel de surface négatif. Lorsqu'une solution de polycation PLL (B) est mise au contact du film, les chaînes de PLL interagissent avec l'excès de charges négatives en surface ce qui mène à la formation d'une nouvelle couche chargée positivement. Les chaînes diffusent également à l'intérieur du film et constituent ainsi un réservoir de polycations libres (C). L'étape de rinçage élimine la solution polycationique et une partie des chaînes libres de PLL diffusent hors du film (D). Cette capacité de la multicouche à confiner une partie des polycations est attribuée à l'excès de charges positives de la surface qui induit une barrière de potentiel empêchant la diffusion de la PLL hors du film. Lorsqu'une solution polyanionique de HA est mise au contact du revêtement, les polyanions se complexent avec l'excès de charges positives à la surface qui devient négativement chargée (E). Les chaînes libres de PLL stockées dans le film diffusent alors vers l'extérieur du film, et forment une nouvelle couche. Cette construction se poursuit jusqu'à épuisement du

réservoir polycationique (F). La masse ou l'épaisseur de la couche formée est ainsi proportionnelle à la quantité de chaînes polycationiques préalablement confinées dans le film. Cette quantité est directement proportionnelle à l'épaisseur du film, induisant une croissance de type exponentiel. Cependant, lorsqu'un certain nombre de bicouches a été déposé, une transition vers un mode de croissance linéaire est observée [Hübsch 2004, Porcel 2006, Salomaeki 2005]. Ce comportement a été constaté en particulier pour le système PLL/HA et semble généralisable à tout les films ayant une croissance exponentielle. Il semble que, lorsque les polyélectrolytes diffusent hors du film, seules les premières chaînes atteignant l'interface film/solution mènent à des complexes qui restent liés au film. L'interaction de la surface avec les complexes formés ensuite n'est plus suffisante pour les retenir sur la surface, et ceux-ci diffusent dans la solution.

1.1.3 Généralisation à d'autres types d'interactions

Les interactions électrostatiques entre macromolécules ont été historiquement les premières à être utilisées pour l'assemblage de films et de capsules multicouches. Pour ces systèmes, les paramètres permettant de faire varier le champ électrique ressenti au voisinage des chaînes de polyélectrolyte, ont une influence sur l'assemblage multicouche en changeant la conformation des chaînes et/ou en modifiant les interactions intercouches. Ainsi, la densité de charge des polyélectrolytes [Arys 1998, Glinel 2002], le pH (dans le cas de polyélectrolytes faibles) [Choi 2005], la force ionique (par écrantage des charges) [Jomaa 2005, Mjahed 2010], et la nature du solvant (variation de la constante diélectrique) [Poptoshev 2004] sont autant de paramètres ayant une influence sur la croissance ou la topographie des films multicouches.

Baser la construction de multicouches sur d'autres types d'interactions non covalentes permet d'introduire de nouveaux leviers de contrôle sur la cohésion des assemblages.

1.1.3.1 Assemblage par liaison hydrogène

La liaison hydrogène est une interaction directionnelle et non covalente dont l'énergie peut atteindre de 2 à 50 $kcal.mol^{-1}$ [Kollman 1977]. Son caractère transitoire et labile en fait une interaction intéressante pour l'assemblage de multicouches dotées d'une grande plasticité. L'équipe de Rubner a proposé en 1997 de construire des films multicouches à base de polymères neutres interagissant par liaisons hydrogènes [Stockton 1997]. Des films associant la polyaniline au poly(éthylène glycol) (PEG) ou au poly(acrylamide) (PAAm) ont ainsi été obtenus. La même année, des films de poly(acide acrylique) PAA/poly(4-vinyl-pyridine) ont été assemblés à faible pH [Wang 1997]. En modifiant le pH du milieu, il est possible de rompre les liaisons hydrogènes ce qui entraîne la dissolution du film [Sukhishvili 2002]. Ainsi, les multicouches de poly(vinyle pyrrolidone)/PAA sont stables jusqu'à pH 6,9 puis se dissolvent lorsque le pH augmente. Ce comportement est attribué à l'ionisation croissante des groupes carboxyliques portés par PAA, qui induit une répulsion électrostatique entre les couches. Ce type de films ou capsules, à dissolution contrôlable, a fait l'objet de nombreuses études [Quinn 2007]. Des films construits avec des copolymères blocs ont ainsi été utilisés pour renforcer la stabilité de la multicouche sur une large gamme de pH : les assemblages de PAA/PDADMA sont stabilisés par liaisons hydrogènes à faible pH puis par interactions électrostatiques lorsque le pH augmente [Kharlampieva 2003].

1.1.3.2 Assemblage par liaison de coordination

En 1998, l'équipe de Zhang a introduit l'utilisation de la chimie de coordination pour construire des multicouches de poly(4-sulfonate de styrène et cuivre) ($PSSCu_{1/2}$) et poly(4-vinylpyridine) [Xiong 1998]. Par spectroscopie infrarouge, il a été démontré que le moteur de la construction repose sur l'établissement d'un complexe impliquant les ions Cu^{2+} , les groupes pyridines portés par poly(4-vinylpyridine) et les groupes sulfonates du $PSSCu_{1/2}$ (figure 1.4).

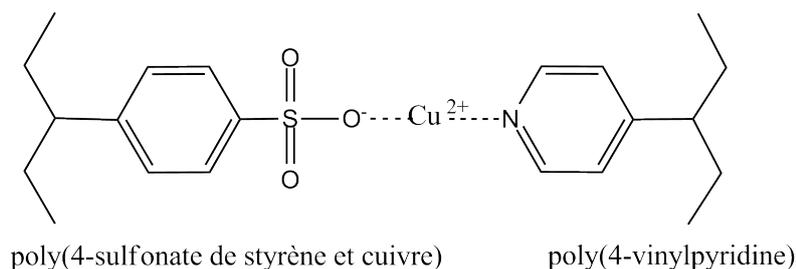


FIGURE 1.4 – Liaisons de coordination établies par les groupements pyridines et sulfonates avec l'ion Cu^{2+} .

1.1.3.3 Assemblage par interactions hydrophobes

L'assemblage par interactions hydrophobes est entropiquement favorisée en phase liquide car l'agrégation de polymères peu chargés entraîne la libération d'une partie des sphères d'hydratation des chaînes. Cet effet, qui se manifeste lors de l'assemblage de tous les systèmes multicouches, est parfois la principale force d'interaction garantissant la cohésion du film. Ainsi l'équipe de Kotov a démontré que la contribution hydrophobe est indispensable lors du phénomène d'adsorption [Kotov 1999]. Les polyélectrolytes à caractère hydrophobe se présentent ainsi sous une forme associée en solution et se séparent en se rapprochant de la surface chargée du substrat, pour s'y adsorber et former un film stable [Cochin 1999]. Un substrat non-chargé mais hydrophobe peut également promouvoir l'adsorption de polymère [Delcorte 1997, Delcorte 1996].

1.1.3.4 Assemblage par transfert de charge

Le concept d'assemblage de films multicouches par transfert de charge a été développé par le groupe de Yamamoto [Shimazaki 1997]. Il s'agit de déposer alternativement des polymères non chargés portant des groupements donneurs d'électrons (fonctions carbazoles) et accepteurs d'électrons (fonctions 3,5-dinitrobenzoyles). L'interaction entre ces groupes induit la formation de couches de complexes de transfert de charge (CT) au sein du film (figure 1.5). Cette structure remarquable des films pourrait leur conférer des propriétés conductrices ou d'optique non linéaire.

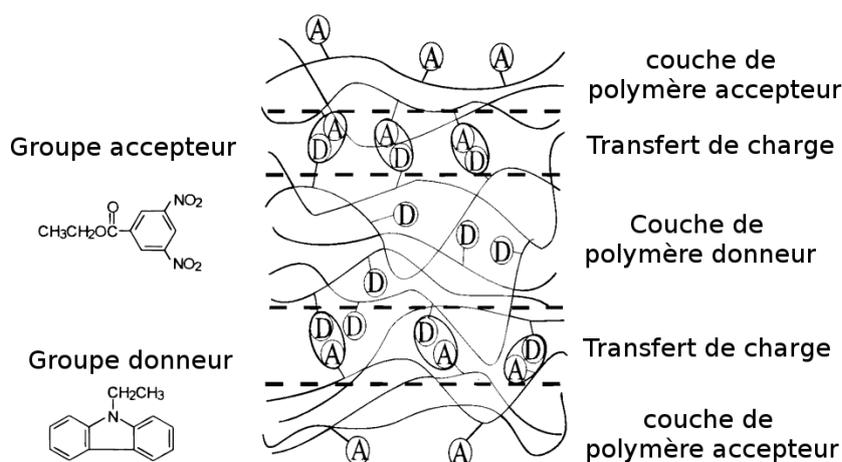


FIGURE 1.5 – Représentation schématique de la construction d'un film multicouche composé de polymères portant des groupements donneurs (D) ou accepteurs d'électrons (A) [Shimazaki 1997].

1.1.3.5 Assemblage par interactions de type hôte-invité

Les “interactions hôte-invité” sont des complexes d'inclusion moléculaires. Le moteur de la formation de tels assemblages en milieu liquide est d'origine entropique. Une certaine sélectivité de l'hôte envers son invité permet de parler de “reconnaissance moléculaire” ou de principe “clé-serrure” ou encore “main-gant”. En effet, l'invité doit avoir une taille assez grande pour interagir avec l'hôte mais assez petite pour éviter la gêne stérique.

Dès 1993, le groupe de Ringsdorf a étudié l'assemblage de couches de biotine et de streptavidine, deux protéines connues pour leur reconnaissance moléculaire mutuelle et spécifique [Muller 1993]. Ce concept a été étendu à la fabrication de multicouches de streptavidine et de poly(L-lysine) portant des groupements biotines [Hong 1993]. La reconnaissance de type anticorps/antigène a également été utilisée afin de développer des biocapteurs formés de multicouches de glucose oxydase sur un substrat de carbone vitreux [Bourdillon 1994]. Les systèmes à reconnaissance spécifiques avidine/biotine [Anzai 1999] et sucre/lectine [Lvov 1995, Anzai 2000] ont également été exploités pour l'assemblage de films multicouches.

Les associations hôte-invité entre la β -cyclodextrine et des molécules hydrophobes telles que le ferrocène ($\text{Log}K \approx 3,2$) ou l'adamantane ($\text{Log}K \approx 4,5$) ont été intensivement étudiées [Godinez 1995, Rekharsky 1998]. Ainsi, des films multicouches composés d'un dimère de β -cyclodextrine et de poly(hydrochlorure d'allylamine)

PAH portant des groupements ferrocènes ont pu être assemblés [Suzuki 2002]. La cohésion de ces films, composés exclusivement par un polycation, est attribuée à une forte interaction entre les groupements ferrocènes et β -cyclodextrines. Ce résultat a récemment été généralisé aux systèmes de polymères neutres [Dubacheva 2010]. En utilisant cette fois des groupements adamantanes comme invités, l'équipe de Reinholdt est parvenue en 2005 à assembler des multicouches composées de nanoparticules d'or portant des fonctions β -cyclodextrines et de dendrimères de cinquième génération portant des groupes adamantanes (64 par dendrimère)[Crespo-Biel 2005].

1.2 Multicouches réticulées par liaisons covalentes

L'une des faiblesses majeures des assemblages multicouches réside dans leur faible résistance aux sollicitations mécaniques ou aux changements physico-chimiques du milieu. Si cet aspect a souvent été exploité pour contrôler la dissolution des multicouches dans le cadre de la libération de substances actives, il limite néanmoins le champ d'application de ces films. Une solution à ce problème consiste à réticuler par liaisons covalentes les assemblages, soit après leur construction en utilisant des stimuli externes, soit à chaque étape de leur élaboration (figure 1.6).

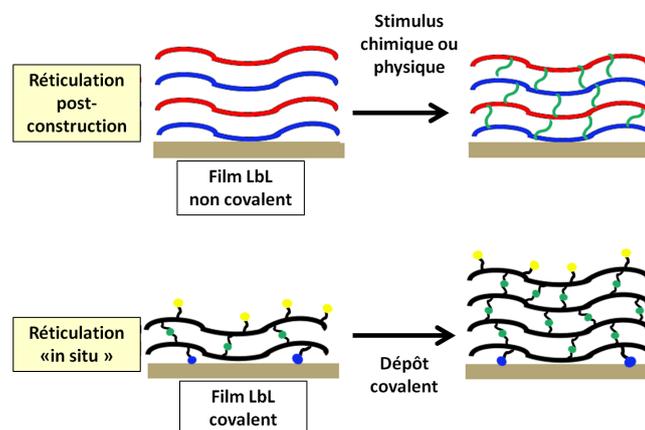


FIGURE 1.6 – Représentation schématique des différentes stratégies applicables pour réticuler un film multicouche.

L'approche la plus simple à mettre en oeuvre consiste à réticuler des multicouches après assemblage, *via* un stimulus externe, qui peut être de nature chimique ou physique. Le temps de mobilisation de l'intervenant, de plusieurs heures pour l'assemblage couche-par-couche du film, n'est pas notablement rallongé par l'étape de réticulation.

1.2.1 Réticulation post-construction par stimulus physique

La réticulation des films multicouches après leur construction peut être obtenue grâce à un stimulus physique tel que l'irradiation lumineuse, l'application d'un champ électrique ou l'augmentation de la température. Pour cela, le film doit contenir des groupements chimiques complémentaires activables par le stimulus physique.

1.2.1.1 Réticulation des azorésines par irradiation UV

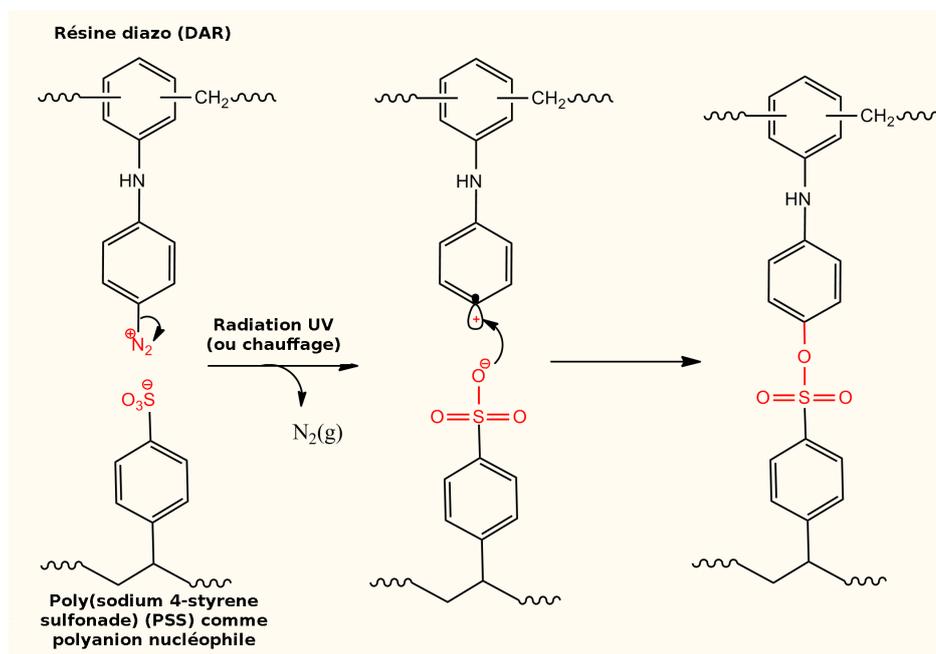


FIGURE 1.7 – Représentation schématique de la réaction de couplage photo-induite entre les fonctions diazoniums et sulfonates.

En 1998, Cao et son équipe ont assemblé par interactions électrostatiques une multicouche basée sur le PSS et une diazorésine chargée positivement (DAR). Après irradiation UV avec une lampe à mercure de puissance 30W placée à 10 cm de distance, les films obtenus possèdent des propriétés de résistance accrues face aux changements de solvant ou à la sonication. Ces observations ont été attribuées à une réticulation covalente de la multicouche par photoréaction entre les groupements diazoniums de la DAR et sulfonates de PSS [Sun 1998]. Ce processus est schématisé sur la figure 1.7. Il a été appliqué à l'assemblage de capsules par Caruso en 2001 [Pastoriza Santos 2001] *via* le dépôt couche-par-couche d'un film PSS/DAR sur des particules de polystyrène, suivi d'une dissolution du noyau dans une solution de THF.

Plusieurs groupes se sont impliqués dans la diversification de cette technique. Ainsi, des DAR et nitrodiazorésines (NDR) [Chen 1999b] ont été associées à des nanoparticules d'or [Fu 2002, Lu 2006], des nanotubes de carbones [Qin 2005], ainsi qu'au PAA [Sun 2000]. Dans ce dernier cas, une réticulation spatialement sélective

du film a été obtenue en utilisant des masques. En effet, par dissolution à l'aide de dodécylsulfate de sodium (SDS) des zones non réticulées, des motifs ont été dessinés sur la surface (figure 1.8) [Shi 2002]. Ce système a prouvé son intérêt comme plateforme d'immobilisation/libération de molécules spécifiques : Zhang et son équipe ont construit une multicouche PAA/DAR réticulée capable d'immobiliser et de libérer des porphyrines de manière reproductible (expérience suivie par spectroscopie UV-visible à 428 nm) [Shi 2007].

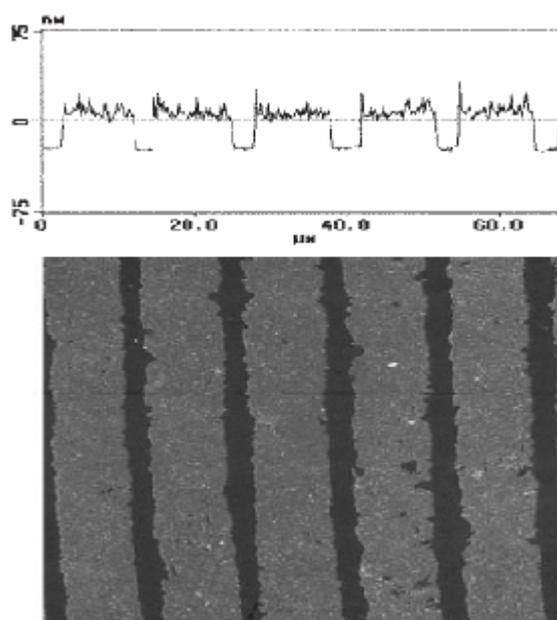


FIGURE 1.8 – Image de topographie AFM et profil correspondant aux surfaces texturées obtenues par réticulation sélective d'une multicouche PAA/DAR suivie d'une dissolution des zones non irradiées [Sun 2000].

Les multicouches contenant des DAR et NDR ont également été assemblées en s'appuyant sur les liaisons hydrogène. Dans ce cas, l'azorésine joue le rôle d'accepteur de liaisons H, tandis que le poly(styrène-co-(N-(p-hydroxyphenyl)maléimide)) [Chen 1999a] ou une résine de phénol-formaldéhyde [Cao 2001a] peuvent être utilisés comme donneurs. Cet autre mode de pré-assemblage a permis l'émergence de films possédant des propriétés de conversion photoélectronique en utilisant le fullerol comme donneur de liaisons H [Cao 2001b] ou de la poly(aniline) sulfatée comme polyanion [Cao 2002].

1.2.1.2 Couplage thiol-ène par irradiation UV

Le couplage thiol-ène par irradiation UV a été introduit par Caruso et ses collaborateurs en 2009 [Connal 2009]. Il s'appuie sur la capacité des groupements thiols à réagir avec les doubles et triples liaisons carbone-carbone lorsque celles-ci sont exposées aux UV (voir figures 1.9) [Becer 2009, Killops 2008]. Le pré-assemblage des films et capsules multicouches a été réalisé par liaisons hydrogènes entre un poly(vinyle-pyrrolidone) (PVPON) et un poly(acide méthacrylique) (PMAA), tous deux modifiés par des fonctions thiols ou alcènes. La réticulation a été assurée par irradiation à 256 nm pendant 2h. Les liaisons covalentes ainsi générées sont à l'origine d'une meilleure stabilité des films vis à vis du pH. Connal *et al* ont montré que des fonctions thiols non-réagies demeurent cependant au sein du film, et peuvent être utilisées pour une réaction supplémentaire avec des PEGs modifiés [Connal 2009].

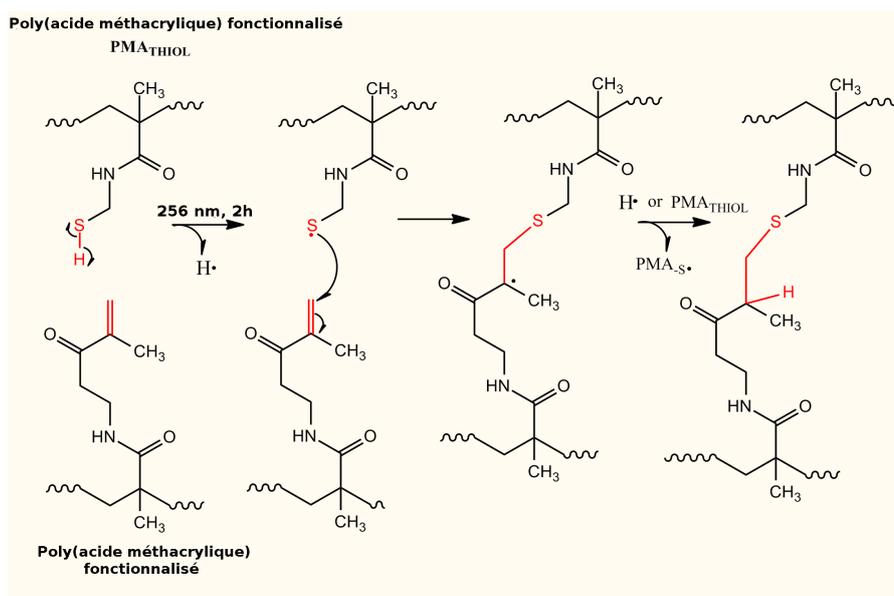


FIGURE 1.9 – Représentation schématique de la réaction de couplage thiol-ène induite par irradiation UV.

Plus récemment, cette stratégie a été utilisée pour réaliser des surfaces anti-adhérentes à partir d'un mélange ternaire de chaînes PEG ramifiées portant des fonctions thiols, de polyester Boltorn portant des fonctions alcènes, et de pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate) [Bartels 2011].

1.2.1.3 Autres stratégies de réticulation par irradiation

D'autres stratégies de réticulation par irradiation UV n'impliquant pas l'usage de DAR ou de groupements thiols ont été développées. Le groupe de Laschewsky s'est focalisé dès 1997 sur l'usage de polycations photoréactifs à base de benzophénone [Laschewsky 1997]. Celle-ci est connue pour subir une transition n,π^* induisant la formation d'un état transitionnel radicalaire capable de réagir avec tous types de groupes C-H aliphatiques. Ce processus mène à la formation d'une liaison covalente carbone-carbone (voir figure 1.10).

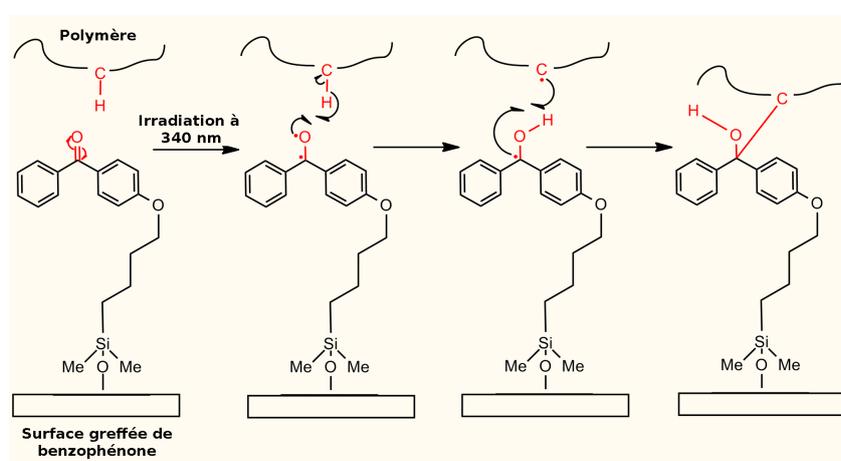


FIGURE 1.10 – Représentation schématique de la réaction de couplage photo-induite entre des groupements benzophénones et des groupements alcanes aliphatiques

Cette stratégie a permis à Prucker *et al* d'immobiliser de façon covalente des couches de poly(styrène) et de poly(ethyloxazoline), sur des surfaces [Prucker 1999]. Pour être efficace, l'étape d'irradiation doit être réalisée à 340 nm pendant au moins 20 minutes. De même, des films spin-coatés de diméthylacrylamide et de dérivés benzophénoniques ont été réticulés *via* irradiation UV [Toomey 2004]. Une approche couche-par-couche de cette stratégie de construction de films a été proposée par Park *et al* en 2004 en utilisant des PAA et PAH portant des groupes benzophénones [Park 2004b]. Les multicouches ainsi obtenues présentent des propriétés de gonflement réversible dues à une répulsion électrostatique au sein des couches induite par des changements de pH. La réticulation des films diminue également leur perméabilité ionique et augmente légèrement leur module de Young [Lehaf 2011]. Cette stratégie de réticulation a été généralisée à la formation de capsules [Park 2005].

Les fonctions benzylvinyliques peuvent également donner lieu à un couplage carbone-carbone sous irradiation UV [Vuillaume 2002]. En 2006, un PAA portant des fonctions benzylvinyliques a été associé au PAH pour former des films multicouches réticulés par irradiation à 254 nm (figure 1.11) [Olugebefola 2006]. Cette approche a été combinée avec l'usage de masques afin d'obtenir des surfaces texturées. De plus, un traitement des films par des solutions aqueuses à pH acide puis neutre permet de contrôler la nanoporosité de l'assemblage [Olugebefola 2008] et ainsi d'augmenter l'adhésion et la prolifération cellulaire [Pozos Vázquez 2009] sur la surface.

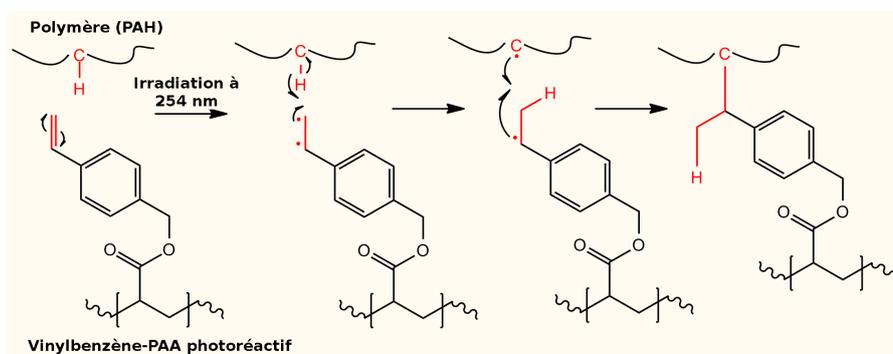


FIGURE 1.11 – Représentation schématique de la réaction de couplage photo-induite entre groupements benzylvinyliques et alcanes aliphatiques.

Une approche alternative de réticulation par photoréaction et chauffage a été proposée en 2011 en utilisant la lumière visible, non destructive. Des multicouches de poly(éthylèneimine) (PEI)/poly(4-vinylphénol) [Yu 2011a] et PAH/poly(4-vinylphénol) [Yu 2011b] ont été réticulées en utilisant la lumière visible, en combinaison avec un complexe de ruthenium Ru(II). Cette réaction de couplage consiste en une addition des fonctions amines de PAH et PEI sur le groupement phénol de poly(4-vinylphénol).

1.2.1.4 Réticulation par traitement thermique

En 1999, le groupe de Bruening proposa une stratégie de réticulation post-assemblage des films multicouches par traitement thermique [Harris 1999]. Un film PAA/PAH a ainsi été traité par chauffage à 130 °C pendant 2 heures sous un flux de diazote. Les groupements acides carboxyliques de PAA réagissent pendant cette

étape avec les fonctions amines de PAH (voir figure 1.12) pour former une liaison amide. Ce concept a été étendu à l'assemblage de capsules dès 2005 [Tong 2005a]. Les revêtements ainsi obtenus ont démontré une perméabilité ionique plus faible (étudiée par voltamétrie cyclique et spectroscopie d'impédance), et une grande stabilité face aux changements de pH. Ce type de film a été intensément étudié pour ses propriétés mécaniques [Pavoor 2004, Dai 2005], et de transport ionique [Dai 2002b].

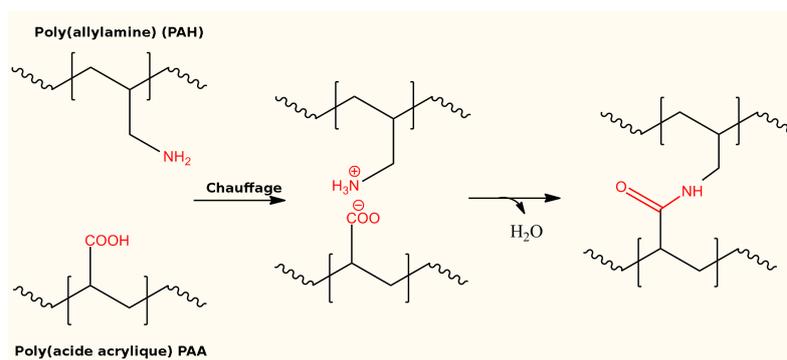


FIGURE 1.12 – Représentation schématique de la réaction de couplage thermo-induite entre fonctions amines et acides carboxyliques.

Les changements de pH de la solution au contact de films non réticulés de PAA/PAH permettent de réguler leur rugosité. Un traitement thermique postérieur permet ensuite de “figer” la multicouche dans son état de rugosité [Mendelsohn 2000]. L'équipe de Rubner a exploité ce concept de manière approfondie (figure 1.13) : la porosité des films a été contrôlée en variant la force ionique et le pH, puis la structure a été figée par traitement thermique. Les revêtements ainsi obtenus présentent des propriétés antiréfléctives contrôlables [Hiller 2002].

Une diversification des polyélectrolytes utilisés pour fabriquer des films réticulés thermiquement a été introduite par Dai et Bruening qui ont assemblé une multicouche alternant PAA et des complexes $\text{PEI}-\text{Ag}^+$ puis réticulé le film par chauffage à 150°C pendant 2h sous flux de diazote [Dai 2002a]. Une fois réticulé, le film peut subir une réduction chimique des ions argents qu'il contient par action d'une solution de NaBH_4 1 mM. Ce traitement résulte en la formation de nanoparticules d'argent bien dispersées dans le matériau et lui confère de nouvelles propriétés catalytiques et anti-microbiennes [Dai 2002a]. Le PAA peut être également associé à la méthylcellulose pour construire des films réticulables par chauffage à 120°C pendant 2

heures [Khutoryanskaya 2010]. Ces films peuvent subir un gonflement réversible en changeant le pH de la solution au contact entre pH 2 et 12.

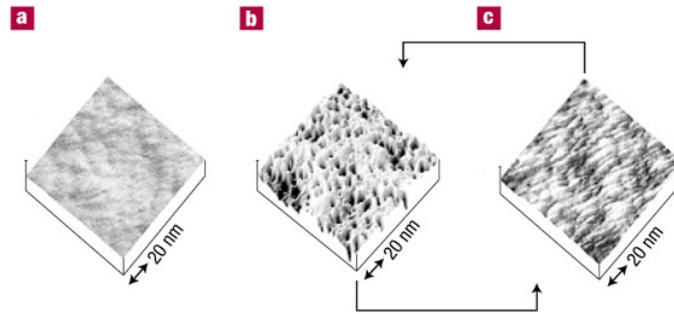


FIGURE 1.13 – Images 3D AFM démontrant comment des films non-poreux et non-réticulés peuvent : (a) subir une séparation de phase quasi-spinodale irréversible par traitement par pH acide, ouvrant la possibilité à une transition réversible entre un état poreux (b) et non-poreux (c). Les topographies peuvent être figées par traitement thermique [Hiller 2002].

Une approche combinant traitement thermique et irradiation a été proposée en 2001 [Yang 2002]. Dans ce cas, la multicouche a été assemblée par liaisons H en alternant des couches de PAA et de poly(acrylamide) (PAAm). La combinaison des deux stimuli physiques permet la création de motifs micrométriques par utilisation de masques, et mène à la formation de liaisons imides par réaction entre les fonctions acides carboxyliques de PAA et amides de PAAm (figure 1.14).

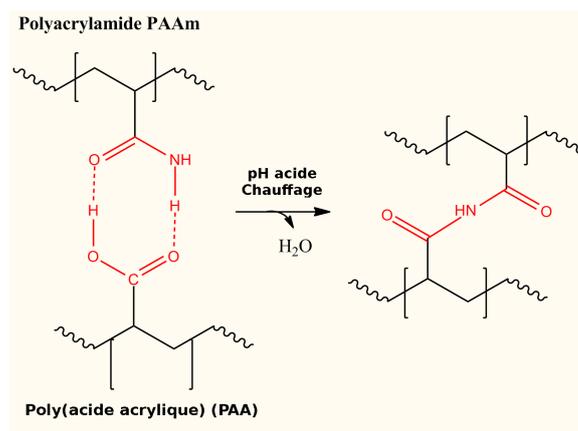


FIGURE 1.14 – Représentation schématique de la réaction de couplage thermo-induite entre fonctions amides et acides carboxyliques.

1.2.1.5 Réticulation par traitement électrochimique

Un grand nombre de techniques d'électropolymérisation existent, mais elles ne permettent pas d'assembler des multicouches de polymères. Récemment, Advincola et ses collaborateurs ont proposé une méthode pour réticuler par voie électrochimique des films multicouches après leur assemblage par interactions électrostatiques [Waenkaew 2007]. Cette technique s'appuie sur les réactions possibles entre groupements thiophènes et carbazoles (figure 1.15) [Taranekar 2005]. En utilisant un polyanion portant des thiophènes et un polycation portant des groupes carbazoles, Waenkaew *et al* sont parvenus à réticuler le film par application de cycles voltamétriques entre 0 et 1,5 V (par rapport à Ag/AgCl) à une vitesse de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ [Waenkaew 2007, Waenkaew 2011]. Il a également été démontré que le seul couplage carbazole-carbazole est suffisant pour réticuler des multicouches de polyelectrolytes fonctionnels [Huang 2008].

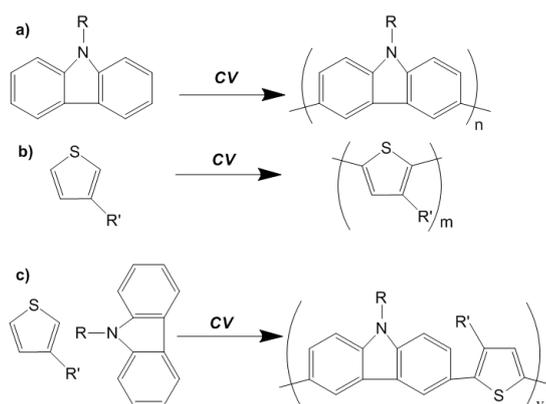


FIGURE 1.15 – Représentation schématique des réactions de couplages électrochimiques possibles entre : (a) groupements carbazoles, (b) groupements thiophènes, (c) groupements carbazoles et thiophènes.

1.2.2 Réticulation post-construction par stimulus chimique

Une réaction chimique entre groupements complémentaires peut être contrôlée en modifiant l'environnement chimique du milieu réactionnel. Cette approche ouvre la voie à des stratégies de réticulation post-assemblage de films multicouches par le biais de stimuli chimiques : conditions oxydantes ou injections de molécules réticulantes dans le film par exemple. Nous pouvons distinguer deux cas de figure : soit le stimulus

chimique active des fonctions déjà présentes dans le film (par exemple l'oxydation de thiols en pont disulfides), soit la molécule réticulante réagit elle-même pour former les liaisons covalentes et fait alors partie du film après traitement.

1.2.2.1 Réticulation par couplage disulfide

En 2004, le groupe de Haynie s'est inspiré du processus de stabilisation des protéines par ponts disulfures (S-S) pour assembler des multicouches de polypeptides [Li 2004]. Des peptides portant des groupements cystéines ont été assemblés par interactions électrostatiques puis liés *via* des ponts disulfures par uqui sontn traitement oxydant (séchage à l'air 30 minutes, puis immersion dans une solution à 20 % en DMSO de 10 mM Tris-HCl saturaté en air, pH 7,5.)

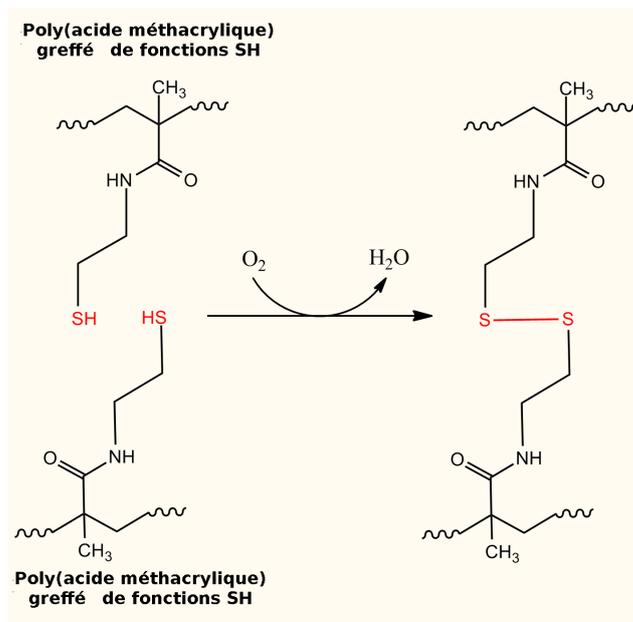


FIGURE 1.16 – Représentation schématique de réticulation par oxydation de fonctions thiols en ponts disulfures.

Le groupe de Caruso a intensivement développé cette stratégie de réticulation en exploitant sa réversibilité à partir de 2006 [Zelikin 2006b]. Des films multicouches basés sur PVPO et PMAA portant des groupements cystéamines ont été assemblés par liaison H puis réticulés par formation de ponts disulfures par oxydation des fonctions thiols des groupes cystéamines en mettant le film au contact d'une solution de peroxyde d'hydrogène à pH 4 (figure 1.16). Cette étape d'oxydation a, par la suite,

été réalisée de manière plus douce avec de la chloramine T qui permet la conversion exclusive des fonctions thiols en liaisons disulfures [Zelikin 2006a]. Les films ainsi obtenus acquièrent des propriétés de résistance aux conditions physiologiques. La réaction inverse, *i.e.* la conversion des ponts disulfures en fonctions thiols, peut être induite en utilisant le dithiothreitol (DTT) [Cleland 1964]. Il en résulte la possibilité de dissoudre les revêtements de manière contrôlée. Cette technique a été généralisée aux capsosomes [Chandrawati 2009] et capsules, en se focalisant sur la libération contrôlée de leur contenu [Zelikin 2006a, Zelikin 2008, Chong 2009b, Chong 2009a]. Des applications dans le domaine de la libération contrôlée de l'ADN [Zelikin 2007] et de médicaments contre le cancer colorectal [Yan 2010a] ont également été envisagées. Dans ce cas, les capsules semblent être internalisées par les cellules cancéreuses (lignée LIM 1899). Des multicouches impliquant des polypeptides [Zhong 2006] ou du PAA portant des fonctions thiols [Niu 2007] ont aussi été assemblées et dissoutes de manière contrôlée en utilisant cette technique.

1.2.2.2 Réticulation bioinspirée : couplage *via* des dérivés de polyphénols

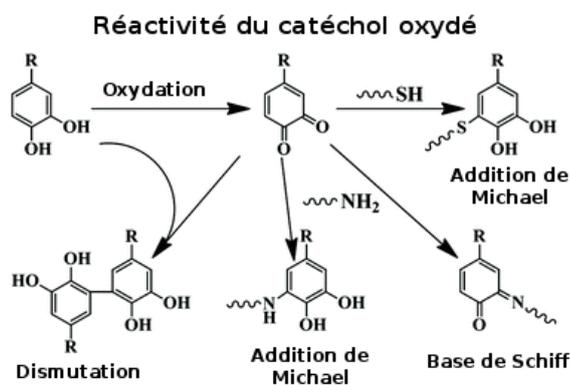


FIGURE 1.17 – Représentation schématique des différentes réactions possibles du catéchol oxydé pour former des liaisons covalentes [Wu 2011].

Le couplage par utilisation de dérivés de polyphénols requiert des conditions de réaction douces et oxydantes. Elle s'appuie sur la faculté du catéchol oxydé (o-quinone) à subir soit une réaction de dismutation avec les fonctions phénoliques, soit une addition de Michael avec les fonctions amines et thiols (figure 1.17) [Lin 2007, Lee 2007].

Cette stratégie a été appliquée à la formation de films [Kang 2009] et capsules [Ochs 2011] par polymérisation à partir d’analogues du catechol (dopamine, norepinephrine). Une première construction couche-par-couche utilisant cette approche a été réalisée en 2008 par notre groupe [Bernsmann 2008]. Un film PLL/HA a pu être réticulé par polymérisation de la dopamine, puis décollé afin d’obtenir une membrane auto-supportée. Plus récemment, des films à base de PAH et PAA portant des groupements dopamines ont pu être construits [Wu 2011]. L’étape de réticulation consiste, pour un film de 20 bicouches, en une immersion dans une solution de 1 mM $NaIO_4$ pendant 12 heures. Les revêtements ainsi obtenus résistent mieux aux stress acides, basiques et aux changements de force ionique (figure 1.18).

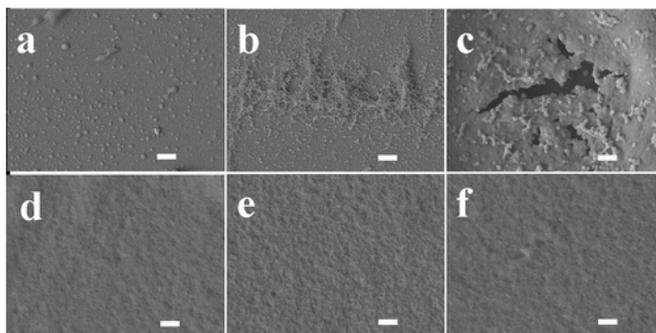


FIGURE 1.18 – Images de microscopie électronique (barre d’échelle : 1 micron) de multicouches ($PAA - dopamine/PAH$)₉ non-réticulées (rang du haut), et réticulées (rang du bas). Les revêtements sont mis au contact de solutions contenant (a, d) 0,1 M NaOH, (b, e) 0,1 M HCl, et (c, f) 5 M NaCl pendant 10 min (films non réticulés) ou 2 h (films réticulés) [Wu 2011].

1.2.2.3 Réticulation par espaceur glutaraldéhyde

La réticulation des films par le glutaraldéhyde est très populaire. Elle fait intervenir l’attaque en milieu acide d’un groupement aldéhyde par une fonction amine primaire qui permet la formation d’une liaison imine entre les molécules (figure 1.19).

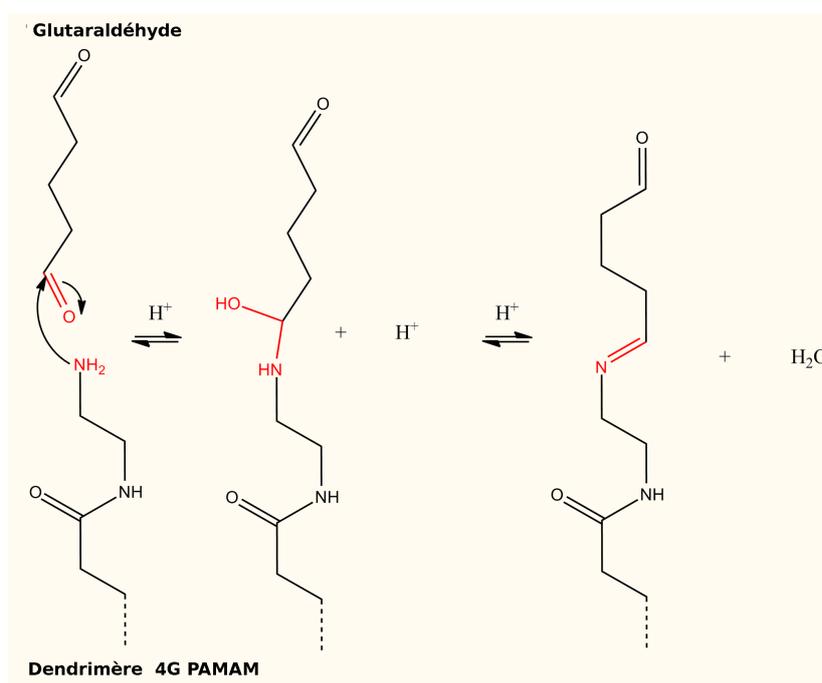


FIGURE 1.19 – Représentation schématique de la réaction de Schiff entre le glutaraldéhyde et le PAMAM 4G. Une seule fonction aldéhyde de la glutaraldéhyde est prise en compte.

Depuis les années 1960, le glutaraldéhyde est particulièrement étudié : comme il porte deux fonctions aldéhydes, il peut jouer le rôle “d’espaceur” pour coupler les molécules portant des groupements amines [Avrameas 1969]. Dans une première étude, des films multicouches formés d’héparine et d’albumine de sérum humain ont été réticulés par une solution de 0,5 % de glutaraldéhyde en 1996 [Brynda 1996]. Cette approche a ensuite permis la construction de films composés exclusivement de protéines cationiques [Brynda 1998]. Cette stratégie a été employée en 2003 pour réticuler des films multicouches de PSS/PAMAM 4G (un dendrimère poly(amido-amine) de quatrième génération) sur des particules et des surfaces. La réticulation s’effectue par mise en contact des films avec une solution de 0,1 % en volume de glutaraldéhyde pendant 6 h [Khopade 2003]. Différents couples de polyélectrolytes, parmi lesquels ADN/PLL [Ren 2006] et poly(vinyle-amine)/carboxyméthyle-cellulose [Feng 2006], ont été utilisés pour construire des multicouches réticulées par cette méthode. Une évolution supplémentaire a été décrite en 2005 par Zhang et ses collaborateurs qui ont construit des films multicouches de chitosan/PAA puis éliminé PAA du film après l’étape de réticulation de manière à obtenir un revêtement

uniquement composé de chitosan [Zhang 2005b]. En effet, après réticulation covalente, un lavage à pH 9 pendant 12h a permis de retirer toutes les chaînes de PAA des multicouches.

En 2005, le groupe de Möhwald fut le premier à proposer une extension de cette technique à l'élaboration de microcapsules de PSS/PAH réticulées par liaisons covalentes [Tong 2005b]. La réticulation résulte en une diminution de la perméabilité des capsules (figure 1.20), un doublement de leur module d'élasticité, et une augmentation de leur résistance à la pression osmotique. Ce travail a inspiré de nombreux groupes qui ont généralisé cette approche aux capsules constituées de chitosan/alginate [Ye 2005, Zhao 2007], ou de polyélectrolytes faibles [Tong 2006b]. Ainsi, des capsules de PEI/PAA stables seulement aux pH extrêmement basiques et acides ont été construites. Des particules magnétiques [Toprak 2007], ou constituées d'hémoglobine [Duan 2007] ont également été assemblées.

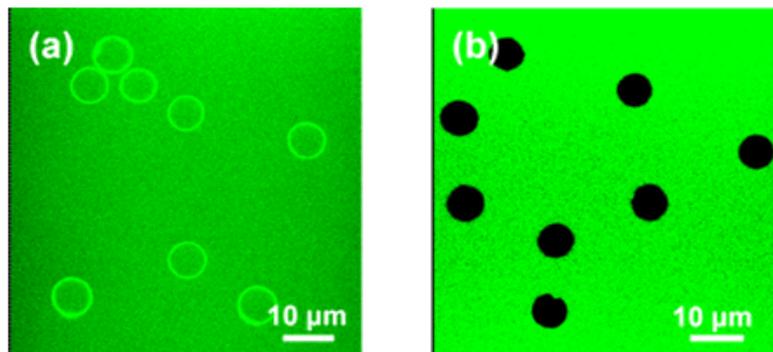


FIGURE 1.20 – Images de microscopie confocale de fluorescence à balayage laser de capsules de PSS/PAH non-réticulées (a) et réticulées (b) après 20 minutes d'incubation dans une solution de FITC-dextran (460 KDa) [Tong 2005b].

1.2.2.4 Réticulation par formation de liaisons amides : utilisation de réactifs de type carbodiimide.

Dès 2003, des approches utilisant l'éthyl-diméthyl-aminopropylcarbodiimide (EDC) [Panchagnula 2002] et le N-hydroxy-succinimide (NHS) ont permis la réticulation de films multicouches [Richert 2003, Tengvall 2003]. Cette stratégie fait intervenir un mécanisme d'activation des sites carboxyliques portés par un des polyélectrolytes (figure 1.21), afin de favoriser leurs réactions avec des fonctions amines primaires

portées par l'autre polyélectrolyte. La formation des liaisons amides correspondantes peut être suivie par spectroscopie infrarouge en mode réflexion totale atténuée [Richert 2003, Boudou 2009]. Le premier couple de polyélectrolytes réticulés par cette méthode, PLL/HA, a permis une augmentation de la stabilité de l'assemblage vis à vis de la dégradation enzymatique [Richert 2003]. Par la suite, les propriétés mécaniques des films réticulés ont été intensivement étudiées [Boudou 2009, Francius 2006, Collin 2004]. Il a ainsi été démontré que le module de Young des films multicouches peut être augmenté d'un facteur 10 grâce au couplage, atteignant alors 800 kPa [Richert 2004]. Les propriétés mécaniques des revêtements sont contrôlables en ajustant la quantité de réactif utilisée lors de la réticulation.

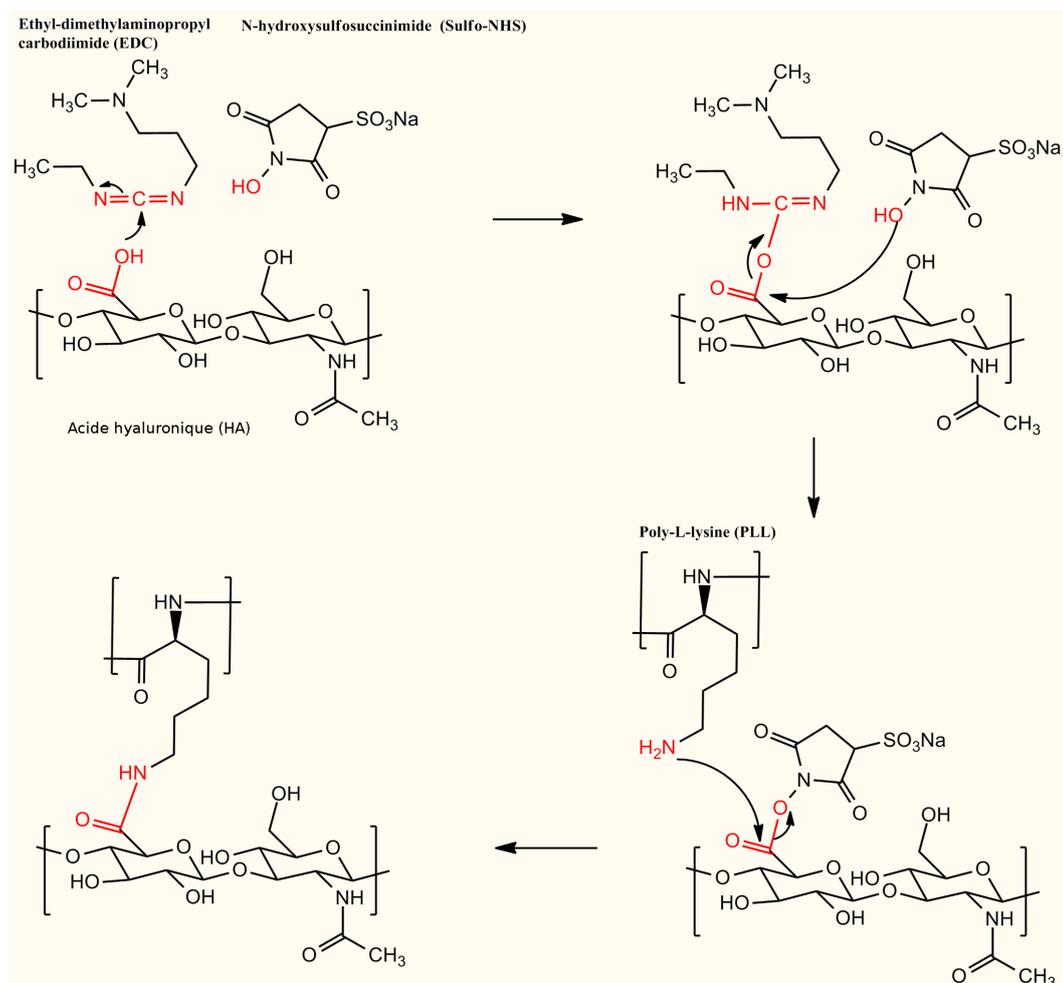


FIGURE 1.21 – Représentation schématique de la formation d'une liaison amide entre PLL et HA par action d'EDC et NHS.

Les modifications des propriétés mécaniques des revêtements de PLL/HA influencent l'adhésion et la prolifération cellulaire, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles applications biomédicales (figure 1.22) [Richert 2003, Engler 2004, Schneider 2006]. D'autres couples de polyélectrolytes, parmi lesquels PLL, poly(acide L-glutamique) (PGA), poly(acide alginique) (Palg), et poly(acide galacturonique) ont été utilisés et ont conduit à des résultats similaires [Picart 2005]. L'adhésion des cellules d'ostéoblastes primaires humaines a significativement été améliorée sur les films multicouches réticulés. Une étape supplémentaire vers la conception de biomatériaux intelligents a été franchie en 2008, lorsque la réticulation d'un revêtement PLL/HA a permis de moduler la différenciation cellulaire de myoblastes [Ren 2008].

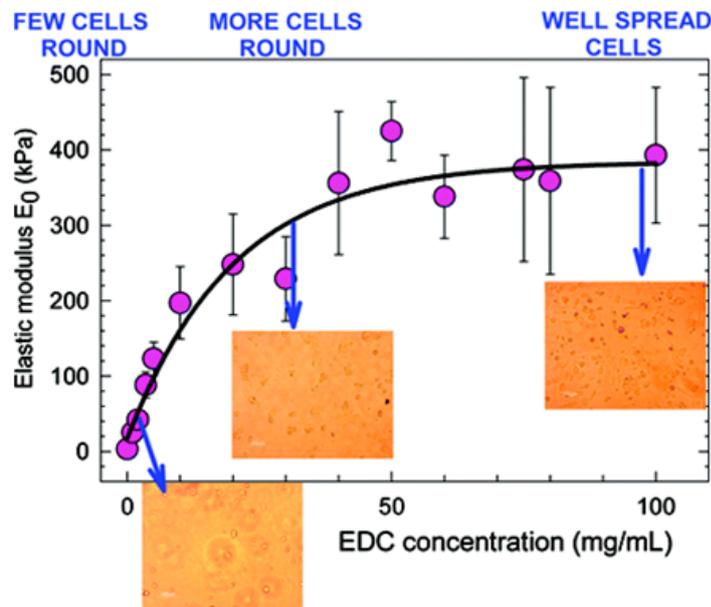


FIGURE 1.22 – Evolution du module d'élasticité de films multicouches PLL/HA réticulés en fonction de la concentration utilisée en molécules réticulantes. Les images de microscopie optique suggèrent que l'adhésion cellulaire augmente lorsque la rigidité du revêtement augmente [Schneider 2006].

L'utilisation d'EDC/NHS a également été à l'origine de l'élaboration de surfaces nanotexturées grâce à un confinement spatial de la réaction [Li 2005]. Récemment, une nouvelle approche permettant la réticulation sélective de la surface du film a été introduite [Phelps 2011]. Cette architecture permet de conserver l'activité biologique à l'intérieur du film tout en ajustant la rigidité de l'assemblage vis à vis des interactions avec l'extérieur du film.

Parallèlement au développement de revêtements bioactifs, l'emploi d'EDC/NHS a été appliqué aux capsules de PAA/PAH dès 2003 [Schuetz 2003] puis généralisé aux capsules de PVPON/PMAA [Kozlovskaya 2005, Elsner 2006] et PAH/HA [Szarpak 2008]. La préparation de capsules présentant des propriétés d'anti-adhésion cellulaire ou encapsulant des nanoparticules a été rapportée [Lee 2005]. Ce concept a également été appliqué à la préparation de membranes de PLL/HA auto-supportées [Lavalle 2005].

1.2.2.5 Techniques émergentes de réticulation par stimulus chimique.

Certains processus de réticulation post-construction par stimulus chimique sont encore peu développés. Ainsi, l'utilisation de la génipine comme réticulant, est apparue dans le domaine des films et capsules uniquement en 2001 [Mi 2001, Bigi 2002]. Cependant, seules deux études se sont focalisées sur cette approche dans le cadre de la réticulation de films multicouches [Hillberg 2009, Chaubaroux 2012]. Chaubaroux *et al* ont notamment réticulé des films multicouches collagène/alginate afin de les rendre stables en milieu physiologique. Ces films ont montré une très bonne biocompatibles vis à vis des cellules endothéliales. Des films biocompatibles de chitosan/HA et chitosan/alginate ont été exposés durant une nuit à des solutions de concentrations variables de génipine (de 0,1 à 44 mM) à pH 6 en présence de 0,1 M de NaCl. Les revêtements ont ainsi acquis une rigidité plus importante permettant une meilleure adhésion et une meilleure prolifération cellulaire. Des résultats similaires ont été constatés lorsque le 1,5-diiodopentane (DIP) a été employé pour réticuler des multicouches de poly((2-diméthyleaminoéthyle méthacrylate) (PDMAEMA) et d'ADN [Blacklock 2010].

Une réaction d'aldolisation a récemment été utilisée pour réticuler des chaînes polycationiques comportant des groupements méthylpyridinium avec des "espaceurs" portant des fonctions aldéhydes [Ott 2010a]. Cette approche, schématisée sur la figure 1.23, permet de coupler des chaînes de polyélectrolytes sans modifier leur densité de charge. Ce concept a été approfondi en combinant des polyélectrolytes portant des fonctions aldéhydes et méthylpyridiniums de manière à obtenir des membranes auto-supportées [Ott 2010b].

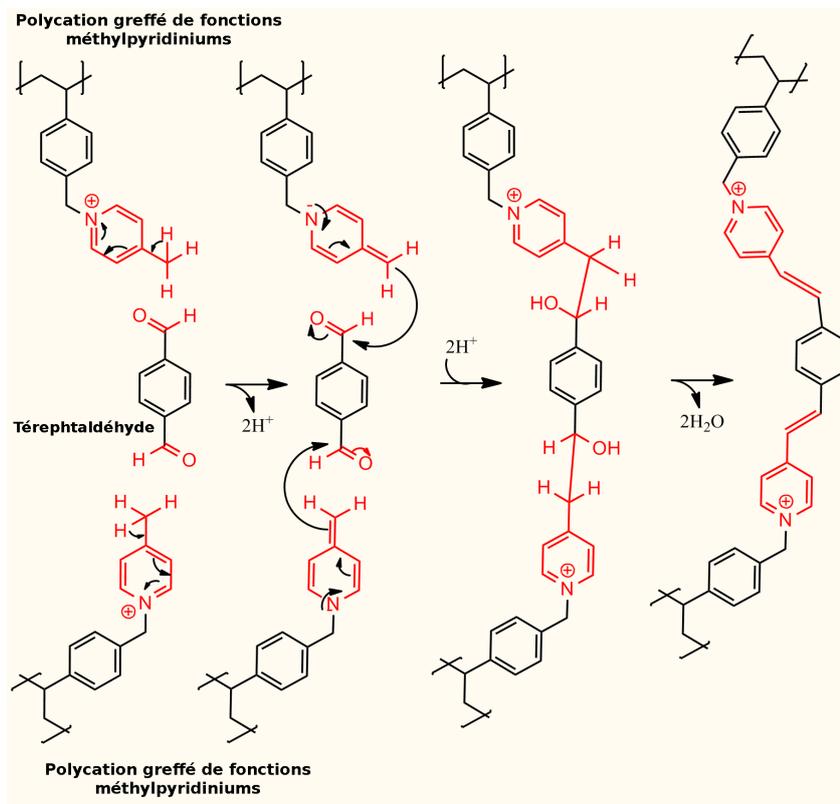


FIGURE 1.23 – Représentation schématique de la formation d'une liaison aldol entre un espaceur portant des fonctions aldéhydes et un polymère portant des groupements méthylpyridiniums.

1.2.2.6 Conclusion

De nombreuses techniques de réticulation post-assemblage ont été développées pour de vastes champs d'application s'étalant des biomatériaux aux dispositifs énergétiques. Cependant, ces approches comportent quelques limitations intrinsèques. Il est tout d'abord nécessaire d'immobiliser des fonctions réactives complémentaires dans les multicouches pendant leur assemblage par interactions non-covalentes. Il est ainsi nécessaire de disposer de groupements chimiques adéquats sur les polymères, et de pouvoir contrôler leur réaction. Ensuite, l'étape de réticulation, induite par un stimulus externe, peut durer plusieurs heures. Il en résulte une augmentation non-négligeable du temps nécessaire à l'élaboration du film. Enfin, parce qu'elle transforme la nature de l'interaction à l'origine de la cohésion du film de liaisons non-covalentes vers des liaisons covalentes, cette étape pourrait être source de réarrangements internes des polymères dans le film. Ce phénomène reste cependant

difficile à évaluer. Du point de vue des études biologiques, la réticulation des films promeut une bonne prolifération cellulaire. Il est cependant nécessaire de débiter la culture cellulaire après la réticulation afin de préserver l'intégrité des cellules. Certaines molécules réticulantes (glutaraldéhyde par exemple) possèdent des propriétés biocides, compromettant ainsi la biocompatibilité des revêtements.

La réticulation à chaque étape du dépôt d'une couche de polymère devrait permettre d'éviter un certain nombre de ces problèmes.

1.2.3 Réticulation *in situ* des multicouches

La construction d'assemblages couche-par-couche dont la cohésion repose sur des liaisons covalentes nécessite l'usage de réactions spécifiques, spontanées, et s'effectuant en un temps raisonnable. Idéalement les conditions réactionnelles doivent être douces et sous atmosphère ambiante. Les réactions "clicks", telles que définies par Sharpless en 2001 correspondent parfaitement à ces contraintes [Kolb 2001]. Parmi les réactions "clicks", la cycloaddition de Huisgen catalysée sera traitée séparément.

1.2.3.1 Formation de liaisons amides, urées et uréthanes

Dès 1996, le groupe de Ringsdorf proposa une méthode d'assemblage couche-par-couche de films *via* l'établissement de liaisons covalentes à chaque étape de la construction [Beyer 1996]. Un copolymère composé d'unités isocyanates de vinyle et anhydrides maléiques a été associé avec un "espaceur" bifonctionnel 2-aminoéthanol pour obtenir un revêtement à cohésion covalente sur une surface modifiée de verre. Cette approche permet de tirer parti des différentes réactions de couplage possibles entre les groupements isocyanates et anhydrides avec les fonctions amines et alcools qui permettent la formation de liaisons amides, urées et uréthanes (figure 1.24).

La nature de l'espaceur permettant la réticulation peut être variée. Le chlorure de terephthaloyle [Zhang 2005a], le chlorure d'adipoyle [Major 2001] et le 1,6-bis-(aminocarboxysulfonate) d'hexaméthylène [Welsh 2004] ont été employés comme espaceurs. Des approches, basées sur la réactivité de fonctions carboxylates activées, ont également été développées. Des revêtements à base de PEI [Huck 1999] et d'un copolymère thermosensible à base de poly(amine de vinyle) [Serizawa 2002, Serizawa 2004] ont été construits. Une description complète de cette approche a

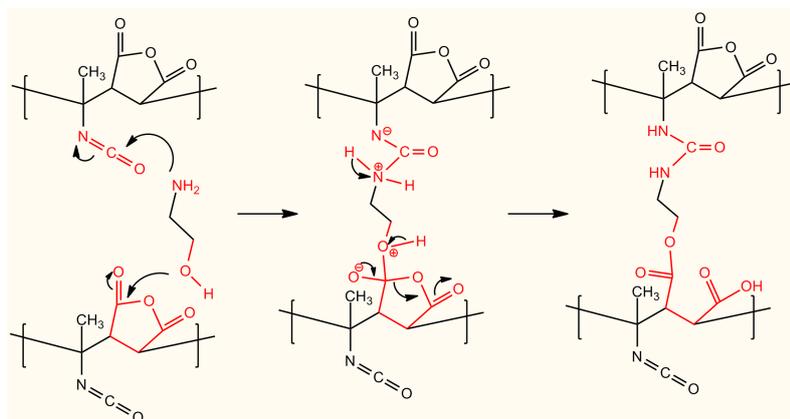


FIGURE 1.24 – Représentation schématique des différentes réactions possibles des groupements isocyanates et anhydrides avec les fonctions amines et alcools telles que suggérées par le groupe de Ringsdorf [Beyer 1996]

été proposée par le groupe de Blanchard [Kohli 2000a, Major 2002a, Major 2002b], qui l'a étendue aux systèmes mixtes ioniques/covalents [Kohli 2000b]. Les films obtenus ont été testés comme dispositifs de fixation des ions métalliques en solution [Kohli 2000a].

1.2.3.2 Réticulation par addition de Michael

Proposée en 1996, l'utilisation de l'addition de Michael fait intervenir la réaction de groupements nucléophiles sur des oléphines déficientes en électrons [Zhou 1996]. Un poly(tert-butyle acrylate) $\alpha - \omega$ diaminoterminale ($H_2NR - PTBA - RNH_2$) a été utilisé pour fournir les réactifs amines et carboxyliques nécessaires à l'assemblage du film. Une première couche de ($H_2NR - PTBA - RNH_2$) a été tout d'abord déposée sur une surface portant des fonctions carboxylates activées. Ensuite, l'hydrolyse de ($H_2NR - PTBA - RNH_2$) a déprotégé les fonctions acides carboxyliques du polymère, permettant sa réaction avec une nouvelle couche de ($H_2NR - PTBA - RNH_2$). Par répétition des cycles de déposition/déprotection, des films d'épaisseur nanométrique ont été obtenus avec des chaînes de ($H_2NR - PTBA - RNH_2$) couplées de façon covalente. Cette méthode (figure 1.25) a permis l'assemblage de revêtements biologiquement actifs [Ghosh 1999, Lackowski 1999, Amirpour 2001, Kim 2007] et dégradables [Elbert 2001] en utilisant notamment des chaînes PEGs [Russell 2000].

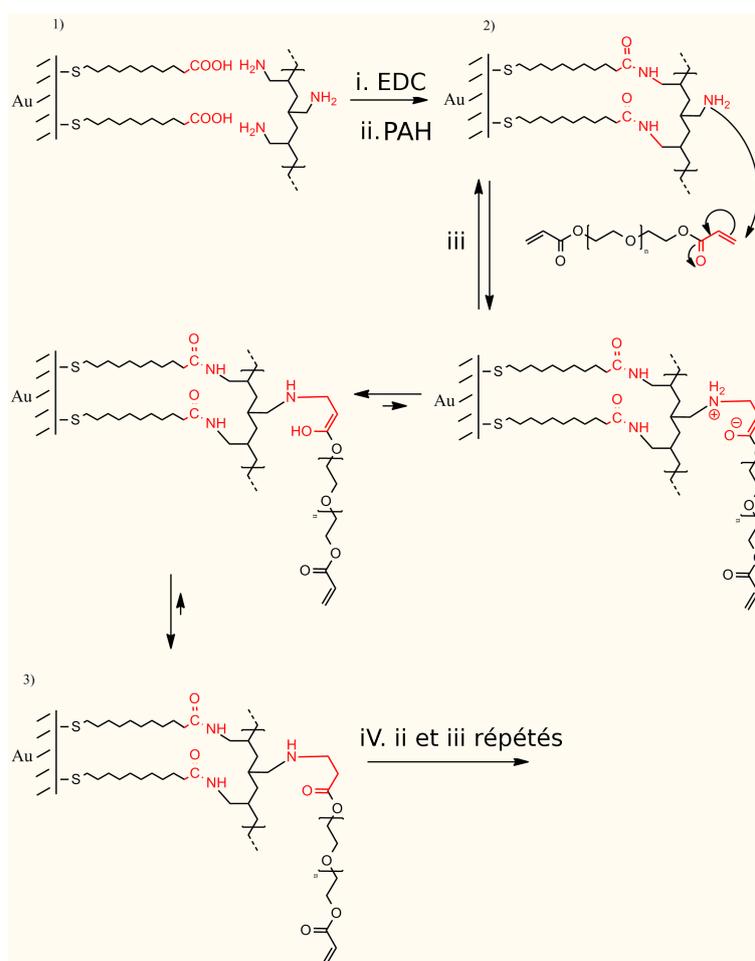


FIGURE 1.25 – Représentation schématique (inspirée de [Zhou 1996]) de l'assemblage d'un film multicouche de polyélectrolytes de PAH et de chaînes PEGs portant des fonctions acrylates. Le film est ancré en modifiant initialement la surface avec une monocouche auto-assemblée (SAM) de thiols terminés de fonctions carboxyliques. ii) Les fonctions carboxyliques, activées par EDC, réagissent avec PAH pour former des liaisons amides. iii) Les PEGs acrylatés réagissent avec les fonctions amines résiduelles de PAH. iv) Les étapes ii) et iii) peuvent être répétées.

L'addition de Michael a été appliquée à l'assemblage de films multicouches biocompatibles, formées d'albumine de sérum bovin (en anglais bovine serum albumine BSA) et d'ADN, réticulées par le formaldéhyde [Lu 2007]. Les revêtements obtenus sont dégradables par injection de protéinase K. Cette enzyme hydrolyse la BSA et conduit à la dissolution des films en 4 h. (figure 1.26). Les groupements permettant une réticulation par addition de Michael ont également été élargis aux esters activés [Liang 2004, Seo 2010], aux thiols [Heggli 2003] et au N-hydroxysulfosuccinimide [Phelps 2011].

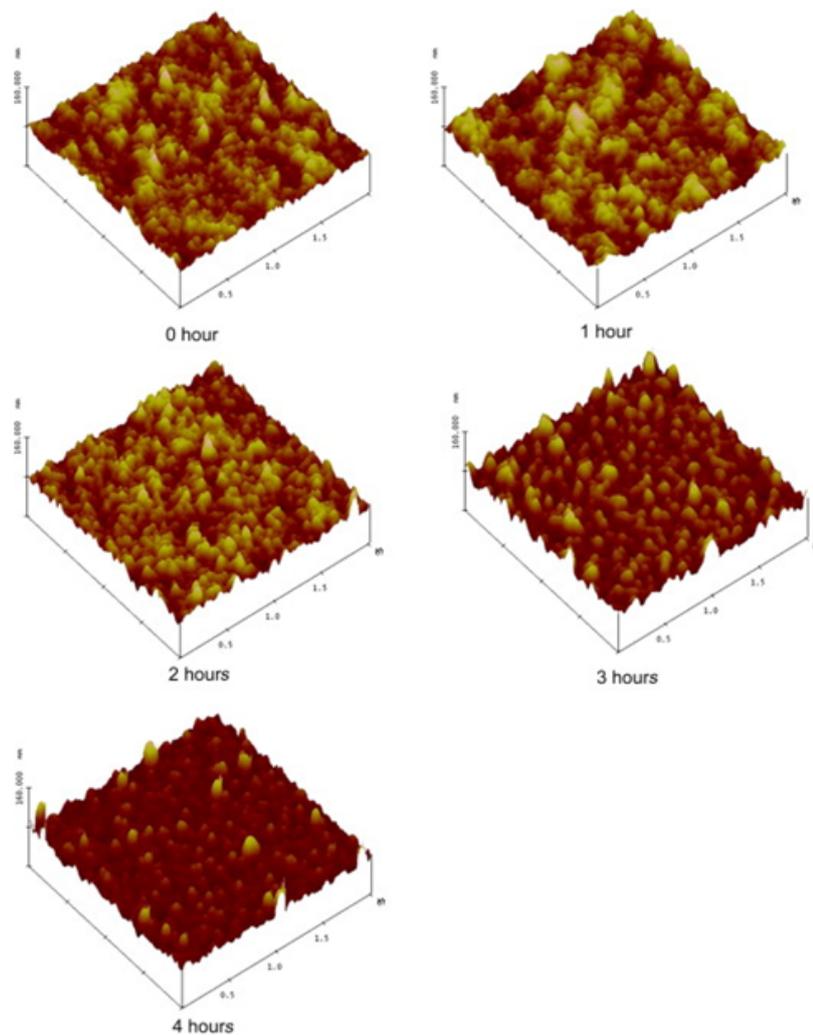


FIGURE 1.26 – Images AFM 3D de l'évolution de la morphologie des films formés de BSA/ADN mis au contact d'une solution de 0.1 mg/mL de protéinase K à 37 °C. L'échelle verticale vaut 100 nm [Lu 2007].

1.2.3.3 Réticulation par formation d'une base de Schiff

La réticulation par formation d'une base de Schiff est une alternative à la réaction de Michael basée sur le glutaraldéhyde. Apparue en 2006, elle a connu un essor considérable, notamment pour l'assemblage de capsules. Le principe de cette approche, illustré en 2006 par l'assemblage de microcapsules de PAH réticulées avec le glutaraldéhyde (figure 1.27) [Tong 2006a], repose sur la réaction de polyélectrolytes portant des groupements amines, avec des molécules portant plusieurs fonctions

aldéhydes. Dans ce cas précis, il a été démontré que la multicouche pouvait encore réagir avec des groupements folates après réticulation [Peng 2011].

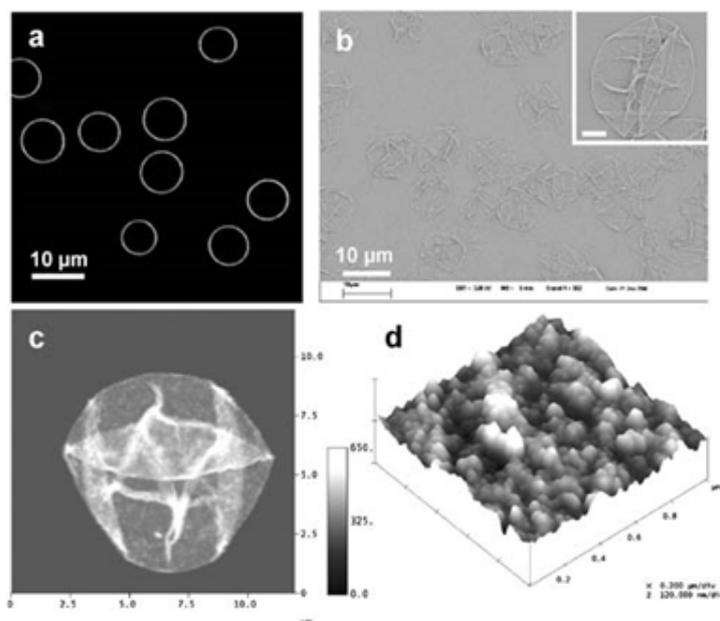


FIGURE 1.27 – Microcapsules de PAH et glutaraldéhyde réticulées observées par (a) microscopie de fluorescence CLSM (Confocal laser scanning microscopy), (b) microscopie électronique MEB et (c) microscopie à force atomique AFM. Une image AFM de la membrane plate de la capsule de (c) est présentée (d). L'échelle pour l'image incrustée en (b) est 2 μm .

Cette approche a rapidement été élargie à l'usage d'autres polycations tels que le PEI [Tong 2008b], la PLL [Wang 2008] et le chitosan [Manna 2010]. Des fibres et capsules à base d'un seul polyélectrolyte ont ainsi été obtenues [Zhang 2011]. Récemment, des microcapsules à base de BSA [Tong 2008a] ainsi que des assemblages biocompatibles de chitosan/dialdéhyde-alginate [Jia 2010] ont pu être construits.

1.2.3.4 Réticulation par chimie des oxymes

La réticulation par chimie des oxymes constitue un cas particulier de la réticulation par formation d'une base de Schiff. Proposée en 2002 [Chan 2002], cette stratégie repose sur la réaction de fonctions aldéhydes avec des groupements amino-oxy, dans des conditions réactionnelles douces (figure 1.28). Un film multicouche composé de chaînes de poly(phenylènevinylène) portant des fonctions oxyamines et aldéhydes a ainsi pu être assemblé. Imperméable et sans défaut de surface, il présente

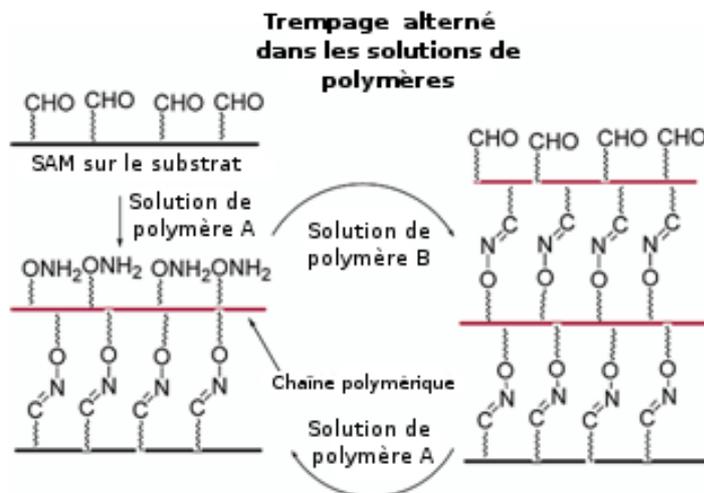


FIGURE 1.28 – Représentation schématique de la formation de la base de Schiff impliquant des fonctions aldéhydes et amino-oxy

une résistance accrue à la sonication [Park 2007]. En outre, ce type de films contient des fonctions n'ayant pas réagi, permettant ainsi une post-fonctionnalisation après le processus de réticulation [Lee 2004].

1.2.3.5 Réticulation par liaisons esters

Des liaisons esters ont été utilisées pour réticuler des films multicouches dès 2002 [Major 2002b]. Major et Blanchard ont démontré que la croissance de ce type de film est sensible au pH [Major 2002a]. Ainsi, la croissance des films, mesurée par ellipsométrie, augmente de 2,2 à 4,5 nm/couche par acidification des solutions de polymères. Cet effet peut être attribué à l'effet de H_2SO_4 lors de l'étape de déshydratation nécessaire à la formation de la liaison ester. Ce processus de construction a été généralisé en utilisant la formation de liaisons boronates d'ester (figure 1.29) [Ma 2006, Ding 2009].

La liaison ester, du fait de sa réversibilité, se révèle particulièrement appropriée à la libération contrôlée de médicaments, par dissolution des films multicouches lors de l'augmentation du pH. De très nombreux travaux traitent de cette problématique en utilisant des assemblages multicouches non-réticulés [Wood 2005, Kim 2009, Flessner 2011, De Geest 2008]. Dans ce cas, les liaisons esters font partie des chaînes polymères elles-mêmes, et leur rupture entraîne la fragmentation des chaînes. Cette

stratégie n'a pas, à notre connaissance, été appliquée à la dissolution d'assemblages multicouches réticulés par liaisons esters.

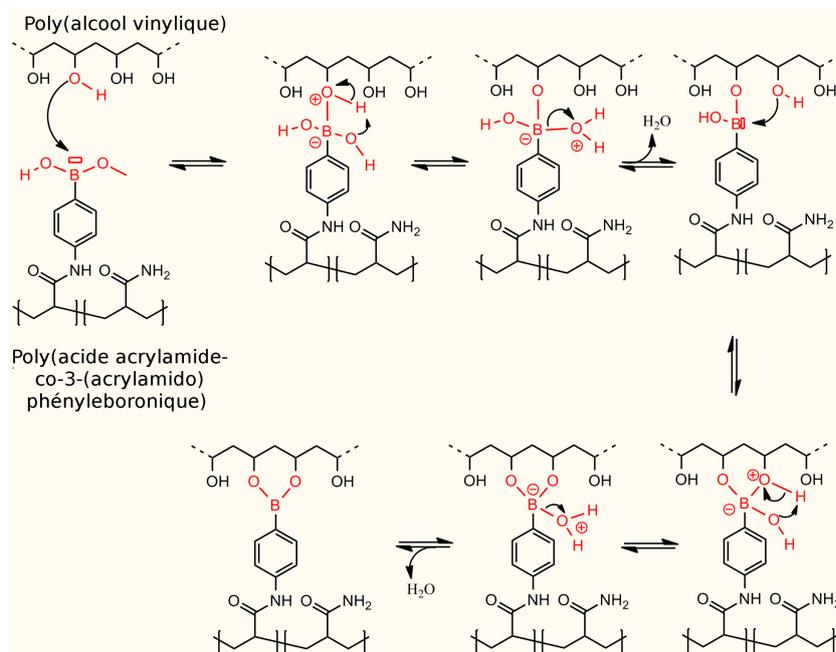


FIGURE 1.29 – Représentation schématique de la réaction d'estérification entre des groupements alcools et acides boriques.

Une méthode originale de dissolution de films multicouches basés sur des liaisons boronates d'esters a été découverte en 2006. Le groupe de Freund a utilisé un stimulus électrochimique pour rompre ces liaisons [Recksiedler 2006]. Un film conducteur ARN/poly(acide anilineboronique) a été assemblé, puis une voltamétrie cyclique entre -0,2 et + 1,4 V a été appliquée avec une vitesse de balayage de 100 mV/s. Le poly(acide anilineboronique) subit alors des cycles d'oxydation/réduction conduisant à la rupture des liaisons esters entre les chaînes.

1.2.3.6 Réticulation par chimie des azlactones

La réticulation par chimie des azlactones, rapide et facile à mettre en oeuvre, a été proposée par le groupe de Lynn en 2007 [Buck 2007]. Elle se base sur la réaction rapide des groupements azlactones avec les fonctions amines primaires menant à la formation de liaisons amides (figure 1.30) [Xie 1999]. Cette approche a été illustrée par la réticulation couche-par-couche d'un film de PEI (porteur de fonctions amines)

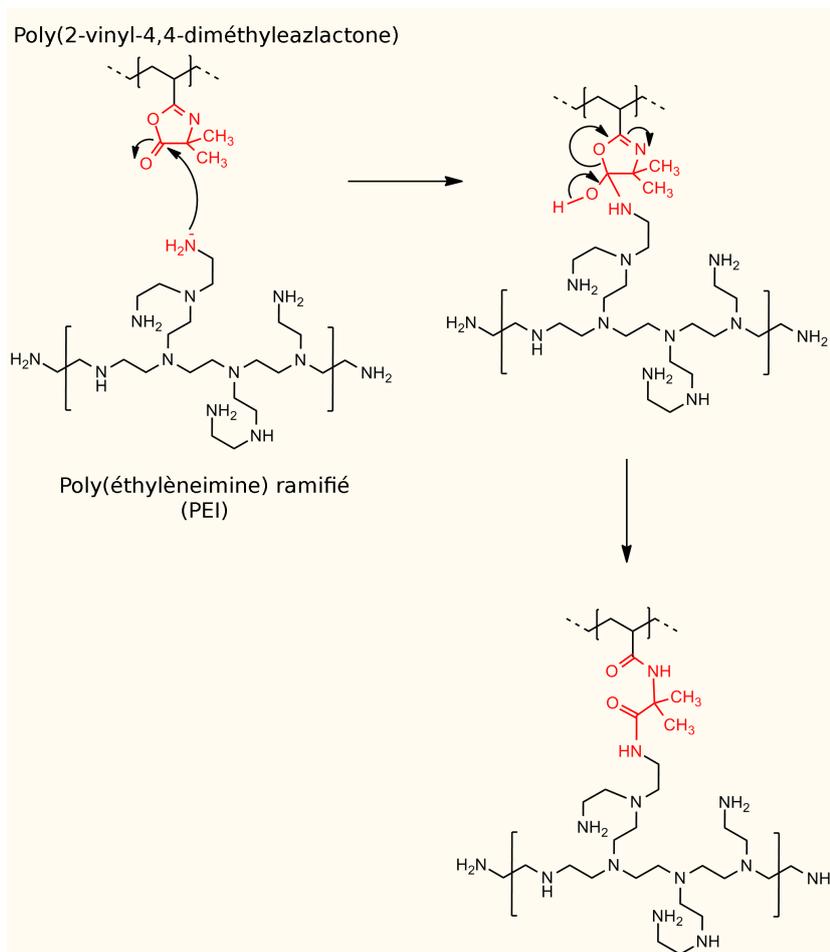


FIGURE 1.30 – Représentation schématique de la réaction des groupements azlactones avec les amines primaires menant à la formation d'une liaison amide.

et poly(2-vinyl-4,4-diméthylazlactone) (PVDMA) menant à une croissance linéaire du revêtement [Buck 2007]. Celui-ci a été obtenu par trempage du substrat, pendant 1 minute, dans des solutions de 20 mM de PEI et poly(2-vinyl-4,4-diméthylazlactone) dissous dans l'acétone. Entre chaque trempage, une étape de rinçage à l'acétone a été effectuée. L'assemblage final contient une quantité importante de groupements azlactones n'ayant pas réagi, ce qui permet une fonctionnalisation supplémentaire du film. Ainsi, des molécules portant des fonctions amines [Buck 2009] et des biomolécules [Barringer 2009] ont pu être immobilisées de façon covalente et par un contrôle spatial [Broderick 2011]. En utilisant cette approche, des microcapsules [Saurer 2011], des revêtements de fibres [Buck 2010b], des surfaces superhydrophobes [Buck 2010d]

et des membranes auto-supportées [Buck 2010c, Buck 2010a] ont été développés. Comme les revêtements, les membranes obtenues à partir de PEI/poly(2-vinyl-4,4-diméthylazlactone) sont fonctionnalisables, après décollement de leur support par traitement acide (figure 1.31).

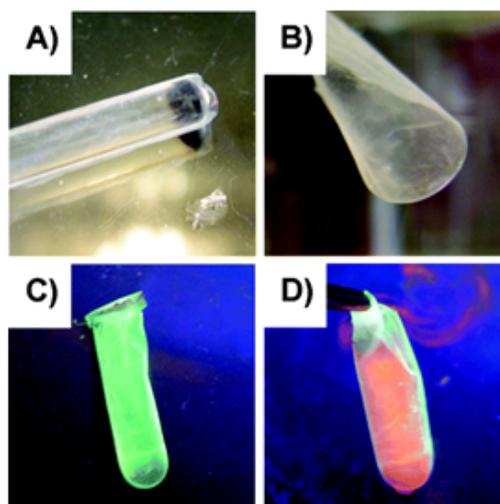


FIGURE 1.31 – A) Photographie d'un film de PEI/PVDMA recouvrant le fond d'un tube RMN. Par immersion dans l'eau à pH 3, des membranes auto-supportées sont obtenues (B). Celles-ci peuvent réagir avec la dansyle-cadavérine, fluorescente sous irradiation UV (C). Les membranes ainsi fonctionnalisées peuvent être remplies d'une solution de tétraméthylrhodamine, et les deux fluorophores émettent sous irradiation UV (D).

1.2.3.7 Réticulation par liaisons disulfide

La formation de liaisons disulfides, à chaque étape de dépôt d'un polymère pendant l'assemblage d'une multicouche de polyélectrolytes, constitue une voie de réticulation potentiellement sensible aux stimuli électrochimiques. En utilisant des molécules bifonctionnelles telles que 1,6-hexanedithiol, 1,8-octanedithiol, et 1,9-nonanedithiol, des films composés de 8 couches ont été assemblés par trempage avec des étapes d'adsorption d'une heure [Kohli 1998]. Des ponts disulfures entre les couches sont spontanément établis à température ambiante. Le revêtement obtenu est ainsi plus résistant aux solutions de KCl 1M, d'éthanol ou de n-hexane. Bien que cette approche soit potentiellement généralisable à l'assemblage de multicouches de polyélectrolytes, aucune étude de ce type n'a, à notre connaissance, été réalisée.

1.2.3.8 Méthodes émergentes de réticulation couche-par-couche

Les fonctions amines sont connues pour réagir avec les groupements époxydes et anhydrides (figure 1.32).

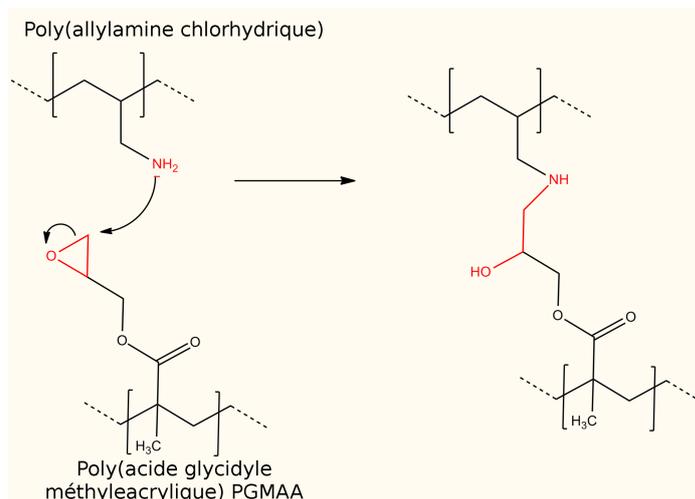


FIGURE 1.32 – Représentation de la réaction des fonctions amines de PAH avec les groupements époxydes de PGMAA

Des microcapsules de poly(glycidyl méthylacrylate) (PGMAA)/PAH ont ainsi été assemblées [Teng 2007]. La réaction entre fonctions amines et anhydrides a, quant à elle, été employée pour la première fois en 2006 pour la construction de multicouches de poly(styrene-alt-maléique anhydride)/ PEI [Tian 2006]. Plus récemment, un film multicouche de poly(styrene-alt-maléique anhydride)/diaminopolydiméthylsiloxane (PDMS) a été obtenu sur des surfaces de PDMS [Gill 2010].

Les fonctions amines sont également connues pour réagir avec les groupements p-nitrophenyloxycarbonyls. La possibilité de construire des multicouches réticulées de PEI et de polyéther portant des groupes p-nitrophenyloxycarbonyls a ainsi été démontrée [Hu 2011]. Les fonctions amines ont également été impliquées dans une stratégie de réticulation basée sur le couple polydichlorophosphazène (PDCP) et hexaméthylènediamine (HDA) où le HDA joue le rôle “d’espaceur covalent” entre les chaînes de PDCP [Feng 2009]. Les capsules obtenues par cette approche sont notamment dégradables par hydrolyse.

En 2011, une méthode originale de réticulation par stimulus électrochimique a aussi été proposée [Li 2011]. Elle repose sur l’activation électrochimique de fonctions

N-alkylcarbazoles menant à leur dimérisation (abordé figure 1.15 a)). Par application d'une voltamétrie cyclique entre -0,6 V et 1 V (avec Ag/AgCl pour référence), des porphyrines, fullerènes et fluorines modifiées ont ainsi été utilisées pour assembler des multicouches réticulées par couplage carbazole-carbazole.

1.2.3.9 Conclusion

Une large gamme de réactions permet de coupler de façon covalente et *in situ* les assemblages multicouches. Il est intéressant de noter combien les réactions impliquant des fonctions amines ont été particulièrement développées. Celles-ci ouvrent en effet d'importantes perspectives pour des plateformes biologiques faisant intervenir des protéines ou des anticorps. Le temps supplémentaire d'assemblage, nécessaire à la réticulation des couches, peut constituer un des critères d'évaluation de ces différentes techniques. En effet, celui-ci peut varier de l'ordre de la minute (stratégie basée sur les azlactones) à 1 h par couche (ponts disulfures). Les techniques de couplage parmi les plus rapides présentées dans ce chapitre (chimie des oximes, addition de Michael, réactions thiol-ene et azlactone) font partie du groupe des réactions "click" telles que définies par Sharpless [Kolb 2001].

Cependant, la cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen catalysée par Cu^+ , constitue la réaction click la plus célèbre, et s'est presque exclusivement appropriée cette appellation. Fort logiquement, plusieurs travaux de la communauté de recherche sur les multicouches se sont attachés à exploiter cette réaction.

1.3 Chimie click

1.3.1 Découverte et mécanisme

Les fonctions alcynes peuvent réagir avec des groupements azides, menant à la formation de groupes triazoles. Une première description sommaire de cette réaction a été effectuée en 1893 [Michael 1893] mais ce n'est qu'en 1963 que Huisgen l'a identifiée comme une cycloaddition 1,3-dipolaire [Huisgen 1963]. La réaction, bien que thermodynamiquement favorable ($\Delta G^0 \approx -61 \text{Kcal.mol}^{-1}$) [Himo 2005], était conduite sous hautes températures et pressions. Le produit final était un mélange de régioisomères 1,4 et 1,5-triazoles. Plus récemment, les groupes de Sharpless [Rostovtsev 2002] et Meldal [Tornøe 2002] ont découvert de façon indépendante que les ions Cu^+ catalysent le couplage, augmentant ainsi de 7 ordres de grandeur la vitesse de réaction à température ambiante. L'utilisation de ligands pour stabiliser Cu^+ augmente encore la vitesse de réaction [Chan 2004, Rodionov 2007]. Ainsi, la présence de Cu^+ permet de former dans l'eau et une variété de solvants organiques, à température ambiante, exclusivement le groupement 1,4-triazole. La liaison triazole obtenue est très stable en milieu physiologique et insensible aux variations de pH (4 à 12) et de températures (0 à 160 °C) [Krivopalov 2005].

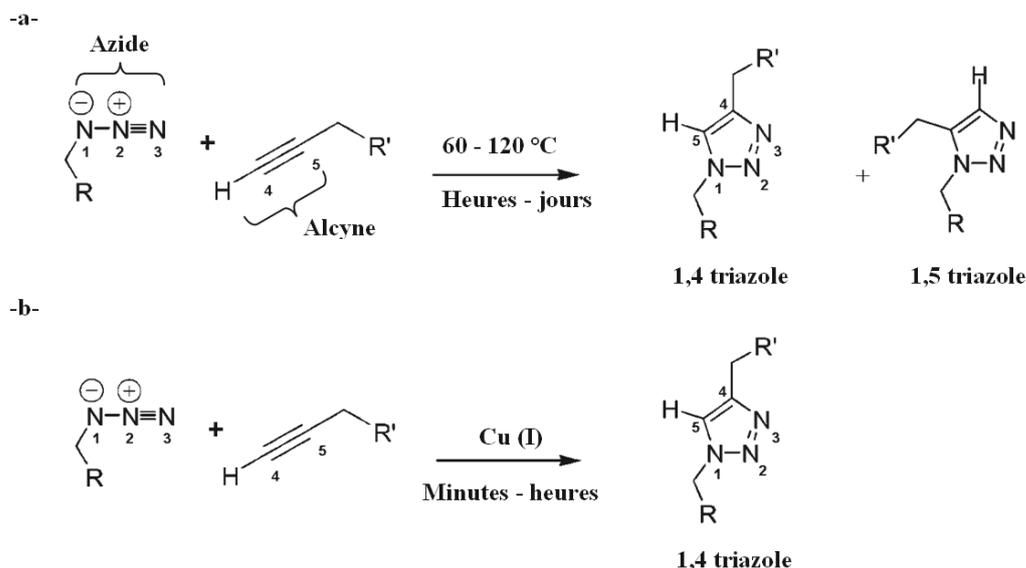


FIGURE 1.33 – Réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire (a) sans catalyseur Cu^+ [Fliege 1984], et (b) avec catalyseur Cu^+ [Rostovtsev 2002], [Tornøe 2002].

La cycloaddition 1,3-dipolaire entre les fonctions azides et alcynes catalysée par Cu^+ (notée CuAAC) se déroule vraisemblablement selon un mécanisme à plusieurs étapes, bien que celui-ci ne soit pas entièrement élucidé. Il est proposé notamment que les ions Cu^+ activent les fonctions alcynes, menant à la formation de complexes positifs, qui réagissent ensuite avec les fonctions azides (figure 1.34) [Bock 2006, Jierry 2010].

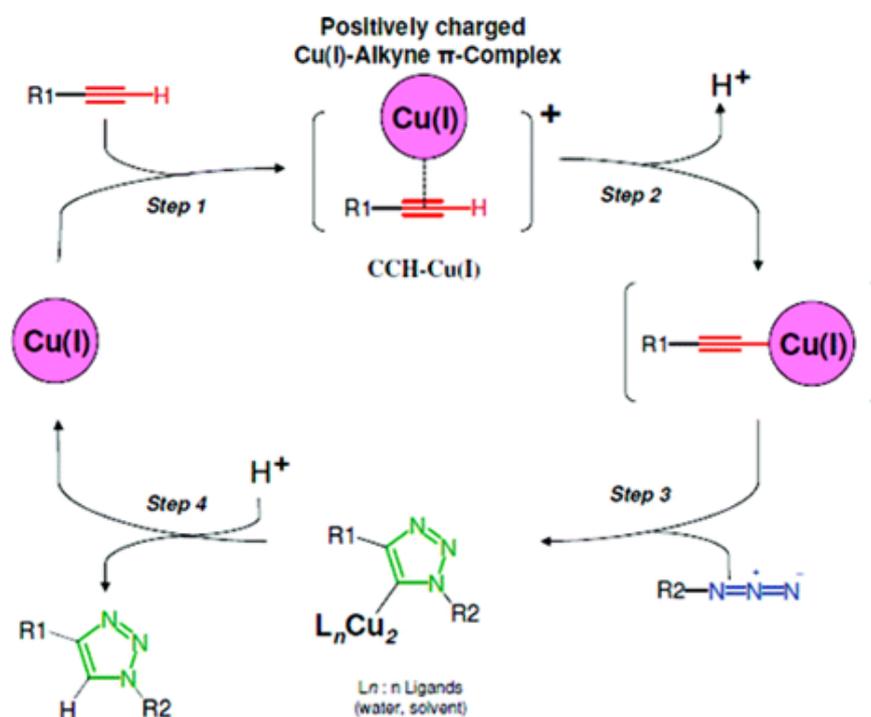


FIGURE 1.34 – Mécanisme hypothétique de déroulement de la cycloaddition de Huisgen catalysée par Cu^+ [Jierry 2010].

1.3.2 Revêtements multicouches de PAA exploitant la CuAAC

En 2006, la construction couche-par-couche d'un film réticulé à chaque étape par CuAAC a été proposée par le groupe de Caruso [Such 2006]. Des chaînes de PAA, fonctionnalisées à 16 % en fonctions alcynes (PAA_{Alk}) ou azides (PAA_{Az}), ont été déposées alternativement sur des substrats d'or, de verre et de silicium. Le couplage à chaque étape est efficace grâce à la présence de Cu^+ dans les solutions de polyélectrolytes. Celui-ci est obtenu par réduction d'une solution de $0,36\text{ g.L}^{-1}$ de

sulfate de cuivre par l'ascorbate de sodium concentré à $0,88 \text{ g.L}^{-1}$. Les films ainsi assemblés sont ancrés électrostatiquement aux différents substrats grâce à l'emploi d'une sous-couche de PEI (figure 1.35). La croissance des multicouches, évaluée par spectroscopie UV-Visible et ellipsométrie, semble linéaire avec environ 4,6 nm d'incrément pour chaque couche. Les revêtements obtenus résistent à toute une gamme de solvants organiques, démontrant ainsi la nature covalente de l'interaction inter-couche. Plus récemment, les conditions optimisées de construction pour ce type de film ont été déterminées : les croissances les plus rapides sont obtenues pour des chaînes PAA portant 30 % de groupements fonctionnels, pour une force ionique des solutions de 150 mM à pH 2,5, et un temps d'adsorption de 10 minutes [Kinnane 2011].

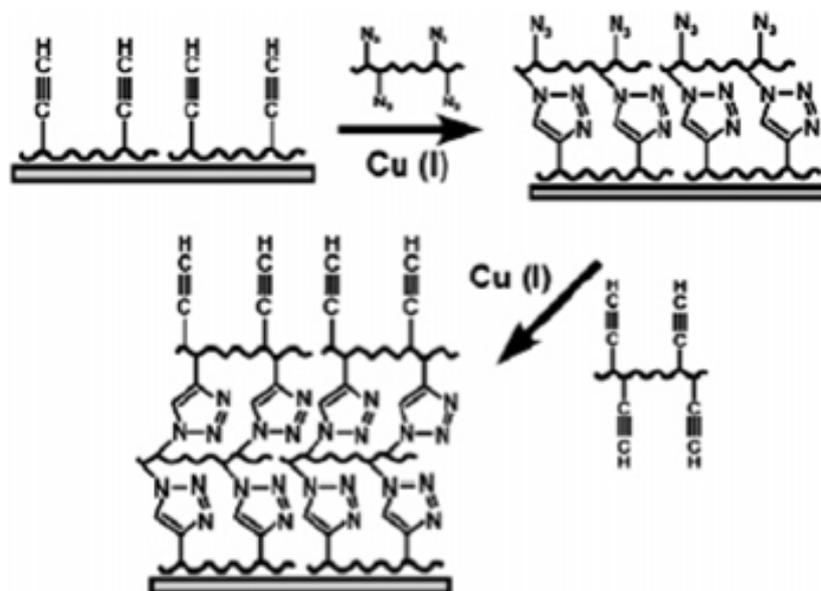


FIGURE 1.35 – Représentation schématique du principe de construction couche par couche d'un revêtement polymère réticulé par chimie click [Such 2006].

Le PAA étant un acide faible, il est possible d'ajuster la quantité de fonctions acides ionisées portées par les chaînes en ajustant le pH de la solution. Il en résulte une répulsion électrostatique entre chaînes de PAA, modulable en fonction du pH. La nature covalente de la réticulation des couches permet ainsi la résistance des films à des pH pour lesquels les interactions électrostatiques inter-couches sont défavorables. La répulsion interchaîne se traduit par un gonflement des films, analysable par

microbalance à cristal de quartz avec dissipation (QCM-D). Ce gonflement peut être attribué à un espacement des chaînes, et une entrée d'eau et d'ions dans les films. Ainsi, les films PAA_{Alk}/PAA_{Az} ont subi un gonflement réversible lorsque le pH de la solution au contact des films passe de pH 6,6 à 3,1 (figure 4.14) [Tang 2008].

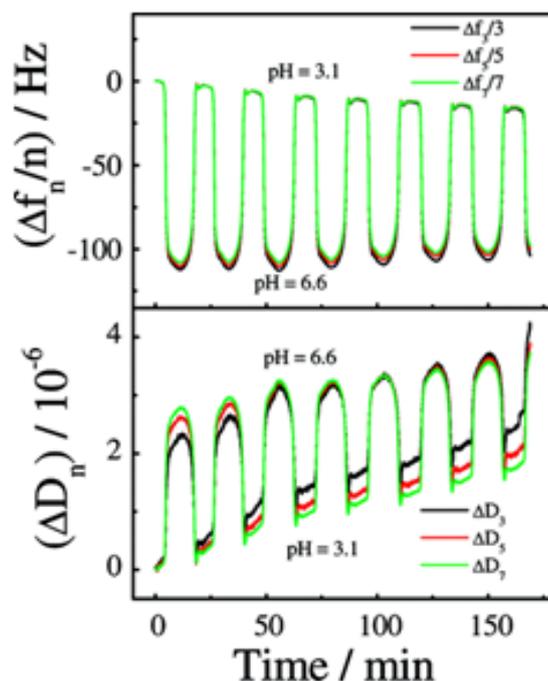


FIGURE 1.36 – Evolution des signaux normalisés de fréquence et dissipation, mesurés par QCM-D, d'un film PAA_{Alk}/PAA_{Az} réticulé par CuAAC soumis à des sauts de pH de 3,1 à 6,6. La diminution réversible de la valeur des fréquences, couplée à une augmentation de celles des dissipations, correspond à un gonflement réversible du film [Tang 2008].

1.3.3 Extension de cette méthode à d'autres polymères et substrats

Des travaux, visant à généraliser cette stratégie de construction d'assemblages multicouches réticulés, ont permis d'obtenir des revêtements basés sur des dendrimères [Vestberg 2007], des chaînes PEG [Kinnane 2009b], et des polymères neutres, polycationiques et polyanioniques [Jierry 2010]. L'influence du complexe positif alcyne- Cu^+ formé durant la réaction click (figure 1.34) a pu être mise en évidence : l'assemblage est favorisé lorsque les groupements azides sont portés par des molécules chargées négativement [Jierry 2010]. Ce résultat a été interprété comme un "guidage

électrostatique” des fonctions alcynes activées par Cu^+ vers les molécules anioniques portant les fonctions azides, favorisant l’assemblage ainsi que la réticulation.

La variété de substrats utilisables avec cette approche a également été élargie. Ainsi, des surfaces de polyéthylène ont servi de support à la construction de multicouches de copolymères de poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) portant des groupes azides ou alcynes [Bergbreiter 2007]. Dans ce cas, la surface a été directement modifiée avec des groupements cliquables, pour permettre l’ancrage covalent du film. Des fonctionnalisations post-construction des films, soit par méthylation des liaisons triazoles, soit par nouvelle réaction click, sont également possibles. Ce résultat suggère la présence de fonctions alcynes et azides n’ayant pas réagi au sein des films. Des assemblages multicouches ont aussi été construits sur des surfaces traitées de silicium, verre, or, et polymères [Chen 2010]. Le traitement préalable des surfaces consiste à déposer une sous-couche de polymères portant des groupements brome. Récemment, l’élaboration de membranes auto-supportées de type Janus a été réalisée par CuAAC sans utiliser de support solide [Kai 2011]. Des polymères lipophiles et hydrophiles, portant des groupement azides et alcynes, ont été réticulés à l’interface huile/eau. Les membranes Janus ainsi obtenues présentent une face hydrophile et une face lipophile.

Bien que l’usage de la CuAAC permette l’assemblage couche-par-couche de films constitués d’un seul polymère (PAA par exemple), il impose de greffer des fonctions alcynes et azides sur les polymères utilisés. L’utilisation d’un seul polymère modifié a été introduite par notre groupe [El Haitami 2010]. Des espaceurs homobifonctionnels portant des groupements azides ou alcynes ont permis de n’utiliser (respectivement) que PAA_{Alk} ou PAA_{Az} (figure 1.37). La croissance des revêtements dépend alors directement de la longueur de l’espaceur utilisé et de la nature de la fonction portée. Les constructions les plus efficaces ont ainsi été obtenues lorsque l’espaceur porte des fonctions alcynes avec le PAA_{Az} comme partenaire. Ce résultat est en accord avec l’influence du guidage électrostatique sur l’efficacité de la réaction suggérée précédemment [Jiery 2010].

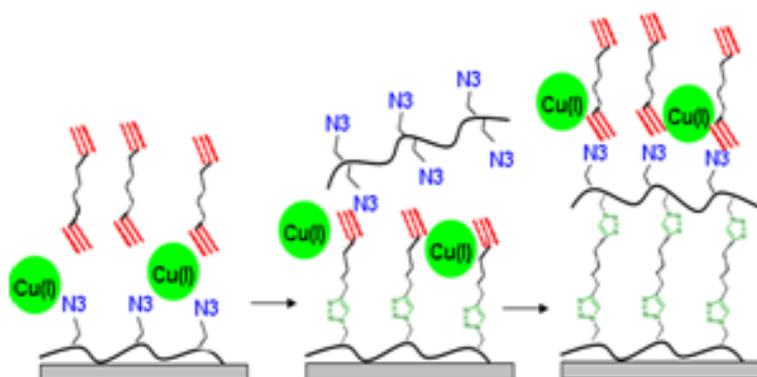


FIGURE 1.37 – Représentation schématique du principe de construction couche par couche d'un revêtement polymère/espaceur réticulé par chimie click [El Haitami 2010].

1.3.4 Capsules de polymères réticulées par CuAAC

Le groupe de Caruso a intensément étudié l'assemblage de capsules de polyelectrolytes par CuAAC. Des capsules sensibles au pH ont été développées par réticulation de polymères portant des fonctions alcynes et azides (figure 1.38) [Such 2007, Ochs 2008]. La technique d'élaboration des capsules a ensuite été modifiée par une réticulation post-assemblage. Celles-ci ont été assemblées par liaisons hydrogènes entre le poly(acide méthacrylique) (PMAA) et un polymère portant des fonctions alcynes. Dans un second temps, les multicouches ont été réticulées par CuAAC en présence d'un espaceur homobifonctionnel portant des fonctions azides [Yan 2010b, Ochs 2010b, Kamphuis 2010]. Les chaînes de PMAA, peuvent alors éventuellement être éliminées.

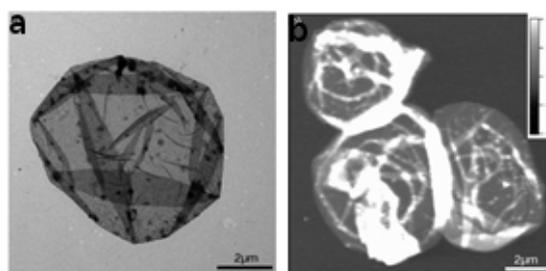


FIGURE 1.38 – Capsules multicouches de $(PAA_{Alk}/PAA_{Az})_6$ réticulées par CuAAC et observées (a) par TEM et (b) AFM. L'épaisseur de la membrane des capsules, mesurée par AFM, est d'environ 5 nm [Such 2007].

La modularité de ce système a encore été améliorée par l'introduction d'interactions réversibles dans l'assemblage [Ochs 2010a]. Ainsi, le squelette carboné de l'espaceur homobifonctionnel a été modifié par une liaison disulfure. Les capsules réticulées par cet espaceur présentent, en conséquence, une sensibilité aux conditions d'oxydo-réduction du milieu (figure 1.39) [Kinnane 2009a]. Cette stratégie a permis l'assemblage de nanovecteurs, pour l'ADN [Ng 2011] ou des médicaments [Leung 2011], dont la libération peut être contrôlée par des stimuli rédox ou de pH [Liang 2011]. Très récemment, l'utilisation d'un copolymère PNIPAM portant des fonctions azides et alcynes a ouvert la voie au développement de capsules thermosensibles [Huang 2009, Huang 2011].

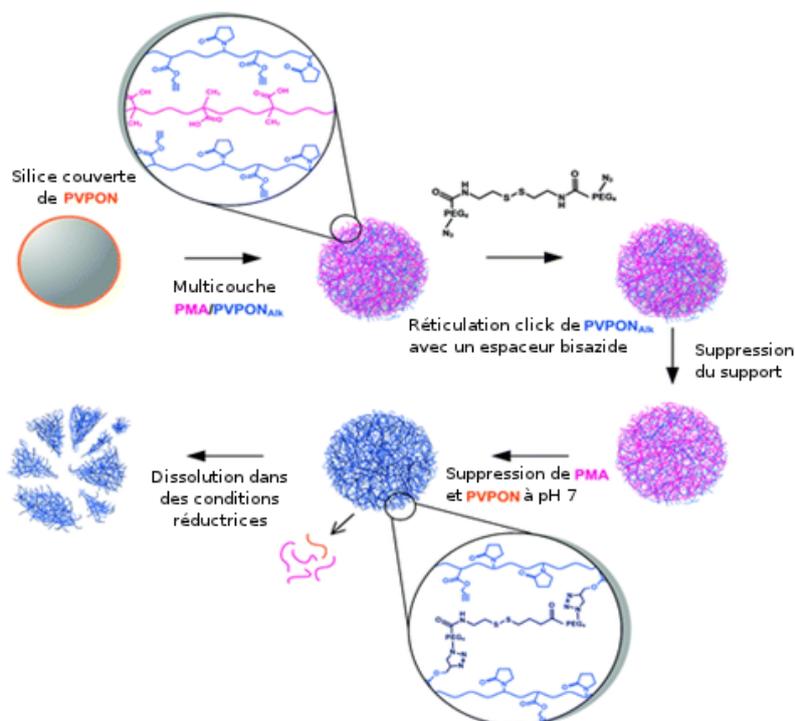


FIGURE 1.39 – Représentation schématique de la construction d'une capsule multicouche par liaisons H avec PMAA et poly(vinyle-pyrrolidone) (PVPON) portant des fonctions alcynes. La capsule est réticulée par CuAAC en présence d'un espaceur bis-azide comportant un pont disulfure. La dissolution du support et l'élimination de PMAA permet d'obtenir des capsules sensibles aux conditions d'envelops d'oxydoréduction du milieu [Leung 2011].

1.4 Electrochimie et assemblages moléculaires aux interfaces

Comme les processus électrochimiques sont le résultat d'une interaction électrode|solution, ils se révèlent adaptés à la caractérisation ou à la stimulation des assemblages aux surfaces. L'utilisation de l'électrochimie peut constituer une approche passive, dans le cas où elle permet de caractériser la surface (perméabilité, mobilité des molécules greffées), ou active lorsqu'elle modifie l'état de la surface.

1.4.1 Electrochimie et multicouches

Dans le domaine des films multicouches, l'électrochimie a longtemps été utilisée passivement afin d'évaluer la perméabilité et le potentiel interne (dit "potentiel de Donnan") des revêtements. Les assemblages multicouches peuvent être classés en deux catégories vis à vis de l'électrochimie. Si au moins l'un des polyélectrolytes utilisés possède des propriétés rédox, une réponse électrochimique peut être mesurée lorsque les films sont soumis à une différence de potentiel (ddp). La multicouche est alors électroactive. En revanche, si les polyélectrolytes composant la multicouche sont électroactivement inertes, l'usage de sondes électrochimiques donne accès à la perméabilité du revêtement.

Plus récemment, des approches reposant sur une utilisation active de l'électrochimie ont permis de préparer des matériaux électrosensibles.

1.4.1.1 Utilisation passive de l'électrochimie

Multicouches électroactives. Les assemblages multicouches constitués par au moins un type de molécule électroactive sont nommés "multicouches électroactives". De nombreux travaux ont été publiés au sujet des multicouches dedans l'eau et une variété de solvants organiques polyélectrolytes dotées de propriétés rédox. Ainsi, le groupe de Schlenoff a étudié des multicouches formées de PSS (polyanionique) et poly(butyl viologène) (PBV), un polycation électroactif [Schlenoff 1998, Laurent 1997, Broderick 2011]. Les groupements viologènes peuvent en effet subir un transfert monoélectronique réversible. Ils ont, en outre, des propriétés électrochromiques : leur couleur varie selon leur état d'oxydation à l'instar du système PEI/nanoparticules de bleu de Prusse [DeLongchamp 2004]. La croissance de ce type de film peut être

suivie lors d'une expérience de voltamétrie cyclique en intégrant l'aire sous les pics d'oxydation et de réduction des groupements électroactifs.

Des polymères électroactivement inertes tels que PAH peuvent être fonctionnalisés par des groupements électroactifs pour l'assemblage de films actifs. Cette approche a été développée par les groupes de Calvo et d'Anzai. Le PAH a été fonctionnalisé par des fonctions ferrocènes [Liu 2003a, Liu 2003b, Hodak 1997] ou osmium bipyridine (un dérivé de la bipyridine ayant un comportement rédox) [Calvo 2002, Calvo 2000]. Il a ensuite été associé avec des polyanions non rédox tels que PSS ou le poly(vinyl sulfonate) (PVS). La construction étape par étape des films a été suivie par mesure de l'aire des courants d'oxydation et de réduction des groupements rédox. Chaque réaction électrochimique entraîne une variation de la charge électrostatique dans le film, qui doit être compensée grâce à la diffusion du sel de la solution dans ou hors du film afin de préserver l'électroneutralité du revêtement. Ce processus est gouverné par le potentiel de Donnan, que l'on attribue à l'excès de charges fixes non compensées intrinsèquement dans le film [Doblhofer 1994].

Potentiel de Donnan. Lorsqu'un dépôt organique est réalisé à la surface d'une électrode, la composition locale du milieu en espèce électroactive est modifiée comparée à celle d'une électrode nue. Le potentiel rédox apparent de l'électrode fonctionnalisée est par conséquent déplacé. Le potentiel de Donnan est calculé en prenant comme référence le potentiel rédox apparent E^0 obtenu avec l'électrode de travail nue selon la relation :

$$E_{1/2} = E^0 + \Delta\Phi_D$$

avec, $E_{1/2}$ le potentiel rédox apparent du film sur l'électrode de travail (graphiquement la demi-somme des potentiels d'oxydation et de réduction de la sonde), E^0 le potentiel rédox apparent de l'électrode de travail nue, $\Delta\Phi_D$ le potentiel de Donnan.

Les premières mesures électrochimiques du potentiel de Donnan pour des films organiques datent des années 1980 [Ugo 1989, Naegeli 1986, Doblhofer 1991].

Multicouches électroactivement inertes. De nombreux travaux ont démontré la sélectivité ionique spécifique des films multicouches [Harris 2000b, Harris 2000a,

Salloum 2004]. Ainsi, la conductivité électrique d'une multicouche de PSS/PAH au contact d'électrolytes mono et divalents dépend de la valence de l'ion de l'électrolyte (figure 1.40) : les ions SO_4^{2-} sont davantage rejetés que les ions Cl^- [Krasemann 1999].

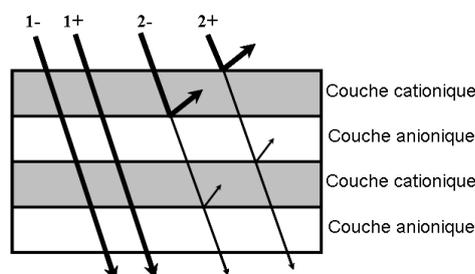


FIGURE 1.40 – Représentation schématique du rejet des ions divalents et de l'acceptation des ions monovalents par un film multicouche de PSS/PAH [Krasemann 1999].

Le rejet des ions divalents par les films s'accroît avec le nombre de couches de polyélectrolytes déposées, ce qui permet de séparer efficacement les ions monovalents des ions multivalents. Ainsi, la perméabilité d'un film PSS/PAH est plusieurs centaines de fois plus élevée pour les ions monovalents que pour le $Fe(CN)_6^{3-}$ [Harris 2000b].

Lorsque des ions électroactifs sont utilisés en solution, la perméabilité des films se mesure grâce à l'intensité des courants d'oxydation et de réduction de ces ions pendant une expérience de voltamétrie cyclique (VC), mettant en évidence l'accessibilité de l'électrode aux ions. Dans le cas de systèmes à croissance linéaire, tels que PSS/PAH ou PSS/PDADMA, une diminution de la perméabilité aux ions $Fe(CN)_6^{4-}$ a été constatée lorsque le nombre de couches déposées est supérieur à 10 [Silva 2005, Han 1999, Farhat 2001]. Cet effet n'est pas constaté pour les systèmes à croissance exponentielle, au sein desquelles la diffusion est plus facile [Hübsch 2005]. En revanche, peu importe le mode de croissance, la perméabilité ionique est affectée par la charge de la dernière couche de polyélectrolyte déposée : les anions diffusent plus facilement dans une multicouche se terminant par un polycation plutôt que par un polyanion [Han 1999, Takita 2007, Hübsch 2005]. Dans le cas du système à croissance exponentielle PGA/PAH, les intensités d'oxydations et de réductions des ions $Fe(CN)_6^{3-}$ après rinçage diminuent (mais restent visible) lorsque la multicouche se termine par PGA plutôt que PAH, signe d'une plus faible perméabilité mais aussi d'un confinement de la sonde dans le film (figure 1.41).

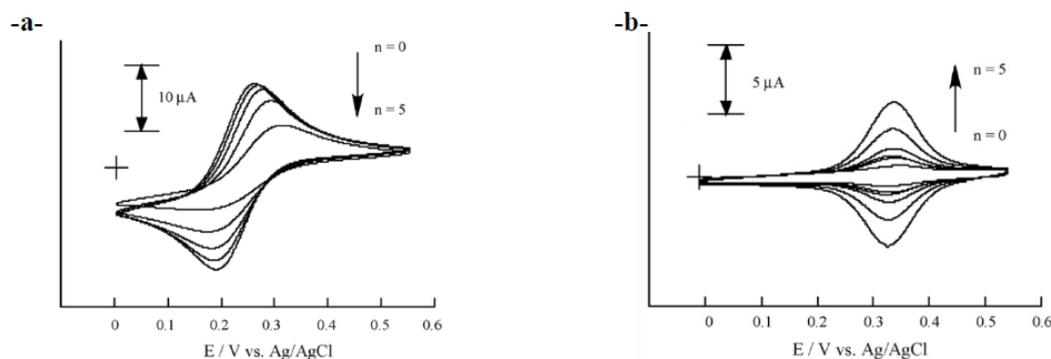


FIGURE 1.41 – Voltampérogrammes cycliques enregistrés par une électrode d'or préalablement modifié par un film (a) $(PAH/PGA)_n$ et (b) $(PAH/PGA)_n - PAH$. Les multicouches ont été assemblées à pH 7,4 puis mis en contact 15 min avec une solution de $Fe(CN)_6^{3-}$. Les mesures sont réalisées après rinçage, en l'absence de $Fe(CN)_6^{3-}$ à 100 mV/s [Han 1999, Takita 2007].

1.4.1.2 Utilisation active de l'électrochimie

Gonflements des films. Par oxydation et réduction des ions électroactifs confinés au sein du film, de nouvelles manières de stimuler les revêtements émergent [Calvo 2002, Calvo 2000]. Ainsi, Grieshaber *et al* ont obtenu un gonflement/dégonflement réversible (suivi par microbalance à cristal de quartz électrochimique) d'une multicouche de PGA/PAH confinant des ions $Fe(CN)_6^{4-}$ [Grieshaber 2008]. Ce comportement est induit par l'application d'un voltage électrique, variant de 0 à 0,6 V, et qui mène à l'oxydation de $Fe(CN)_6^{4-}$ en $Fe(CN)_6^{3-}$. Ainsi, pour préserver l'électroneutralité, chaque ion sonde perdant une charge négative est compensé par l'entrée d'un ion Cl^- hydraté dans le film. Il s'ensuit un gonflement du film. La réduction des ions $Fe(CN)_6^{3-}$ induit le processus inverse et se traduit par un dégonflement du revêtement (figure 1.42).

Zahn *et al* ont étudié par la suite l'influence du type de sel (anions) sur le gonflement des films PGA/PAH [Zahn 2010]. Il a ainsi été montré que le gonflement des revêtements est plus important avec des anions cosmotropes (tels que les fluorures) par comparaison avec les anions chaotropes (ions perchlorates). Les anions cosmotropes interagissent avec les macromolécules en gardant leur couche de solvata-tion au contraire des anions chaotropes. Ce phénomène entraîne ainsi un gonflement plus important des films lors de l'entrée des anions cosmotropes dans le film.

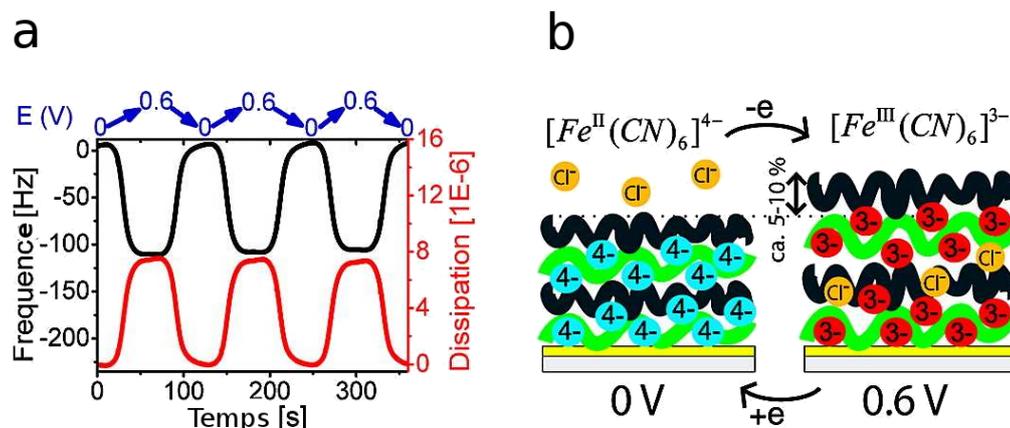
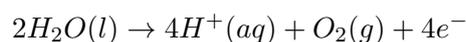


FIGURE 1.42 – (a) Evolution des dissipations et fréquences mesurées par QCM-D électrochimique d'une multicouche PGA/PAH confinant des ions $Fe(CN)_6^{4-}$ pendant l'application d'un cycle de potentiel entre 0 et 0,6 V. (b) Représentation schématique du gonflement du revêtement lorsque les ions $Fe(CN)_6^{4-}$ sont oxydés, et du dégonflement induit par la réduction de $Fe(CN)_6^{3-}$ [Grieshaber 2008].

Dissolution, délamination. Plusieurs travaux prouvent que les stimuli électrochimiques peuvent mener à la dissolution des revêtements. Deux approches électrochimiques pour détruire les films peuvent être distinguées : soit le stimulus électrochimique change le degré d'oxydation d'un des constituants du film, soit les conditions physico-chimiques (pH, force ionique) sont modifiées à l'électrode et induisent la dissolution du revêtement.

L'équipe de Vörös a intensivement étudié la dissolution de films multicouches par l'électrolyse du milieu. Ce procédé, appliqué dès 1994 par l'équipe de Kim sur des complexes d'héparine et PAH [Kwon 1994], consiste à appliquer une *ddp* d'au moins 1,5 V aux électrodes afin d'acidifier le milieu en générant des protons selon la demi-équation :



Les films multicouches de PLL/héparine exposés à une *ddp* de 1,8 V durant 3 h se dissolvent à 90 % [Boulmedais 2006]. Des résultats similaires ont été obtenus avec les films PAH/PAA et PSS/PDADMAC (avec un taux de dissolution plus faible). Cet effet est attribué à la protonation des fonctions sulfamides et carboxylates portées par les polyanions lors de l'électrolyse de l'eau. La dissolution de films PLL/HA

et PAH/PSS a notamment été suivie par AFM [Guillaume-Gentil 2010a]. Lorsque le nombre de bicouches PAH/PSS déposées devient important (24 et 50), la multicouche ne se dissout plus mais se détache du substrat [Guillaume-Gentil 2010b]. Le contrôle électrochimique du stimulus permet ainsi le détachement de feuillets cellulaires ou le confinement spatial des dépôts [Guillaume-Gentil 2011]. Récemment, une multicouche contenant des liposomes sensibles au pH et chargés d'une sonde fluorescente a été assemblée. L'électrolyse de l'eau a permis de libérer de manière contrôlée le contenu des liposomes [Graf 2011].

Le groupe de Hammond a dissout des films multicouches de PEI et de bleu de Prusse (un ferrocyanure ferrique) en annulant la charge (négative) des nanoparticules de bleu de Prusse par application de 1,25 V (référence calomel saturé) [Wood 2008, Wood 2005]. Une autre méthode directe de dissolution des films par réaction rédox d'un constituant de la multicouche a été décrite en 2006 par le groupe de Freund. Un film multicouche ARN/poly(aniline boronique), dont la cohésion repose sur des liaisons esters boriques, a été soumis à une VC entre -0,2 V et 1,4 V menant à la rupture de ces liaisons [Recksiedler 2006]. Déjà abordés précédemment, des travaux utilisant l'électrochimie pour réticuler directement des assemblages multicouches soit *in situ* [Li 2011], soit après construction des films [Waenkaew 2007, Waenkaew 2011, Taranekar 2005] ont également été menés.

1.4.1.3 Dépôts électrochimiquement assistés de films multicouches

Le groupe de Van Tassel s'est intéressé à l'influence de ddp appliquées au substrat pendant l'assemblage de films multicouches par interactions électrostatiques. Dès 2003, il a été constaté que l'adsorption de protéines d'albumine humaine (chargées négativement) est favorisée et maintenue sur des temps longs par l'application de ddp entre 1 et 2 V (référence en platine) [Brusatori 2003]. Cet effet a été attribué à une meilleure orientation et densité surfacique des monocouches formées, ainsi qu'à l'assemblage de multicouches lorsque des voltages élevés sont appliqués. L'assemblage de films multicouches de PLL/sulfate de Dextran (DXS), suivi par spectroscopie de guide d'onde, est également favorisé lorsque des ddp de 1 et 2 V sont appliqués [Ngankam 2005]. Ainsi, après le dépôt de 7 bicouches, l'épaisseur des films augmente d'environ 70 % lorsque 2 V (référence en platine) sont appliqués

plutôt qu'aucun potentiel (figure 1.43). Cet effet est cependant moins marqué pour le système PAH/PSS. Cette différence est attribuée à une mobilité supérieure des polyélectrolytes dans les films PLL/DXS leur permettant d'adopter des structures secondaires (pelotes) menant ainsi à une croissance plus rapide des films.

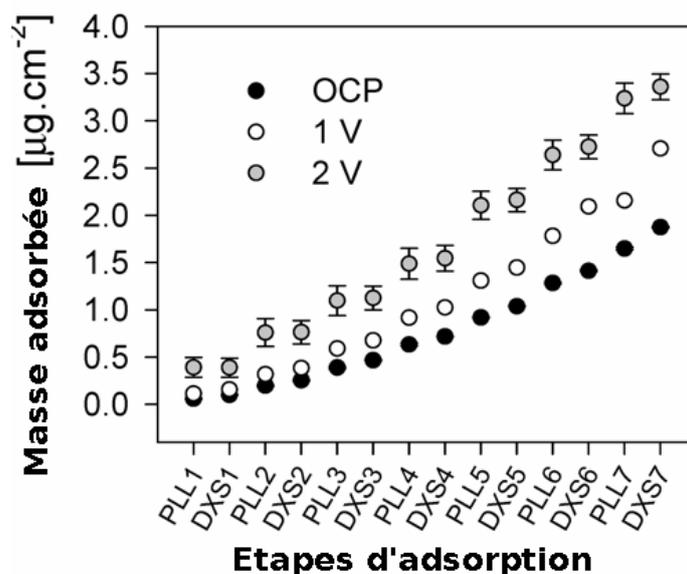


FIGURE 1.43 – Evolution de la masse de polymère adsorbée suivie par spectroscopie de guide d'onde avec le nombre de couches de PSS et sulfate de dextran (DXS) déposées sans application de potentiel (OCP), ou en appliquant un potentiel de 1 ou 2 V [Ngankam 2005].

En 2007, Van Tassel et Ngankam ont décrit l'adsorption continue de polyélectrolytes, dont PLL et PAH, pendant plusieurs heures sans arrêt des constructions [Ngankam 2007, Olsen 2009]. Ces résultats posent des questions fondamentales sur le mécanisme d'adsorption des polyélectrolytes. Il a été proposé que l'origine de cette adsorption continue repose sur des interactions de courtes portées (Van der Waals et liaisons H) entre les chaînes de polymères. Une telle observation n'est possible que si la répulsion électrostatique est atténuée au voisinage de l'électrode par un réarrangement des charges. Ce processus est à rapprocher de l'attraction entre objets de même charge lorsque la distribution des contre-ions est adéquate (figure 1.44) [Van Tassel 2012, Larsen 1997]. Ainsi, le profil d'énergie d'interaction entre deux chaînes de polymères chargées présente une région attractive lorsque la distance les séparant vaut 2,5 à 3,5 fois la distance de Bjerrum (distance à partir de laquelle l'in-

teraction entre deux charges élémentaires est comparable à kT). Une telle attraction n'est possible qu'avec des ions ayant un rayon hydrodynamique suffisamment faible (350 à 700 pm). Cet effet semble être plus courant dans des systèmes à géométrie restreinte, comme au niveau des surfaces [Kepler 1994, Koltover 2000].

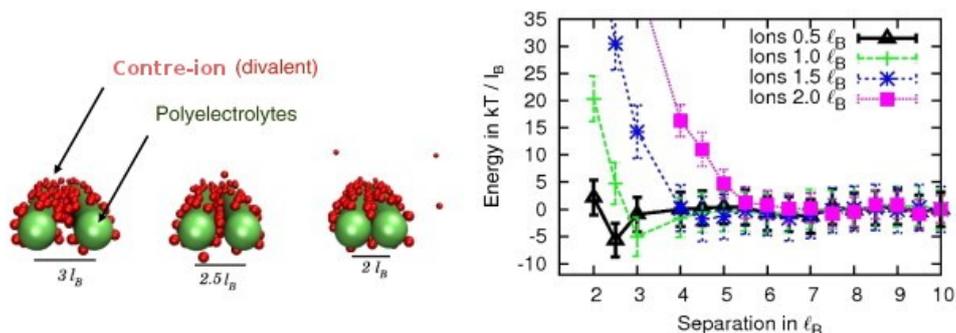


FIGURE 1.44 – A gauche : image issue de simulations Monte Carlo de deux polyélectrolytes parallèles (modélisés par des cylindres chargés de diamètre $2 l_B$) en présence de contre-ions divalents (modélisés par des sphères chargées de diamètre $0,5 l_B$) avec $l_B \approx 0,7nm$ la distance de Bjerrum. A droite : énergie d'interaction normalisée en fonction de la distance de séparation des chaînes et du diamètre des contre-ions. [Van Tassel 2012].

1.4.2 Contrôle électrochimique des assemblages aux interfaces

L'électrochimie est utilisée dans d'autres domaines de la science des surfaces pour réaliser des dépôts organiques. Deux approches peuvent être distinguées pour fonctionnaliser les surfaces par électrochimie : soit une réaction rédox est induite à l'électrode (approche faradique), soit la polarisation du substrat suffit à activer sa fonctionnalisation (approche capacitive).

1.4.2.1 Electropolymérisation

L'électropolymérisation consiste à appliquer une ddp à une électrode au contact d'une solution de monomères. La polymérisation de ceux-ci permet de revêtir l'électrode : il s'agit d'une approche impliquant des processus faradiques. Il existe de très nombreux travaux dans ce domaine présentant un champ d'application très large qui s'étend de la protection contre la corrosion aux dispositifs énergétiques, en passant par l'immobilisation de molécules d'intérêt biologique.

La polymérisation du pyrrole en polypyrrole (PPy) est l'un des systèmes les plus utilisés du fait de la bonne stabilité et conductivité des films obtenus, ainsi que de la relative facilité à conduire la réaction en milieu aqueux [Hülser 1990, Schirmeisen 1989, Koltover 2000, Biallozor 2005]. Ainsi, dès 1979, des films flexibles de PPy ont été obtenus par électrolyse de solutions aqueuses de pyrrole (*ddp* appliquée d'au moins 1,5 V) [Kanazawa 1979]. Plusieurs chemins réactionnels sont possibles pour expliquer le processus de polymérisation, mais ils ont tous en commun d'être amorcés et entretenus par l'oxydation des monomères de pyrrole menant à la formation d'une espèce cationique [Vernitskaya 1997]. L'un de ces mécanismes possibles est représenté sur la figure 1.45. Les électropolymérisations de la polyaniline [Kogan 1994] ou du poly(3-méthylthiophène) [Ren 1992], ont également été extrêmement étudiées.

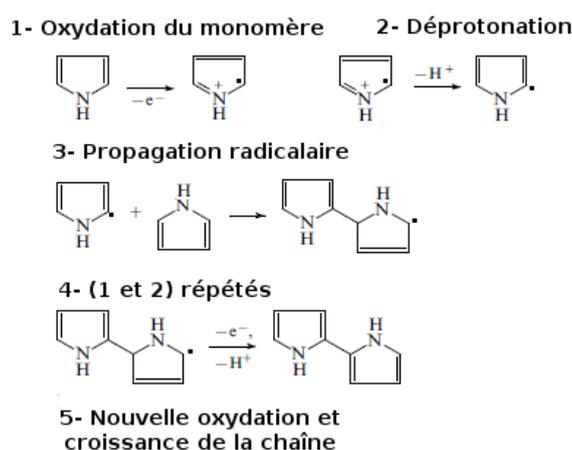


FIGURE 1.45 – Représentation schématique de la réaction d'électropolymérisation du pyrrole [Vernitskaya 1997].

1.4.2.2 Electro-activation de biomolécules

La simple polarisation d'une électrode, sans induire de réaction rédox, peut être suffisante pour activer des réactions notamment biologiques. En effet, la conformation et l'activité des protéines dépend des conditions physico-chimiques du milieu, telles que le pH et la force ionique.

Le groupe de Melosh a utilisé des électrodes polarisées pour contrôler la force ionique au voisinage de la surface. En effet, lorsqu'une interface est polarisée en solu-

tion, une couche diffuse de contre-ions s'accumule près de la surface pour écranter le champ électrique. La concentration à l'interface en ions divalents, tels que Ca^{2+} ou Mg^{2+} , peut ainsi être augmentée plusieurs centaines de fois. Ces variations peuvent se traduire de trois façons sur l'activité des biomolécules (figure 1.46) [Wong 2007]. Dans le cas de molécules possédant de multiples sites de liaison, l'augmentation de la concentration ionique peut complexer un nombre important de sites et induire un changement de conformation (figure 1.46A). La calmoduline pourrait ainsi se comporter de cette façon en présence d'une concentration en ions Ca^{2+} élevée. La force ionique plus importante à l'interface peut aussi diminuer la répulsion électrostatique entre les biomolécules, leur permettant de mieux interagir (figure 1.46B). Cet effet peut d'ailleurs être renforcé par l'accumulation des protéines chargées à l'électrode qui améliore leur cinétique de réaction. Enfin, l'écrantage des charges peut induire un réarrangement interne des protéines, changeant leur conformation (figure 1.46C).

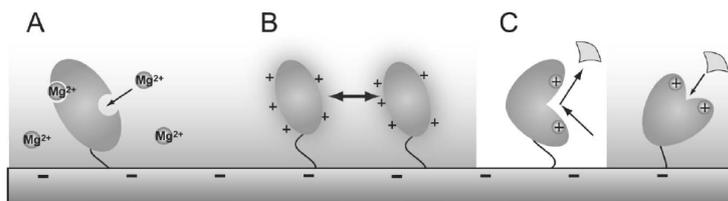


FIGURE 1.46 – Mécanismes capacitifs pouvant affecter l'activité de biomolécules lorsqu'une surface est polarisée. (A) Complexation ionique dépendante de la concentration à la surface. (B) Répulsion électrostatique inter- ou intra-moléculaire modulée par écrantage ionique. (C) Changement de conformation intra-moléculaire pouvant résulter des deux mécanismes précédents [Wong 2007].

Une démonstration de ce principe a été proposée en contrôlant la polymérisation de filaments d'actine par polarisation d'une électrode [Wong 2007, Wong 2008]. L'actine est une protéine globulaire à basse force ionique qui polymérise sous forme de filaments hélicoïdaux lorsque la concentration ionique augmente. Wong *et al* ont maintenu l'actine sous une forme globulaire inactive en utilisant une solution tampon faiblement concentrée en ions (0,2 mM $MgCl_2$, 2 mM KCl, 1 mM Tris, 0,2 mM ATP, 0,1 mM DTT, pH 8). L'application d'un potentiel carré entre 2,5 V et -2,5 V avec des fréquences de 100 Hz et 1 MHz induit l'augmentation de la force ionique à la surface et la polymérisation de filaments d'actine. Un potentiel alternatif a été utilisé pour cette étude afin d'éviter que les cations et les protéines (négativement chargées) ne migrent vers des électrodes différentes [Wong 2008].

1.5 Contrôle électrochimique de la réaction click

Par définition, la CuAAC repose sur une catalyse efficace de la réaction click par des ions Cu^+ . La production de Cu^+ est généralement assurée en solution aqueuse par la réduction de $CuSO_4$ par l'ascorbate de sodium. Cependant, d'après le diagramme de Pourbaix des solutions cuivreuses (figure 1.47), les ions Cu^+ sont thermodynamiquement instables dans l'eau. L'ascorbate de sodium est, quant à lui, instable en présence d'oxygène. L'expérimentateur doit, par conséquent, préparer des solutions fraîches de $CuSO_4$ et d'ascorbate de sodium à chaque étape de la construction. Réduire directement Cu^{2+} par voie électrochimique apparaît dès lors comme une approche pouvant permettre de s'affranchir de ces contraintes.

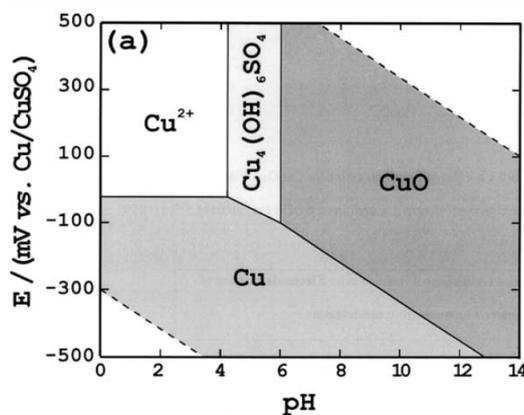
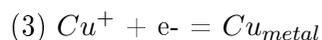
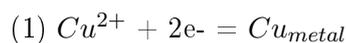


FIGURE 1.47 – Diagramme de Pourbaix à 25 °C du système $CuSO_4$ -eau [Grujicic 2002].

1.5.1 Electrochimie de l'élément cuivre

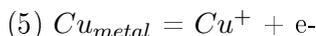
Pour une solution contenant des ions Cu^{2+} , les réactions de réduction électrochimiques possibles sont [Soares 2002] :



En présence de cuivre métal, une réaction de médiamutation est possible :



Le cuivre métallique peut également se dissoudre en une ou deux étapes d'oxydation :



Ces équations négligent les formations de composées ioniques possibles de Cu^+ et Cu^{2+} avec les anions présents en solutions. Théoriquement, trois manières de générer le catalyseur Cu^+ par électrochimie sont donc possibles. Néanmoins, l'occurrence des réactions (2) et (5) fait encore l'objet d'un débat auprès de la communauté de recherche [Kologo 2007, Soares 2002, Láng 2002, Giménez-Romero 2006]. De manière générale, il est admis que le Cu^+ formé est instable, ainsi des ligands sont utilisés pour le stabiliser. La présence d'anions tels que Cl^- dans le milieu réactionnel est également de nature à favoriser la formation de Cu^+ . En effet, des complexes de types CuCl peuvent alors précipiter, et déplacer l'équilibre électrochimique selon le principe de Le Chatellier.

1.5.2 Chimie click électrochimiquement contrôlée

Le groupe de Collman a, le premier, proposé un contrôle électrochimique de la réaction click en 2006 [Devaraj 2006]. Ainsi, une SAMs azido-terminale a été assemblée sur une électrode d'or, puis fonctionnalisée par des molécules éthynyleferrocènes par chimie click électrocontrôlée (figure 1.48).

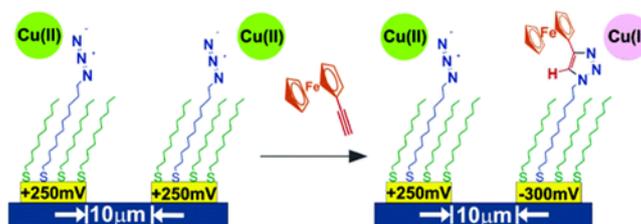


FIGURE 1.48 – Représentation schématique de la catalyse électrocontrôlée de la réaction click entre une monocouche SAMs azido-terminale et l'éthynyleferrocène [Collman 2006].

La catalyse de la réaction a été assurée par l'application au substrat d'une différence de potentiel de -300 mV (en prenant le couple Ag/AgCl comme référence), menant à la réduction de Cu^{2+} présent en solution en Cu^+ . En utilisant des mi-

croélectrodes, la catalyse de la réaction peut être spatialement résolue [Ku 2008]. Bien que le comportement électrochimique du cuivre soit encore sujet à controverse [Kologo 2007, Soares 2002, Láng 2002, Giménez-Romero 2006], ces deux équipes sont parvenues à générer Cu^+ à partir de Cu^{2+} en appliquant un potentiel réducteur. Aucun travail de construction de films multicouches par réaction click électrocontrôlée n'était répertorié avant ce travail de thèse.

Matériels et méthodes

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| 2.1 Matériels et élaboration des échantillons | 65 |
| 2.1.1 Solutions de polyélectrolytes et molécules fonctionnelles | 65 |
| 2.2 Méthodes de caractérisation et d'analyse | 71 |
| 2.2.1 Voltammétrie cyclique | 71 |
| 2.2.2 Microbalance à cristal de quartz couplée à un module d'électrochimie | 78 |
| 2.2.3 Microscopie à force atomique | 86 |
| 2.2.4 Spectrophotométrie UV-visible | 88 |
| 2.2.5 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) | 89 |
| 2.2.6 Spectroscopie Auger | 91 |
| 2.3 Elaboration des échantillons suivie par Microbalance à Cristal de Quartz | 92 |
| 2.3.1 Assemblage séquentiel | 92 |
| 2.3.2 Assemblage tout en un | 92 |

2.1 Matériels et élaboration des échantillons

2.1.1 Solutions de polyélectrolytes et molécules fonctionnelles

Toutes les solutions de polymères et molécules fonctionnelles ont été préparées en utilisant de l'eau ultra-pure dont la résistivité avoisine $18.2 \text{ M}\Omega.\text{cm}$ (système Milli-Q-plus, fourni par Millipore). Lorsque les solutions contiennent des molécules hydrophobes, de l'éthanol absolu pur à 99.5 % fourni par VWR a également été utilisé en proportion volumique 50/50 avec l'eau Milli-Q.

2.1.1.1 Polymères utilisés

Les solutions à base de polymères ont été préparées à des concentrations de 1 g/L ou 0.5 g.L⁻¹ (précisé selon les cas) pour les systèmes en phase aqueuse et 0.25 g.L⁻¹ pour les mélanges eau/éthanol. Dans le cas de mélanges 50/50 avec l'éthanol, les polyélectrolytes ont d'abord été solubilisés dans l'eau puis mis en contact avec l'éthanol. Les solutions ont été préparées en l'absence de sel, et le pH fixé à 3,5 (sauf mention contraire) à l'aide de solutions diluées de *HNO*₃ et *NaOH* de 0,1 M.

Polymères commerciaux Les polymères commerciaux proviennent de Sigma Aldrich. Le poly(acide acrylique) (PAA) (figure 2.1 a) a été utilisé pour des expériences de contrôle sur l'assemblage des films. Il a un poids moléculaire de 240 000 g/mol et un pKa d'environ 4,3 [Kajiwara 1992, Kurkuri 2004, Lee 1999]. Le poly(éthylène imine) (PEI) ramifié est utilisé pour recouvrir les surfaces négatives et promouvoir la construction des revêtements (figure 2.1 b). Il est solubilisé à une concentration de 1 g/L dans l'eau Milli-Q et a un pKa qui varie de 7 à 9.

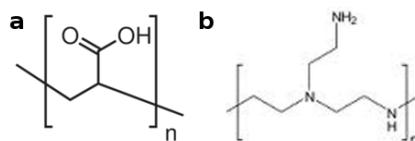


FIGURE 2.1 – Représentations moléculaires du poly(acide acrylique) (a) et du poly(éthylène imine) (b).

Polyanions synthétisés L'essentiel de ce travail de thèse s'appuie sur l'utilisation de polyanions modifiés par des fonctions azides (Az), alcynes (Alk) ou terpyridines. Les polyanions utilisés sont tous des dérivés du PAA de poids moléculaire moyen 240 000 g/L et caractérisés par un pKa au voisinage de 4,3 [Kajiwara 1992, Kurkuri 2004, Lee 1999]. Le greffage de fonctions réactives sur les chaînes de PAA à un taux d'environ 5 % est obtenu *via* des chaînes de poly(éthylène glycol) (Eg) de longueurs variables. Les polyanions modifiés *PAA(Eg₁₃)_{Az}*, *PAA(Eg₃)_{Az}*, et *PAA(Eg₁)_{Az}* ont été synthétisés en collaboration avec Jean-Sébastien Thomann (chercheur post-doctoral au sein de l'équipe de Benoît Frisch), Loïc Jierry (maître de conférences dans l'équipe de Pierre Schaaf) et Benoît Frisch (UMR7199) (figure 2.2 a) [Rydzek 2010].

Le $PAA(Eg_{13})_{Az}$ étant le plus utilisé, il sera désigné par défaut comme PAA_{Az} dans le reste de cette thèse. Le polyanion PAA_{Alk} a été préparé en collaboration avec Jean-Sébastien Thomann (figure 2.2 b) selon une méthode originale de synthèse, et le PAA_{Terpy} avec Audrey Parat dans le cadre de son post-doctorat au sein de notre équipe (figure 2.2 c) [Rydzek 2011]. Les différents polymères ont été utilisés comme éléments de base pour la construction des revêtements.

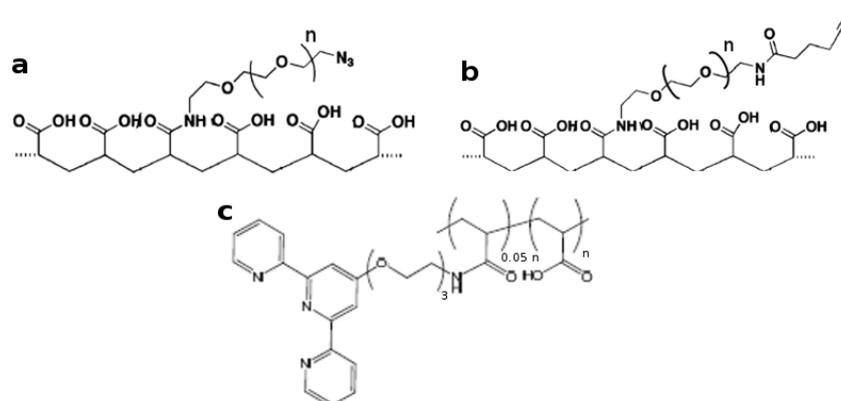


FIGURE 2.2 – Représentations moléculaires du PAA modifié par des fonctions azides ($PAA(Eg_n)_{Az}$) (a), alcynes (PAA_{Alk}) (b) et terpyridines (PAA_{Terpy}) (c).

Polycations synthétisés Deux types de polycations de synthèse ont été utilisés (figure 2.3) : les dérivés de poly(éthylèneimine) (PEI) de masse 250 000 g/mol et de poly(hydrochlorure d'allylamine) (PAH) de masse 65 000 g/mol. Le PEI ramifié, portant des fonctions azides à un taux de 5 %, a été employé pour garantir l'adhésion des films sur les substrats chargés négativement (figure 2.3 c). Les dérivés de PAH portent soit des fonctions alcynes (PAH_{Alk}) (figure 2.3 a) soit des fonctions azides (PAH_{Az}) (figure 2.3 b) et ont été synthétisés selon le protocole décrit par Jierry *et al* [Jierry 2010]. Ces polycations ont été employés pour assembler des films polymères par chimie click. Le taux de greffage en fonctions cliquables sur les chaînes de PAH est d'environ 5 %.

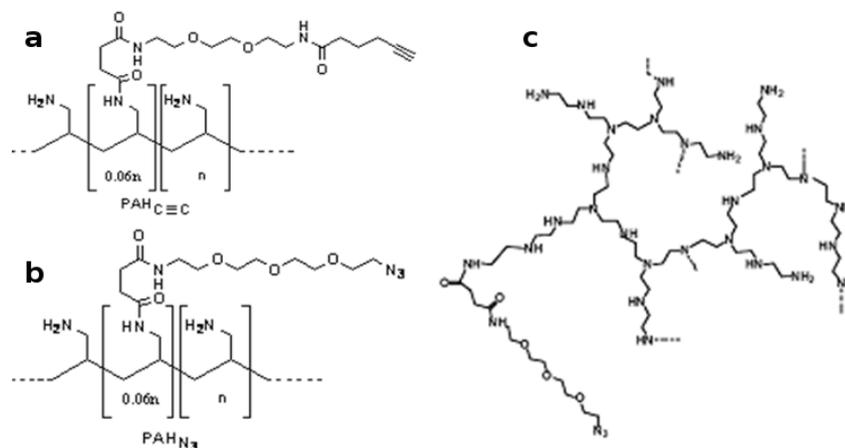


FIGURE 2.3 – Représentations moléculaires du PAH modifié par des fonctions alcynes (PAH_{Alk}) (a) et azides (PAH_{Az}) (b). Représentations moléculaires du PEI ramifié portant des groupements azides (c). Les fonctions sont greffées à un taux de 5 % environ sur les chaînes de polycations.

Polymères neutres synthésés Des polymères neutres basés sur le poly(N-Hydroxypropylméthacrylamide) (PHPMA) de masse 60 000 g/mol ont aussi été fonctionnalisés pour l'assemblage de films (figure 2.4). La synthèse de $PHPMA_{Alk}$ portant des fonctions alcynes et $PHPMA_{Az}$ doté de fonctions azides, à un taux de 5 %, a été réalisée en collaboration avec Loic Jierry [Jierry 2010].

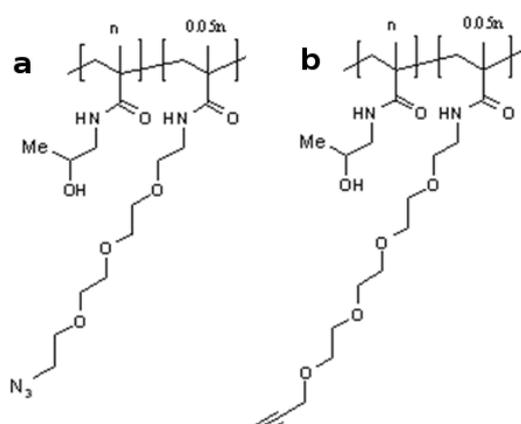


FIGURE 2.4 – Représentations moléculaires du PHPMA modifié par des fonctions azides ($PHPMA_{Az}$) (a) et par fonctions alcynes ($PHPMA_{Alk}$) (b).

2.1.1.2 Oligomères homobifonctionnels utilisés

Des “espaceurs” homobifonctionnels ont été utilisés pour l’assemblage de films polymères. Ils consistent en une chaîne oligomère composée de n unités éthylène glycol (Eg avec n valant 1, 3, 13 ou 50 unités) fonctionnalisée par des fonctions alcynes ou azides aux extrémités (figure 2.5 a et b). La synthèse de $Az(Eg_{13})_{Az}$, $Az(Eg_3)_{Az}$, $Az(Eg_1)_{Az}$ et $Alk(Eg_3)_{Alk}$ a été effectuée en collaboration avec Jean-Sébastien Thomann, Loic Jierry et Benoît Frisch selon le protocole décrit par El Haitami *et al* [El Haitami 2010] et Xu *et al* [Xu 2010]. L’oligomère $Az(Eg_{50})_{Az}$ est fourni par Sigma-Aldrich. Une molécule $Az(Bispyrene)_{Az}$ de bispyrène homobifonctionnelle portant des fonctions azides a aussi été utilisée comme espaceur. La synthèse de ce composé, effectuée par Prasad Polavarapu (chercheur post-doctoral dans notre équipe) et César Rios Neyra (doctorant dans notre équipe), est nouvelle et s’appuie sur les travaux de Shiraishi *et al* [Shiraishi 2006].

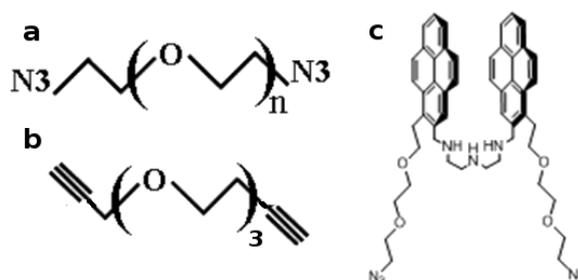


FIGURE 2.5 – Représentations moléculaires des espaceurs homobifonctionnels $Az(Eg_n)_{Az}$ (a), $Alk(Eg_3)_{Alk}$ (b) et $Az(Bispyrene)_{Az}$ (c) portant des fonctions alcynes ou azides. Le nombre n d’unités Eg vaut 1, 3, 13 ou 50.

2.1.1.3 Molécules de faible masse moléculaire

Des molécules non-polymères pouvant conduire à des interactions de type hôte-invité ont été utilisées dans le cadre de ce travail de thèse.

Molécules commerciales Les molécules commerciales de la figure 2.6 ont été fournies par Sigma-Aldrich et utilisées sans traitement additionnel.

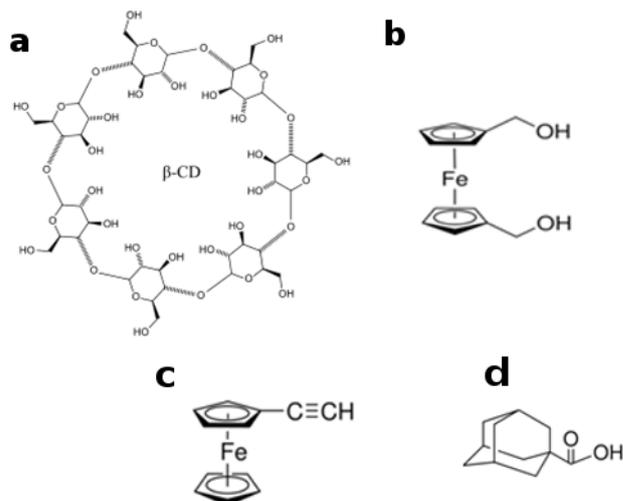


FIGURE 2.6 – Représentations moléculaires de la β -cyclodextrine (a) utilisée comme molécule hôte dans ce travail de thèse. Représentations moléculaires du diméthanolferrocène (b), de l'éthynylferrocène (c) et de l'acide 1-adamantane carboxylique (d) utilisés comme molécules invitées.

Molécules synthétisées Des molécules susceptibles d'interagir dans le cadre d'interactions hôte-invité ont été fonctionnalisées avec des groupements alcynes. La modification de la molécule de β -cyclodextrine a été effectuée selon le protocole décrit par Casas-Solvas *et al* [Casas Solvas 2009], et l'adamantane a été fonctionnalisé selon la méthode de Hashmi *et al* [Hashmi 2004].

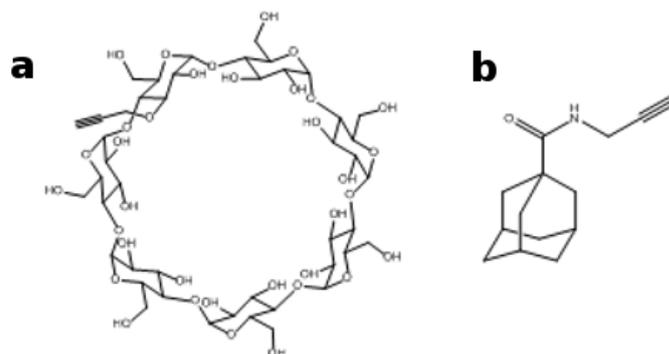


FIGURE 2.7 – Représentations moléculaires de la β -cyclodextrine (a) et de l'adamantane (b) modifiées avec des groupes alcynes.

2.2 Méthodes de caractérisation et d'analyse

2.2.1 Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique (VC), aussi appelée voltampérométrie cyclique, a été utilisée pendant ce travail de thèse comme méthode de construction, et caractérisation des assemblages polymères. Cette technique permet d'appliquer une différence de potentiel définie entre une électrode de travail et une électrode de référence, et de mesurer simultanément le courant électrique circulant entre l'électrode de travail et une électrode auxiliaire (contre-électrode). Lorsqu'une réaction électrochimique d'oxydation ou de réduction a lieu au voisinage d'une électrode, elle est directement caractérisée par l'apparition d'un courant dans le circuit.

2.2.1.1 Principe général de fonctionnement de la voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est basée sur la mesure du courant traversant le système lors d'un balayage linéaire en potentiel appliqué à l'électrode de travail entre une limite initiale E_i et finale E_f . La vitesse de balayage $v = \frac{dE}{dt}$ ainsi que les bornes E_i et E_f sont choisies par l'expérimentateur. Le cycle du potentiel appliqué est de type triangulaire et peut être effectué une ou plusieurs fois. Chaque cycle peut être divisé en deux parties : un "demi-cycle aller" lorsque le potentiel varie de la valeur de la borne initiale E_i à celle de la borne finale E_f et un "demi-cycle retour" correspondant au balayage en potentiel de la valeur de la borne finale E_f à celle de la borne initiale E_i (voir figure 2.8)

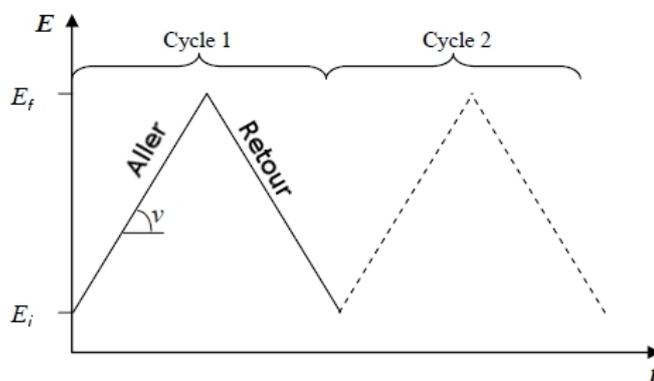


FIGURE 2.8 – Cycles de potentiel appliqués à l'électrode de travail en fonction du temps.

Pendant l'application du cycle de potentiel, la réponse du système, *i.e.* le courant i , est mesurée. L'intensité i correspond principalement à l'oxydation ou à la réduction de l'espèce électroactive présente en solution. La valeur de l'intensité électrique dépend également de la surface de l'électrode de travail utilisée. Pour s'affranchir de ce paramètre, la densité de courant J en $A.m^{-2}$ est usuellement utilisée à la place de l'intensité i . Néanmoins, la surface des électrodes utilisées pendant ce travail de thèse ne variant pas, nous utiliserons directement les valeurs d'intensité mesurées.

Il est fréquent de représenter l'évolution de l'intensité électrique en fonction du potentiel appliqué à l'électrode de travail. Les courbes obtenues, dites "d'intensité-potential" ou "voltampérogrammes", ont été représentées dans ce travail selon la convention suivante : le potentiel varie de valeurs négatives (à gauche) à positives (à droite), et le courant prend une valeur négative lorsqu'il s'agit d'une réduction (en bas) et une valeur positive dans le cas d'une réaction d'oxydation (en haut). Un voltampérogramme typique est présenté sur la figure 2.9 pour l'oxydation réversible d'un composé électroactif entre une borne de potentiel inférieure E_i et une borne finale E_f . Les valeurs de potentiel associées aux pics d'intensité d'oxydation i_{pa} et de réduction i_{pc} sont dénommées E_{pa} et E_{pc} . La moyenne algébrique de ces deux valeurs permet de déterminer $E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$ le potentiel rédox caractéristique du couple oxydant/réducteur étudié.

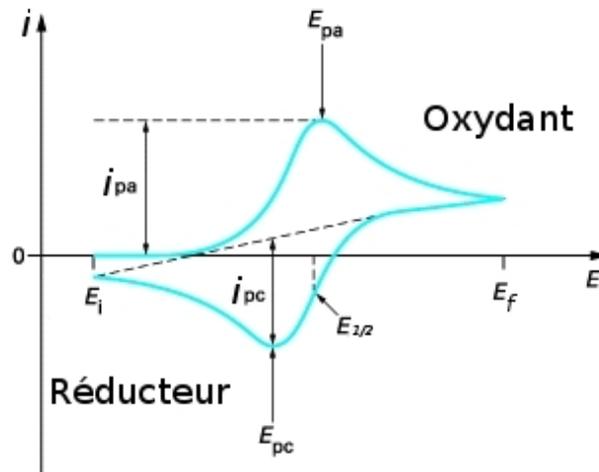


FIGURE 2.9 – Allure typique d'un voltampérogramme annoté avec ses valeurs caractéristiques.

La réaction d'oxydation se traduit par un transfert d'un ou plusieurs électrons des molécules électroactives au voisinage de la surface vers l'électrode. Au delà de la valeur du potentiel rédox, la réaction d'oxydation devient de plus en plus favorable bien qu'une baisse de l'intensité du courant électrique soit constatée expérimentalement. Ce paradoxe s'explique par un renouvellement trop lent de la quantité d'espèce réductrice au voisinage de l'électrode comparé à la vitesse de consommation de cette espèce : la diffusion du réducteur depuis la solution vers l'interface est plus lente que le transfert électronique des électrons du réducteur à l'électrode. Ce phénomène est à l'origine de l'apparition du pic d'intensité i_{pa} . Par la suite, si la valeur du potentiel augmente, la valeur de l'intensité du courant diminue car la concentration en espèce réductrice à l'interface tend vers 0. Lorsque le cycle retour est effectué, le même mécanisme avec l'espèce oxydante engendre la formation du pic d'intensité i_{pc} .

Le voltampérogramme permet également de déterminer la réversibilité du transfert électronique de manière qualitative. Celui-ci peut avoir lieu de manière réversible, quasi-réversible ou irréversible. La figure 2.9 présente l'allure typique d'un système à transfert électronique rapide et réversible. Le processus est alors qualifié de **réversible ou nernstien**. L'équilibre électrochimique entre l'espèce oxydante $[Ox]$ et l'espèce réductrice $[Red]$ dépend du potentiel appliqué à l'électrode et est exprimé par l'équation de Nernst. Dans le cas d'une réaction du type :



L'équation de Nernst correspond à :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{[Ox]^x}{[Red]^y}\right) \quad (2.2)$$

avec E le potentiel appliqué (V), E^0 le potentiel standard caractéristique du couple redox étudié, R la constante des gaz parfaits (SI), T la température (K), n le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday (F), $[Ox]$ et $[Red]$ les concentrations respectives des espèces oxydantes et réductrices.

Dans le cas d'un transfert électronique lent ou dans un seul sens, le système est dénommé **irréversible**. Seule l'oxydation ou la réduction a lieu. Le voltampérogramme ne présente qu'un seul pic avec éventuellement un pic d'intensité très faible sur le chemin de la réaction électrochimique de sens inverse. La réaction chimique est irréversible. Lorsqu'un pic "retour" existe mais que l'écart ΔE_p entre E_{pa} et E_{pc} est important (plus de 200 mV) le système est aussi considéré comme irréversible.

Un comportement intermédiaire du système, dénommé "**quasi-réversible**", peut également être observé. Des pics asymétriques sur le voltampérogramme ainsi qu'un écart ΔE_p supérieur à $\frac{RT}{nF}$ sont alors caractéristiques.

2.2.1.2 Courant capacitif et courant faradique

L'intensité du courant mesurée dans le circuit correspond à la somme des contributions de deux phénomènes à l'interface électrode|solution : le courant capacitif i_c et le courant faradique i_f .

$$i = i_c + i_f = \frac{dQ_c}{dt} + \frac{dQ_f}{dt} \quad (2.3)$$

avec i l'intensité totale mesurée, i_c l'intensité de la contribution capacitive au courant, i_f l'intensité de la contribution faradique au courant, et Q_c et Q_f les charges capacitives et faradiques.

Le courant capacitif correspond au courant mesuré dans le circuit lorsqu'aucune réaction électrochimique n'a lieu. Son origine réside dans l'organisation moléculaire du solvant et des ions au voisinage de l'électrode. Le modèle de Gouy-Chapman-Stern dit de la "double-couche électronique" [Bard 2001, Atkins 2007] décrit la structure de l'interface électrode|solution comme une succession de couches d'ions et de molécules de solvant (voir figure 2.10).

Ce modèle propose qu'une couche d'ions désolvatés de charge opposée à celle de la surface est spécifiquement adsorbée à l'électrode, constituant la couche de Stern aussi appelée couche compacte ou de Helmholtz. Dans cette zone, la mobilité ionique est réduite et le potentiel de la surface Ψ_0 est fortement diminué par l'écrantage des ions : cette zone se comporte comme une résistance. Derrière la couche de Stern, des espèces ioniques solvatées et mobiles forment une couche diffuse, la couche de

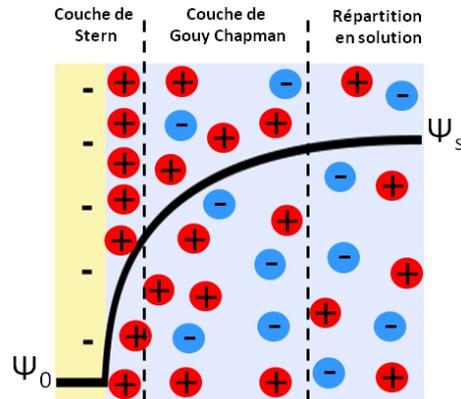


FIGURE 2.10 – Représentation schématique du modèle de Gouy-Chapman-Stern.

Gouy-Chapman, dont l'épaisseur de l'ordre de quelques nanomètres varie en fonction de la force ionique de la solution. Les ions composant cette zone ressentent peu le potentiel imposé à l'électrode et l'hétérogénéité de la composition ionique s'estompe peu à peu. Cette disparité de répartition des charges ioniques a pour conséquence l'apparition d'une capacité de charge électrique : cette zone se comporte comme un condensateur. Finalement la zone de Gouy-Chapman se termine lorsque la distribution ionique homogène de la solution est rejointe. D'un point de vue électrique, le système électrode|couche de Stern|couche de Gouy-Chapman s'apparente à un circuit RC dans lequel un générateur, une résistance et un condensateur sont montés en série. Lorsqu'un potentiel E est appliqué et qu'aucune réaction électrochimique n'a lieu, le courant capacitif i_c mesuré peut alors, par analogie, s'exprimer comme :

$$i_c = \frac{E}{R} * e^{-\frac{t}{RC}} \quad (2.4)$$

avec R la résistance au passage du courant due à la couche compacte de Stern, E le potentiel appliqué à l'électrode et C la capacité du condensateur matérialisé par la couche diffuse de Gouy-Chapman.

Dans les conditions expérimentales de ce travail de thèse, le courant capacitif i_c est de l'ordre de la dizaine de nanoampères. Si cette contribution au courant total i peut être négligée lorsque l'espèce électroactive est suffisamment concentrée, elle peut néanmoins représenter l'essentiel du courant lorsque l'expérience a lieu en milieu très dilué.

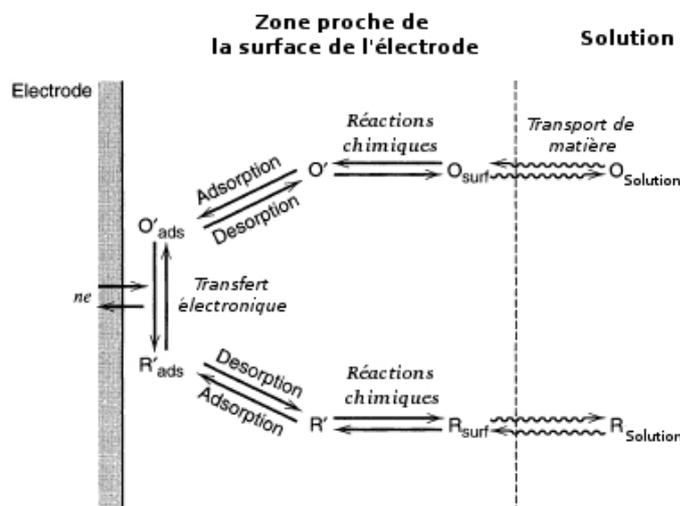


FIGURE 2.11 – Représentation schématique générale d'une réaction à l'électrode [Bard 2001].

Le courant faradique i_f correspond à la contribution au courant total i dû à un transfert électronique effectif entre l'électrode et les espèces électroactives en solution. Cette contribution implique par conséquent l'existence d'une réaction électrochimique. La figure 2.11 schématise les différents phénomènes qui se manifestent lors d'une réaction à l'électrode. Il existe une compétition entre la consommation à l'interface des espèces électroactives et leur renouvellement par transport de matière. L'expression du courant faradique est plus ou moins complexe selon les phénomènes pris en compte et a été décrite par Butler et Volmer [Bard 2001]. Il est ainsi possible d'avoir accès à la cinétique de la réaction (dénotée par le courant) en fonction du potentiel appliqué.

2.2.1.3 Montage électrochimique

Un montage électrochimique à trois électrodes couplé à la microbalance à cristal de quartz (en anglais Quartz Crystal Microbalance with Dissipation soit QCM-D) a été utilisé et est décrit plus en détail dans la section 1.2.2.

Une électrode de référence est utilisée dans le montage afin de mesurer et contrôler les potentiels appliqués. Cette électrode possède la propriété d'avoir un potentiel très stable et connu. Il est possible d'obtenir cette caractéristique en mélangeant des espèces impliquées dans un couple rédox et en maintenant leurs con-

centrations constantes. Ainsi, lorsqu'une différence de potentiel entre une électrode de référence et une électrode de travail est appliquée, seul le potentiel de l'électrode de travail varie. Par abus de langage, il est souvent notifié qu'un potentiel "est appliqué à l'électrode de travail", tandis qu'il faudrait écrire qu'une "différence de potentiel est appliquée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence". Dans ce travail de thèse, une électrode au chlorure d'argent ($Ag/AgCl$) a été utilisée comme référence. Son potentiel standard vaut 0.208 V à 25°C par rapport au potentiel du couple H^+/H_2 choisi comme référence absolue.

L'électrode de travail constitue l'interface à laquelle se produisent les phénomènes électrochimiques étudiés. Le matériau la composant doit être conducteur, mais peut être de nature diverse (or, oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), carbone vitreux ...). Dans le cadre de ce travail, des électrodes en or et en ITO ont été utilisées.

L'électrode auxiliaire (ou contre-électrode) a pour but de récolter la majeure partie du courant circulant dans la cellule électrochimique. En effet, lorsqu'une différence de potentiel (ddp) est appliquée entre les électrodes de référence et de travail, la valeur réelle de cette ddp est diminuée par une chute ohmique U_{chute} . Celle-ci provient de la résistance qui s'établit au passage du courant dans la solution. La ddp réelle s'exprime alors :

$$ddp_{relle} = dpp - U_{chute} \quad (2.5)$$

et

$$U_{chute} = \rho * d * I \quad (2.6)$$

avec ρ la résistivité de la solution, d la distance entre les électrodes et I l'intensité du courant électrique.

En utilisant une électrode auxiliaire composée d'un métal plus noble que celui de l'électrode de référence, il est possible de collecter la majorité des charges en circulation dans la solution. Ainsi, l'intensité I du courant circulant entre les électrodes de travail et de référence est réduite, ce qui diminue fortement la chute ohmique. Dans le cadre de ce travail de thèse, l'électrode auxiliaire est composée de platine.

2.2.2 Microbalance à cristal de quartz couplée à un module d'électrochimie

La microbalance à cristal de quartz avec dissipation, ou QCM-D (Quartz Crystal Microbalance with Dissipation) sert au suivi de la construction des films de polymères. Cette méthode permet de mesurer des masses avec une précision de l'ordre du $\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}$. En appliquant divers modèles mathématiques, dont le choix dépend des caractéristiques physiques du système étudié (viscosité du dépôt, nature du milieu), il est possible de déterminer l'épaisseur du film déposé. Cette épaisseur est calculée sur l'hypothèse d'un dépôt de matière homogène et uniforme, et ne correspond à aucune réalité physique si le dépôt est fortement localisé ou hétérogène.

2.2.2.1 Principe général de fonctionnement de la QCM-D

Le principe de fonctionnement de la microbalance à cristal de quartz fut mis en équation puis expérimentalement développé par G. Sauerbrey à partir de 1959 [Sauerbrey 1959]. Cette technique repose sur les propriétés piezo-électriques du quartz : celui-ci peut se déformer lorsqu'il est soumis à une différence de potentiel ou réciproquement se polariser lorsqu'il est soumis à une contrainte mécanique.

La QCM-D utilise des disques en cristal de quartz de 0.3 mm d'épaisseur pris en sandwich entre deux électrodes d'or, l'une d'entre elle pouvant être recouverte par une variété de revêtements conducteurs ou isolants. L'application d'une différence de potentiel entre ces deux électrodes induit un mouvement de cisaillement pur du cristal. En fixant la face inférieure du cristal, cette oscillation de cisaillement se traduit par une oscillation de translation horizontale. Le système se comporte alors comme un oscillateur harmonique qui peut être caractérisé par sa fréquence de résonance f_r

$$f_r = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}} \quad (2.7)$$

avec M la masse de l'oscillateur en kg et k sa constante de raideur. Si un dépôt de masse m survient sur la surface du cristal, avec $m \ll M$, la masse totale du résonateur change et une nouvelle fréquence de résonance f lui est associée :

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M+m}} \approx f_r \left(1 - \frac{m}{2M}\right) \quad (2.8)$$

La différence de fréquence de résonance induite par le dépôt de masse m sur le cristal vaut alors :

$$\Delta f = f - f_r = -\frac{mf_r}{2M} = -\frac{m}{C} \quad (2.9)$$

avec C la constante caractéristique du cristal de quartz aussi appelée constante de Sauerbrey et définie telle que :

$$C = \frac{2M}{f_r} \quad (2.10)$$

En mesurant la variation de la fréquence de résonance du système tout au long d'une expérience, la QCM-D donne accès à la masse déposée par unité de surface sur le cristal avec une précision de l'ordre du ng.cm^{-2} . Il est également possible de déterminer les fréquences de tous les harmoniques impairs de la fréquence de résonance fondamentale, et de suivre leurs variations respectives pendant une expérience. La relation de Sauerbrey devient alors :

$$m = -C \frac{\Delta f_\nu}{\nu} \quad (2.11)$$

avec ν le numéro de l'harmonique considéré.

Cette relation, conçue pour des dépôts en milieux peu denses, s'applique de façon approchée en milieu liquide [Rodahl 1996a, Rodahl 1996b] pour des dépôts rigides et uniformes. Cependant, les films de polymères très hydratés se comportent de manière comparable à des liquides visqueux ou des gels.

Afin d'évaluer leurs propriétés, la QCM-D permet de mesurer le facteur de dissipation visqueuse (noté D) du film. Ce paramètre est théoriquement défini par la proportion d'énergie perdue à chaque oscillation du cristal par rapport à l'énergie stockée dans l'oscillateur (relation 2.6) [Hook 1998].

$$D = \frac{E_{dissipee}}{2\pi E_{stockee}} \quad (2.12)$$

Le facteur de dissipation est expérimentalement accessible en excitant le cristal de quartz à sa fréquence fondamentale (ou celle d'un de ses harmoniques impairs) puis en mesurant le temps mis par le système pour relaxer tandis que son énergie se dissipe dans le cristal, dans le dépôt et dans le milieu au contact du quartz (Figure 2.12).

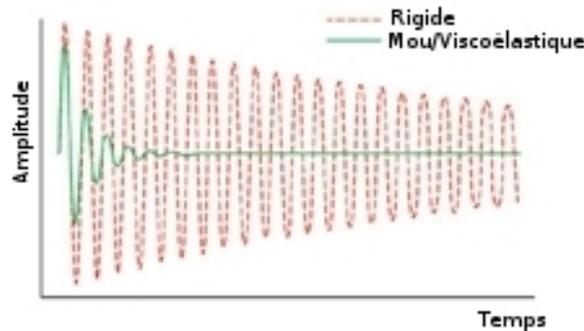


FIGURE 2.12 – Amplitude des oscillations du signal mesuré par QCM-D en fonction du temps pour deux systèmes : l'un rigide (ligne rouge) et l'autre visqueux (ligne verte). Le cristal est d'abord excité à sa fréquence de résonance. A l'arrêt de l'excitation, l'amplitude du signal diminue à mesure que l'énergie du système est dissipée dans la lame de quartz, le film, et le milieu au contact. Lorsque le facteur de dissipation visqueuse D du dépôt augmente, le temps d'amortissement du signal diminue.

La dissipation mesurée par l'appareil renseigne sur les propriétés viscoélastiques du dépôt. Si celui-ci est trop visqueux, la relation de Sauerbrey n'est plus applicable. Un autre modèle tenant compte des propriétés viscoélastiques du matériau déposé, celui de Voigt-Voinova, doit alors être utilisé [Voinova 1999].

Modèle de Voigt-Voinova. Le modèle de Sauerbrey représente le système comme un ressort en oscillation. La relation entre les variations de la fréquence et de la masse du résonateur est alors linéaire. Cependant, elle n'est pas valable pour des dépôts mous. Cette divergence est principalement due à la présence de molécules de solvant dans le dépôt, induisant des frottements au sein du film et menant à l'amortissement des oscillations. Un facteur de dissipation visqueuse D élevé permet ainsi de déterminer qualitativement si le modèle de Sauerbrey est applicable ou non.

Lorsque D est élevé, l'élément de Voigt prend en compte la viscosité du milieu en représentant le système comme l'association en parallèle d'un ressort qui stocke l'énergie et d'un amortisseur qui la dissipe (figure 2.13). Il permet de décrire le

comportement de fluage d'un élément visqueux, c'est à dire que sous l'effet d'une contrainte constante celui-ci se déforme de plus en plus lentement. La dissipation des oscillations du cristal est ainsi accélérée.

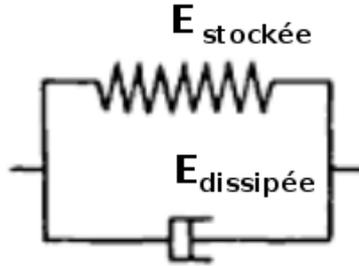


FIGURE 2.13 – Représentation schématique d'un élément de Voigt composé d'un ressort et d'un amortisseur.

Le modèle de Voigt-Voinova propose de représenter la couche adsorbée par un module de cisaillement complexe G dépendant de la fréquence du résonateur [Voinova 1999] :

$$G = E_{stockee} + iE_{dissipee} = \mu_f + 2\pi if \eta_f \quad (2.13)$$

avec μ_f le module élastique de cisaillement et η_f la viscosité de cisaillement. Avec $\frac{\mu_f}{\eta_f} = \tau_f$, le temps caractéristique de relaxation du film, nous en déduisons :

$$G = \mu_f (1 + 2\pi if \tau_f) \quad (2.14)$$

Selon le modèle de Voigt-Voinova, le film est ainsi représenté par un élément de Voigt, dépendant du module d'élasticité (le ressort) et de la viscosité (l'amortisseur) du dépôt selon la contrainte de cisaillement. Il est ainsi possible de déterminer la fréquence, la dissipation et l'épaisseur du film jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres en effectuant les hypothèses suivantes :

- L'épaisseur et la densité du film sont uniformes.
- Les liquides en contact ont un comportement newtonien.
- Le cisaillement du cristal se transmet sans discontinuité au film.
- La viscosité du film est la même pour tous les harmoniques de la fréquence du cristal.

2.2.2.2 Couplage avec un module d'électrochimie : l'EC-QCM-D

Les cristaux de quartz de la QCM-D peuvent être recouverts de revêtements conducteurs ou isolants. Si le revêtement est conducteur, il peut être utilisé comme électrode de travail dans un montage électrochimique. La surface du cristal joue alors à la fois le rôle de substrat et d'électrode de travail. La cellule d'EC-QCM-D utilise des cristaux recouverts d'or ou d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO). L'utilisation de cristaux recouverts d'ITO permet, en milieu aqueux, d'appliquer des ddp pouvant atteindre 2 V (contre environ 800 mV avec l'or) amplement suffisantes pour induire l'électrolyse de l'eau. Une électrode étanche basée sur le couple Ag/AgCl est utilisée comme électrode de référence et une plaque de platine placée en face du substrat joue le rôle d'électrode auxiliaire ou contre-électrode (voir figure 2.14).

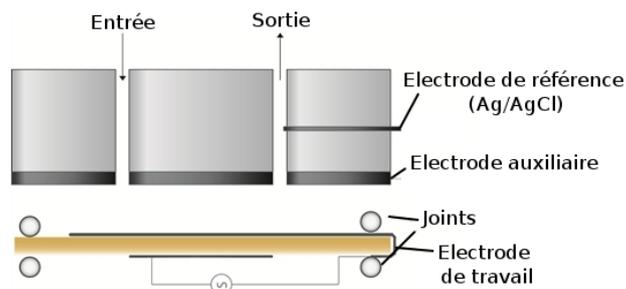


FIGURE 2.14 – Représentation schématique du montage électrochimique à trois électrodes de la EC-QCM-D. La surface du substrat conducteur est directement utilisée comme électrode de travail.

Le principal intérêt de cette technique réside dans la possibilité de mesurer simultanément la dissipation D du système, la variation Δf de fréquence de résonance du résonateur, la différence de potentiel E existant entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, et l'intensité I du courant circulant entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. La dissipation et la variation de fréquence de résonance donnent accès à la masse de produit déposée sur le substrat alors que l'intensité du courant renseigne sur l'existence d'une réaction électrochimique qui peut être contrôlée par la ddp appliquée. Ces informations permettent de déterminer la masse de produit formé par une réaction électrochimique.

2.2.2.3 Fonctionnement de l'EC-QCM-D

L'appareil de modèle Q-Sense E1 que nous avons utilisé est de marque Q-Sense (Q-Sense AB, Göteborg, Suède) et est équipé du module d'électrochimie QEM 401. Il se compose d'une cellule de mesure thermostatée accueillant un montage électrochimique à trois électrodes. La cellule communique par le biais d'un système électronique avec une interface informatique assurant le traitement des fréquences et dissipations tandis que les électrodes sont reliées à un potentiostat.

Le principe de fonctionnement de la QCM-D est basé sur l'excitation par un générateur de tensions sinusoïdales du cristal de quartz utilisé comme senseur. La fréquence d'excitation est fixée à une valeur f_1 correspondant à la fréquence fondamentale de résonance du cristal (5 MHz), puis à celle des premiers harmoniques impairs (15, 25, 35 et 45 MHz). Cette phase d'excitation, très brève, dure quelques microsecondes. A son arrêt, le cristal subit librement des oscillations mécaniques à des fréquences proches de celles de ses harmoniques de résonance. Il en résulte l'apparition d'oscillations électriques aux bords du cristal compte tenu de la nature piézoélectrique du quartz. Celles-ci sont recueillies et traitées par un logiciel informatique afin de déterminer la variation Δf de fréquence du résonateur. Par dissipation de l'énergie du système dans le cristal, le dépôt et le milieu, l'amplitude des oscillations décroît avec le temps (Figure 2.12). Ce phénomène donne accès au facteur de dissipation visqueuse D du système, nécessaire au calcul par le modèle de Voinova [Voinova 1999] de l'épaisseur du film déposé sur le cristal.

2.2.2.4 Protocole expérimental

Les cristaux de quartz utilisés sont du type QSX 301 (fournis par Q-Sense) recouverts par une couche d'or de 100 nm et de type QCM-ITO (Microvacuum, Budapest Hongrie) recouverts par une couche d'ITO. Ces cristaux possèdent une fréquence de résonance fondamentale à 5 MHz ainsi que des harmoniques impairs à 15, 25, 35 et 45 MHz. Avant chaque expérience, le cristal est rincé à l'eau milli-Q puis testé en effectuant une expérience de voltammétrie cyclique entre 0 et 600 mV dans une solution de 150 mM de nitrate de sodium NaNO_3 et 10 mM de trishydroxyméthylaminométhane TRIS, avec une vitesse de balayage de 50 mV/s. Le courant relevé, correspondant au courant capacitif du système, permet de tracer une courbe

intensité-potentiel qui ne doit pas renfermer de pic (figure 2.15a). La présence d'un pic implique une réaction électrochimique au voisinage de l'électrode au moment où la différence de potentiel est appliquée. Elle est le signe d'une contamination (voir l'exemple d'une contamination par le cuivre métal sur la figure 2.15b). Dans ce cas, l'injection de H_2SO_4 0,6 M sous flux (0,1 mL/min) permet de décontaminer la surface par application d'une voltammétrie cyclique entre -500 mV et +700 mV avec une vitesse de balayage de 100 mV/s .

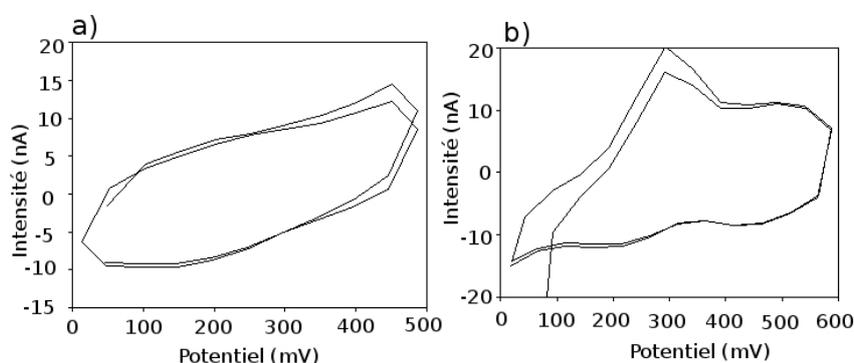


FIGURE 2.15 – Courbes intensité-potentiel correspondant au courant capacitif d'une électrode d'or nue dans l'eau. a) Non contaminée b) Contaminée par du cuivre métal.

Lorsque le courant capacitif du montage ne dépasse pas 10 nA, l'électrode de travail (*i.e.* le substrat) peut être utilisée pour réaliser une expérience. L'électrode de référence est alors testée de manière à certifier l'exactitude des différences de potentiels appliquées. Une solution contenant 150 mM de nitrate de sodium NaNO_3 , 10 mM de trishydroxyméthylaminométhane TRIS et 10 g/L d'hexacyanoferrate de tetrapotassium (II) K_4FeCN_6 à pH 7 est injectée dans la cellule de l'EC-QCM-D. L'application de trois cycles voltammétriques entre 0 et 600 mV avec une vitesse de balayage de 50 mV/s permet d'obtenir la signature électrochimique caractéristique de l'oxydation de l'hexacyanoferrate de tetrapotassium (II) en hexacyanoferrate de tetrapotassium (III) ou K_3FeCN_6 (voir figure 2.16)

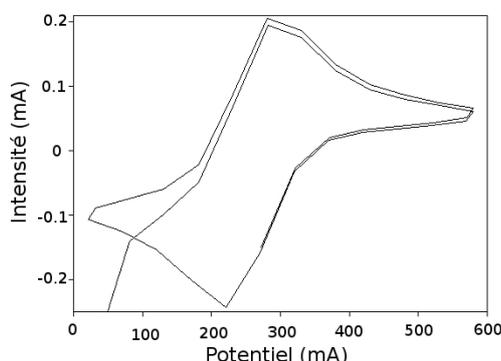


FIGURE 2.16 – Courbe intensité-potentiel correspondant à l'oxydation réversible d'une solution de 10 g/L de K_4FeCN_6 en K_3FeCN_6 au contact d'une électrode d'or dans un tampon TRIS/ $NaNO_3$.

Si les valeurs de réduction et d'oxydation mesurées sont de 220 mV et 280 mV (potentiels d'oxydoréduction du K_4FeCN_6), l'électrode de référence du montage est bien calibrée. En cas d'un décalage de la mesure, il est probable que l'électrode de référence, soit contaminée ou bien déséquilibrée. Une première étape de décontamination est effectuée par des trempages successifs pendant 20 minutes de l'électrode de référence dans des solutions d'acide sulfurique 0.6 M puis de soude 0.1 M. Si cette première étape ne suffit pas, il convient de rétablir l'équilibre chimique dans l'électrode de référence entre le fil d'argent métallique et les ions Ag^+ . Le dysfonctionnement étant dû à un surplus d'ions Ag^+ dans l'électrode, l'opération consiste à reformer de l'argent métallique en utilisant l'électrode de référence comme électrode de travail et en appliquant une différence de potentiel de -2 V entre l'électrode d'argent et celle de platine (voir le tableau 2.1) pendant 15 secondes. L'opération doit être répétée jusqu'à ce que le courant mesuré pendant la régénération demeure constant.

| Type d'électrode | Fonction (montage de voltammétrie cyclique) | Fonction (montage de régénération) |
|-------------------------|---|--|
| Electrode Ag/AgCl | Electrode de référence | Electrode de travail |
| Electrode d'or ou d'ITO | Electrode de travail | Débranchée |
| Electrode de platine | Electrode auxiliaire | Electrode de référence et electrode auxiliaire |

TABLE 2.1 – Tableau récapitulatif des changements à apporter à un montage de voltammétrie cyclique pour régénérer une électrode de référence de type Ag/AgCl dans le cas où celle-ci souffre d'un excès d'ions Ag^+ .

Lorsque les tests indiquent que les électrodes du montage électrochimique sont opérationnelles, le système peut être utilisé pour construire un film. Au moyen de l'interface informatique de la QCM-D, la température du thermostat interne à la cellule est définie à 22 °C, puis la fréquence de résonance du cristal ainsi que ses harmoniques 3, 5, 7 et 9 sont suivis en fonction du temps. Avant toute injection de polymère, le système est stabilisé pendant 15 minutes dans le tampon correspondant au milieu expérimental de manière à obtenir une ligne de base. Sans appliquer de différence de potentiel, une première couche de polycation est adsorbée sur le substrat de manière à rendre la charge de surface positive. Par la suite, des solutions de polymères sont injectées dans la cellule, tandis qu'une différence de potentiel adaptée est appliquée entre le substrat et l'électrode de référence de manière à promouvoir la formation du film. L'assemblage moléculaire obtenu est caractérisé en temps réel par la QCM-D ce qui renseigne sur la masse du dépôt et ses propriétés viscoélastiques.

2.2.3 Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM) a été développée au début des années 1980 par Binnig, Quate et Guerber [Rivoal 2005]. Cette technique résulte d'une adaptation du microscope à effet tunnel à l'exploration de surfaces non conductrices. Faisant partie des techniques d'imagerie en champ proche, l'AFM suit la topographie de la surface par balayage au moyen d'une pointe extrêmement fine (rayon de courbure de 20 à 40 nm pour les pointes utilisées pendant ce travail) en nitrure de silicium (Si_3N_4). Cette pointe est fixée à l'extrémité d'un levier de constante de raideur connue, formant ainsi un microlevier. Les variations de hauteur de ce microlevier sont suivies grâce à un faisceau laser réfléchi sur sa surface et détecté par une diode à quadrants : un changement de hauteur de la pointe se traduit donc par une tension électrique proportionnelle (figure 2.17)

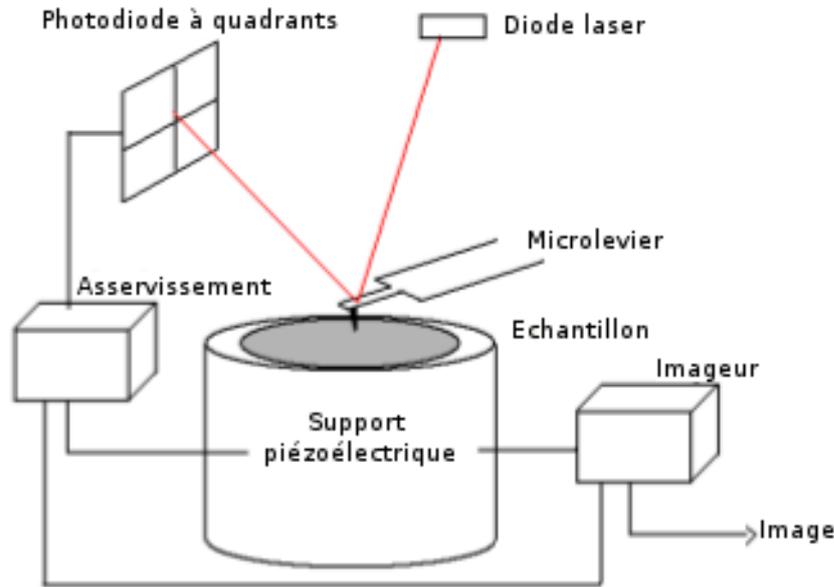


FIGURE 2.17 – Principe de fonctionnement d'un microscope AFM.

La résolution normale (en z) de l'appareil est déterminée par la précision de la mesure de déviation du laser, et est de l'ordre de 0,1 nanomètre. La résolution latérale (plan x, y) est déterminée par la précision avec laquelle l'échantillon peut être déplacé. Ceci est réalisé au moyen d'un support piézoélectrique contrôlé électroniquement et permettant une résolution de l'ordre de la dizaine de nanomètres. La force F exercée sur la pointe peut être reliée à la déflexion verticale d du microlevier selon la loi de Hooke :

$$F = k_c \cdot d \quad (2.15)$$

avec k_c la constante de raideur du microlevier.

La microscopie AFM permet d'étudier des surfaces en milieu liquide ou sec. On distingue 2 modes principaux d'imagerie AFM :

- Le mode tapping dans lequel la pointe vibre à sa fréquence de résonance au voisinage de la surface. L'interaction pointe/surface (principalement due aux forces de Van der Waals) peut alors être attractive ou répulsive, et va modifier la fréquence d'oscillation de la sonde. Cette technique est indiquée pour l'étude d'échantillons fragiles, et la recherche d'une haute résolution.

- Le mode contact caractérisé par un contact constant entre la sonde et l'échantillon. L'interaction pointe/échantillon est alors constamment répulsive. Cette technique se révèle adaptée pour la caractérisation d'échantillon davantage rigides et robustes.

Au cours de ce travail, un microscope Veeco Multimode Nanoscope IIIA de Digital instrument (Santa Barbara, USA) a été utilisé. Toutes les images ont été réalisées en mode contact avec des microleviers en nitrure de silicium caractérisés par une constante de raideur $k_c = 0,6 \text{ N.m}^{-1}$. L'apport de l'AFM pour l'étude des revêtements polymères pendant ce travail réside dans la visualisation de l'état de surface des films (homogénéité, qualité), et l'évaluation de l'épaisseur des revêtements en imageant des zones rayées.

2.2.4 Spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-Visible repose sur la propriété de certaines molécules (possédant des groupements chromophores) à absorber des longueurs d'ondes spécifiques du spectre UV-visible. Elle donne un accès quantitatif à la concentration des espèces chromophores grâce à la loi de Beer-Lambert et l'absorbance mesurée. L'acquisition des données s'effectue à l'aide d'un spectrophotomètre qui mesure l'absorption d'un échantillon pour une longueur d'onde incidente précise et qui peut ainsi balayer le spectre UV-visible de 200 à 900 nm environ.

La loi de Beer-Lambert met en relation la variation d'intensité lumineuse pour une longueur d'onde fixée, en fonction de la distance parcourue par le faisceau incident dans l'échantillon. Ainsi, avec une intensité de photons initiale I_0 , et une longueur d'échantillon l (en cm), on a :

$$I = I_0 \cdot \exp(-\varepsilon lc) \quad (2.16)$$

avec c la concentration (en mol.L^{-1}) en molécules chromophores et ε le coefficient d'extinction molaire (en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) du groupe chromophore à la longueur d'onde étudiée. Cette relation est valable pour les milieux dilués ($c < 100 \text{ mmol.L}^{-1}$).

L'absorbance A est le paramètre utilisé en spectrophotométrie UV-visible pour tracer les spectres. Elle est sans unité et se définit comme :

$$A = -\text{Log}\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\text{Log}(T) \quad (2.17)$$

avec T la transmittance (sans unité).

soit :

$$A = \varepsilon.l.c \quad (2.18)$$

Durant ce travail de thèse, la spectrophotométrie a été utilisée pour mettre en évidence des variations de concentration en groupements ferrocène (un chromophore absorbant à environ 200 nm) piégé dans des films auto-construits. Les mesures ont été effectuées en utilisant un spectrophotomètre Shimadzu 2101-PC avec un seul faisceau en balayant le spectre de 190 à 600 nm avec une résolution de 1 nm. La référence pour établir le spectre est constituée du film auto-construit ne contenant pas de ferrocène.

2.2.5 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) a été développée au début des années 1960 par Turner, Price et Siegbahn. Ce dernier fut notamment lauréat du prix Nobel 1981 de physique pour sa contribution décisive à l'élaboration de cette technique en obtenant le premier spectre XPS en 1954 [Hollas 2004].

Les fondements théoriques de la XPS reposent sur l'effet photoélectrique découvert par Einstein en 1906. Un rayonnement X monochromatique d'énergie $h\nu$ est utilisé pour ioniser les électrons des orbitales de coeur des atomes de l'échantillon. Les électrons éjectés ont alors une énergie cinétique T telle que :

$$T = h\nu - E_L - W$$

Avec T l'énergie cinétique de l'électron émis, E_L l'énergie de liaison correspondante, et W le travail d'extraction de l'électron pour sortir du film dans le vide (valeur tabulée).

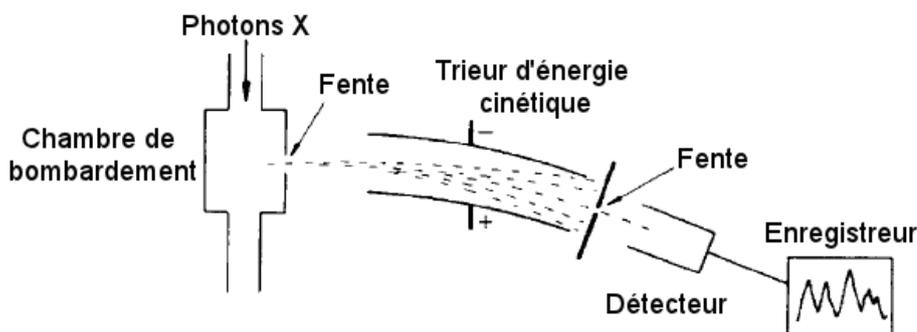


FIGURE 2.18 – Principe de fonctionnement d'un spectromètre XPS [Hollas 2004].

Un tri des électrons émis peut être effectué selon leur énergie cinétique respective et pour une énergie $h\nu$ incidente donnée (figure 2.18). Ceci permet d'avoir accès à l'énergie de liaison E_L correspondante pour chaque électron. Comme les énergies des différentes orbitales atomiques de chaque élément sont quantifiées et spécifiques (ex : N1s : 400 eV, C1s : 285 eV, O1s : 540 eV). Il devient alors possible d'effectuer une analyse élémentaire de l'échantillon étudié. Cependant, les électrons émis étant issus d'orbitales de coeur, aucune information sur l'état d'oxydation des éléments n'est apportée.

En raison du faible libre parcours moyen dans l'atmosphère des rayonnements incidents et émis, l'ensemble de la mesure doit être effectuée sous un vide poussé de 10^{-2} Torr pour la chambre de bombardement, et 10^{-5} Torr dans l'analyseur d'énergies cinétiques. La profondeur de l'émission photoélectronique des échantillons de nature organique est évaluée à environ 9 nm. La XPS permet donc, d'avoir une indication de la composition de la surface des revêtements.

Pour ce travail de thèse, un spectromètre Gamdata Scienta, équipé d'une source à rayons X Al $K\alpha$ ($h\nu = 1486,6$ eV) a été utilisé à 420 W avec un angle échantillon/détecteur de 90° . L'analyse est effectuée en deux temps. Un premier spectre général avec une énergie de passage de 500 eV donne une vue globale de la composition atomique. Ensuite, afin de distinguer les différentes composantes, des spectres hautes résolutions centrés sur les transitions atomiques sont réalisés à

une énergie de passage de 100 eV. Celle-ci conditionne la résolution énergétique du spectre. Les spectres (figure 2.19) sont présentés selon le nombre de photoélectrons détectés en fonction de l'énergie de liaison. Le signal détecté est donc dépendant de la quantité d'atomes analysés. Les données sont traitées avec le logiciel CasaXPS 2.3.12 (Casa Software Ltd, Teignmouth, UK, www.casaxps.com).

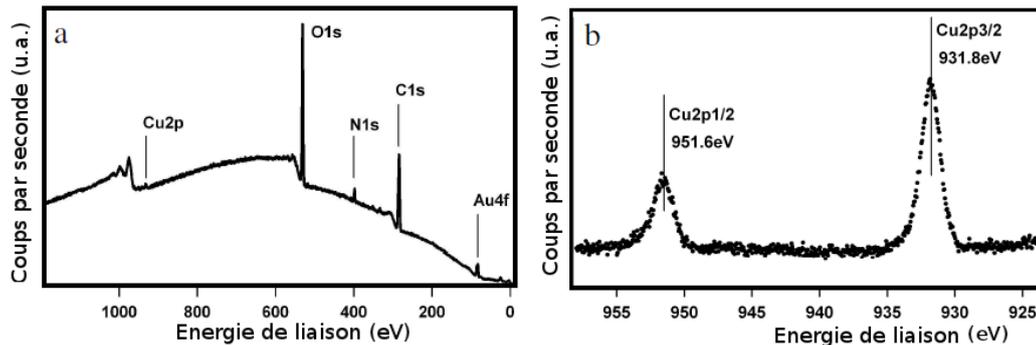


FIGURE 2.19 – Spectres XPS basses (a) et hautes (b) résolutions de l'élément cuivre piégé dans un revêtement polymère.

2.2.6 Spectroscopie Auger

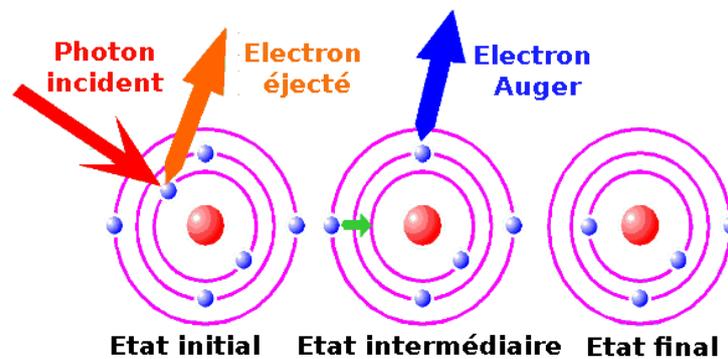


FIGURE 2.20 – Représentation schématique du processus d'émission d'électrons Auger

Il s'agit d'une variante de la spectroscopie XPS. Cette technique se focalise sur le processus de relaxation des ions formés après bombardement aux rayons X. En effet, au sein de ces ions générés par effet photoélectrique, une orbitale de coeur se retrouve incomplète, formant une lacune. Il est par conséquent possible pour un électron d'une couche externe de la combler. Il libère ainsi une quantité d'énergie correspondant

à la différence d'énergie entre les deux orbitales atomiques. Cet apport énergétique permet d'éjecter un second photoélectron (schéma 2.20). Ce type de photoélectron a été observé dès les années 1920 par Meitner et Auger [Duparc 2010]. Comme ce processus peut impliquer des électrons de valence, il permet d'avoir accès à l'état d'oxydation des atomes étudiés.

2.3 Elaboration des échantillons suivie par Microbalance à Cristal de Quartz

Les cristaux de QCM-D recouverts d'or ont été rincés à l'eau Milli-Q puis séchés sous flux d'azote. Une première adsorption électrostatique d'un dérivé de PEI (solubilisé dans l'eau à pH 4) est effectuée pendant 5 minutes afin de couvrir le substrat et promouvoir l'adhésion d'un film. Lorsque le système nécessitait une sous-couche plus épaisse pour enclencher la construction du film, le "socle" a été épaissi en alternant PEI_{Az}/PAA_{Az} . Le catalyseur Cu^+ , généré par voie électrochimique, est issu d'une solution de $CuSO_4$ (acheté chez Sigma-Aldrich) à une concentration fixée de 0,3 mM ou 0,6 mM sauf mention contraire.

2.3.1 Assemblage séquentiel

Les polymères et molécules fonctionnels sont injectés alternativement à l'aide de seringues dans la cellule de QCM-D en respectant une durée d'adsorption et une période de rinçage de 5 minutes. Le catalyseur Cu^+ est généré électrochimiquement par application d'un potentiel réducteur de -350 mV pendant 5 minutes (sauf mention contraire) tandis qu'un potentiel oxydant de +600 mV est utilisé pour dissoudre Cu^0 . A la fin de l'assemblage, le film est rincé à l'eau milli-Q puis stocké en milieu aqueux pour des analyses complémentaires (AFM, UV-Visible, XPS ...).

2.3.2 Assemblage tout en un

Le mélange contenant l'ensemble des molécules complémentaires est injecté au contact du cristal de QCM-D. Une période d'adsorption de 5 minutes au minimum est respectée avant application des potentiels électriques. Lorsque le signal de QCM-D est stabilisé, la construction du film débute par la mise en place des cy-

2.3. Elaboration des échantillons suivie par Microbalance à Cristal de Quartz

93

cles voltammétriques entre -350 mV et +600 mV avec une vitesse de balayage de 50 mV/s. L'ensemble des expériences se déroulent sous un flux de réactifs de 0,1 mL/min (sauf mention contraire) assuré par une pompe péristaltique. A la fin de l'assemblage, le film est rincé à l'eau milli-Q puis stocké en milieu aqueux pour des analyses complémentaires.

Construction séquentielle de multicouches de polyélectrolytes réticulées par réaction click électrocontrôlée

Sommaire

| | | |
|------------|---|------------|
| 3.1 | Contexte de l'étude | 95 |
| 3.2 | Protocole de construction | 97 |
| 3.3 | Résultats et discussion | 98 |
| 3.3.1 | Détermination des paramètres du protocole de construction | 98 |
| 3.3.2 | Données de construction et traitement du signal | 100 |
| 3.3.3 | Expériences de contrôle | 101 |
| 3.3.4 | Influence des paramètres de construction | 104 |
| 3.4 | Mécanisme de croissance des films | 108 |
| 3.5 | Réponse des films à une variation de pH | 111 |
| 3.6 | Conclusion | 114 |

3.1 Contexte de l'étude

Au début des années 2000, les groupes de Sharpless et Meldal ont indépendamment découvert un moyen de catalyser la cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen en utilisant les ions Cu^+ [Kolb 2001, Tornøe 2002]. Cette réaction permet de coupler rapidement des molécules portant des groupes alcynes et azides *via* des liaisons triazoles à température ambiante et dans l'eau. Elle a été baptisée "réaction click".

Face au développement rapide de la chimie click, divers groupes de recherche ont décidé d'appliquer cette méthode de couplage aux films multicouches. L'équipe du professeur Caruso fut la première à démontrer la faisabilité de cette technique en construisant des films multicouches au moyen de poly(acides acryliques) portant des fonctions alcynes (PAA_{Alk}) ou azides (PAA_{Az}) [Such 2006]. Afin de catalyser la réaction de couplage, les solutions de polyélectrolytes ont été préparées en présence de $0,36 \text{ g.L}^{-1}$ de sulfate de cuivre $CuSO_4$ ainsi que de $0,88 \text{ g.L}^{-1}$ d'ascorbate de sodium qui permet de réduire les ions Cu^{2+} en Cu^+ [Neiadas 1958]. Par la suite, le même groupe, avec une méthode similaire, rapporta la formation de capsules de poly(acide acrylique) [Such 2007]. En 2010, notre groupe a étudié la construction de films à base de polymères neutres et cationiques [Jierry 2010]. Ce travail a permis de mettre en évidence l'importance de la formation d'un complexe intermédiaire positif entre Cu^+ et les fonctions alcynes au cours de la réaction. Ce complexe contribue à la construction multicouche grâce aux interactions électrostatiques entre les polymères anioniques et les polymères portant les groupements activés alcynes- Cu^+ . Dans un nouvel effort de généralisation de la technique, notre équipe a ensuite étudié la construction couche par couche d'un système alternant PAA_{Az} et des oligomères polyéthylènes glycols homobifonctionnels de longueurs variables $AlkEg_{XAlk}$ (avec X variant de 2 à 50) [El Haitami 2010].

Cependant, l'utilisation d'ascorbate de sodium pour réduire les ions Cu^{2+} en Cu^+ présente plusieurs inconvénients majeurs. Elle implique en effet de préparer des solutions fraîches de polymère avant utilisation à cause de l'instabilité du mélange Cuivre/Ascorbate [Such 2006]. Cette instabilité est, de plus, doublée d'un mauvais contrôle du phénomène de réduction par l'ascorbate : génère-t-on seulement Cu^+ ou bien aussi Cu^0 ? Et dans ce cas que devient le cuivre métal formé ? Enfin, l'absence de molécules d'ascorbate de sodium dans les assemblages finaux et l'inocuité de ces résidus éventuels sur les propriétés du film ne sont pas démontrées.

Le contrôle direct de l'état d'oxydation du cuivre en solution par voie électrochimique permet de palier à ces inconvénients. Le groupe de Collman explora le premier cette voie afin de catalyser par voie électrochimique l'immobilisation de molécules portant des fonctions alcynes sur une monocouche auto-assemblée (SAM) portant des groupements azides [Collman 2006, Devaraj 2006]. Par application d'une

ddp de -300 mV, les ions Cu^{2+} issus du $CuSO_4$ sont réduits en ions Cu^+ . Ainsi la réaction click entre groupements alcynes et azides est catalysée au voisinage de l'électrode, ouvrant la voie à une fonctionnalisation spatialement résolue de la surface.

En utilisant cette approche, nous nous sommes attachés à assembler séquentiellement des polyélectrolytes fonctionnalisés (PAA_{Alk} et PAA_{Az}) en utilisant la réaction click de couplage catalysée par la production *in situ* de Cu^+ . Celui-ci est généré *via* l'application d'un potentiel électrique adapté E à chaque étape d'injection d'un polyélectrolyte. Ce processus mène à la fabrication de multicouches de polyélectrolytes réticulées par chimie click (figure 3.1).

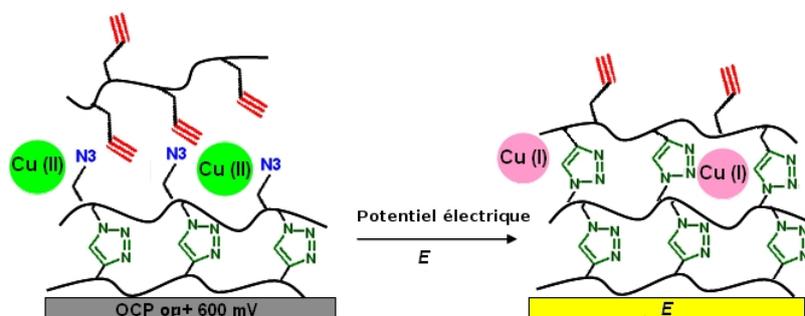


FIGURE 3.1 – Représentation schématique de la construction d'un film polymère en utilisant la réaction click électrocontrôlée. L'application d'une différence de potentiel E réduit localement les ions Cu^{2+} en Cu^+ et catalyse la réaction click.

3.2 Protocole de construction

L'approche adoptée pour la construction des films est le dépôt couche-par-couche. La multicouche est constituée d'un seul type de polyélectrolyte : des poly(acides acryliques) portant soit des groupements alcynes (PAA_{Alk}), soit des groupements azides (PAA_{Az}). Chacun des PAA fonctionnalisés est mis en contact alternativement avec le substrat, suivi d'une étape de rinçage. L'interaction permettant la cohésion du film repose sur les liaisons covalentes obtenues par réaction click, catalysée par les ions Cu^+ , entre groupements azides et alcynes. Une étape de production du catalyseur est nécessaire à chaque injection d'un polymère. La réduction du Cu^{2+} en Cu^+ est assurée par application d'une différence de potentiel (ddp) réductrice E . La durée de cette étape a été fixée à 5 minutes. Lors de l'application de

la ddp , un dépôt de cuivre métal (Cu^0) sur l'électrode est obtenu. Une différence de potentiel oxydante pour l'élément cuivre, $E_{oxydant}$, est appliquée pendant 5 minutes afin de dissoudre la totalité du dépôt métallique. Le rinçage du film est effectué lors de cette étape (figure 3.2).



FIGURE 3.2 – Protocole de construction d'une multicouche de polymères réticulée par chimie click électrocontrôlée.

3.3 Résultats et discussion

3.3.1 Détermination des paramètres du protocole de construction

Bien que le comportement électrochimique du cuivre ait été amplement étudié, des divergences subsistent dans la littérature quant au processus de formation des ions Cu^+ par électrochimie. Ceux-ci peuvent en effet être formés lors de la réduction de Cu^{2+} vers Cu^0 et/ou lors de l'oxydation de Cu^0 [Láng 2002, Kologo 2007, Giménez-Romero 2006, Soares 2002]. Cependant, il est admis que Cu^+ est thermodynamiquement instable, et que son temps de vie en solution est par conséquent limité.

Nous avons étudié la réduction par voie électrochimique du Cu^{2+} par EC-QCM-D. Lorsque des ddp supérieures à -150 mV sont appliquées au cristal d'or (l'électrode de travail) au contact d'une solution de 0,3 mM en $CuSO_4$ à pH 3,5, seule une faible augmentation de masse est détectée (figure 3.3 a). Celle-ci peut être interprétée comme l'attraction des ions à la surface polarisée du cristal et l'établissement d'une double couche électrolytique. Lorsque les ddp appliquées sont inférieures ou égales à -150 mV, un dépôt de masse, interprété comme la formation de Cu^0 , est observé. Ce résultat suggère que le potentiel de formation de Cu^+ à pH 3,5 (préalable à celle de Cu^0) est localisé entre -50 mV et -150 mV, en accord avec la littérature

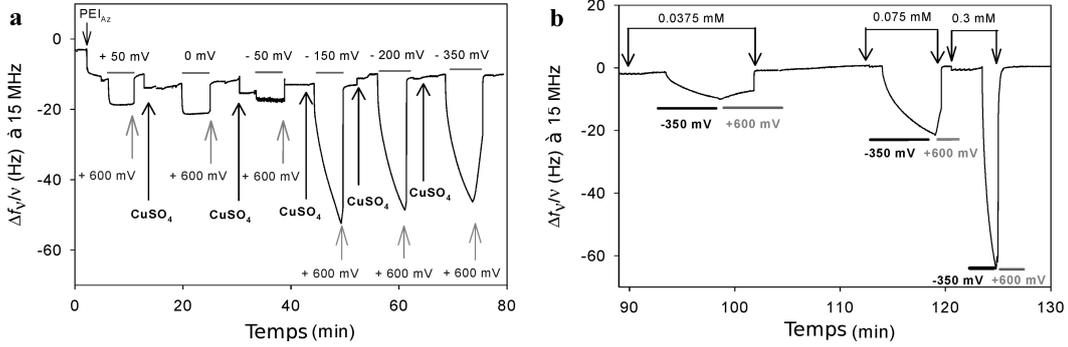


FIGURE 3.3 – (a) Evolution de la fréquence, mesurée à 15 MHz mesurée par QCM-D, d'un cristal recouvert d'une couche de PEI_{Az} soumis à une gamme de potentiels de -50 mV à -350 mV (référence Ag/AgCl) au contact d'une solution contenant 0,3 mM $CuSO_4$ à pH 3,5. Après chaque étape, un potentiel de +600 mV est appliqué. (b) Évolution de la fréquence, mesurée à 15 MHz, d'un cristal recouvert de PEI_{Az} soumis à l'application consécutive de potentiels de -350 mV et +600 mV en présence de solutions de concentrations croissantes en $CuSO_4$.

[Chegel 2002]. L'application d'un potentiel oxydant de +600 mV a pour conséquence la dissolution complète du dépôt métallique formé, et le retour à la ligne de base. Ce résultat fixe le choix des potentiels réducteurs (-350 mV) et oxydants (+600 mV) utilisés pendant ce travail.

La question du choix des bornes de potentiel à utiliser étant fixée, nous avons suivi le signal de la QCM pour différentes concentrations en ions Cu^{2+} lorsque la ddp réductrice E est appliquée. Le dépôt de masse occasionné par l'application de -350 mV pendant 5 minutes sur un cristal couvert de PEI_{Az} montre une augmentation de la quantité de métal Cu^0 formé avec la concentration en $CuSO_4$. Là encore, le potentiel oxydant (+600 mV) appliqué pendant 5 minutes induit la complète dissolution du dépôt. La concentration de 0,3 mM, qui correspond au plus fort dépôt mesuré (figure 3.3 b), a été choisie comme valeur standard.

Le tableau 3.1 présente les valeurs caractéristiques standards des paramètres du protocole de construction.

| Variable | pH | $[CuSO_4]$ | $[polymère]$ | t | E | $E_{oxydant}$ |
|----------|-----|------------|----------------------|-------|---------|---------------|
| Valeur | 3,5 | 0,3 mM | 0,5g.L ⁻¹ | 5 min | -350 mV | +600 mV |

TABLE 3.1 – Tableau récapitulatif des valeurs des paramètres standards du protocole de construction de multicouches de PAA obtenues par chimie click.

La figure 3.4 présente l'évolution de la fréquence de résonance du cristal au contact de 0,3 mM de $CuSO_4$, suivie par QCM-D à 15 MHz, lorsque le protocole électrochimique standard est appliqué. La ligne de base, symbolisée par la ligne pointillée en gris, est systématiquement rejointe après chaque étape de rinçage. Ainsi, le protocole choisi semble ne pas occasionner de dépôt de masse lorsqu'il est mis en oeuvre en l'absence de polymère.

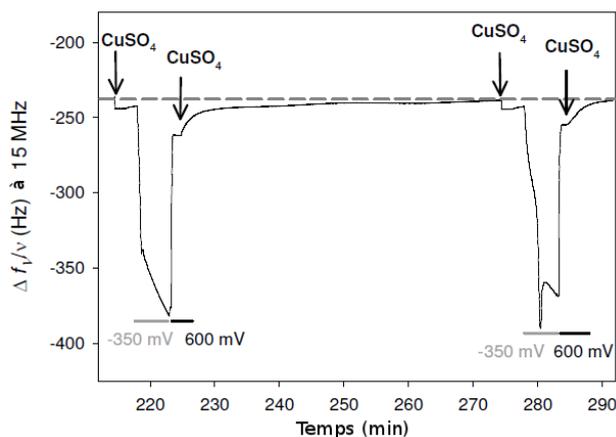


FIGURE 3.4 – Variations mesurées par QCM-D de la fréquence à 15 MHz d'un cristal, recouvert d'une couche de $PEIAz$, auquel le protocole standard de construction est appliqué.

3.3.2 Données de construction et traitement du signal

La figure 3.5 présente l'évolution du troisième harmonique de la fréquence de résonance du cristal de quartz suivie par QCM-D lors de la construction d'un film étape par étape par réaction click électrocontrôlée.

A chaque phase d'injection d'un polyélectrolyte, une légère diminution de la fréquence est mesurée (figure 3.5), signe d'une adsorption en surface. Lors de la première injection de PAA_{Alk} , un fort dépôt est observé, attribuable aux interactions électrostatiques avec la sous-couche de $PEIAz$. Le cycle de construction par réaction click électrochimique débute par l'application de -350 mV qui induit une brusque diminution du signal en accord avec l'hypothèse de formation de Cu^0 . Ensuite, la valeur de la fréquence augmente rapidement lors de l'application de +600 mV, indiquant la dissolution de Cu^0 . Cette étape est couplée avec une étape de rinçage.

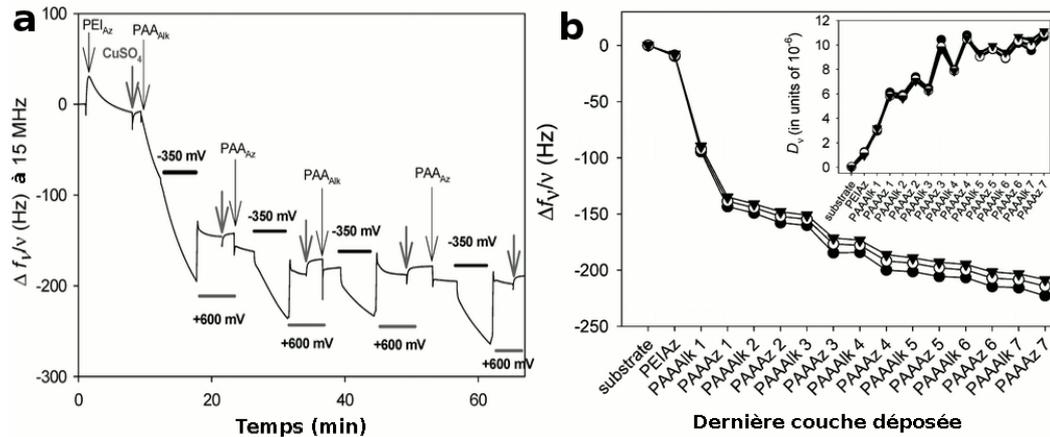


FIGURE 3.5 – (a) Evolution de la fréquence normalisée, mesurée à 15 MHz par QCM-D, au cours de la construction d'un film $PEI_{Az}-(PAA_{Az}/PAA_{Alk})_7$. (b) Evolution des valeurs de la fréquence relevées après chaque étape de rinçage durant la construction de $PEI_{Az}-(PAA_{Az}/PAA_{Alk})_7$. Insert : évolution des dissipations correspondantes du signal à 15 MHz.

L'incrément de masse obtenu par le couplage covalent d'une nouvelle couche de poly(acide acrylique) se mesure entre 2 étapes de rinçage. Il est ainsi possible de suivre l'évolution de la construction en fonction du nombre de couches déposées (figure 3.5) ce qui permet de distinguer deux phases d'assemblage.

Dans un premier temps, les trois premières injections de solutions de polyélectrolytes (PEI_{Az} , PAA_{Alk} et PAA_{Az}) se distinguent par de forts incréments de signaux tant au niveau des fréquences que des dissipations mesurées. Cette phase de la construction est essentiellement électrostatique, due à l'interaction des polyanions avec la sous-couche initiale polycationique. Par la suite, les variations de fréquence et de dissipation sont plus faibles et régulières : elles sont attribuées à l'incrément de matière obtenu par la réaction covalente click. Dans ce travail, les figures présenteront les évolutions de fréquences corrigées de cette contribution électrostatique.

La quasi-superposition des fréquences des différents harmoniques, ainsi que la faible dissipation mesurée (maximum de 10^{-5} unités) suggèrent que la multicouche adopte un comportement relativement rigide.

3.3.3 Expériences de contrôle

Bien que les expériences sans polymère suggèrent que le dépôt de masse mesuré pendant l'application du protocole n'est pas dû à la formation de cuivre métal, cela

n'exclut pas la formation de dépôts dont l'origine n'est pas le couplage par chimie click entre chaînes de poly(acides acryliques) modifiées. Des expériences de contrôle ont été effectuées en retirant tour à tour l'un des réactifs nécessaires au couplage. La figure 3.6 représente les évolutions de fréquence à 15 MHz suivie par QCM-D des différents systèmes. Au lieu d'une construction de 130 Hz en fréquence pour le système de construction standard, les systèmes en défaut d'un des réactifs ne présentent qu'une variation de 30 Hz environ. Ce faible dépôt, obtenu dès la troisième injection de polyanion, est relié à l'adsorption électrostatique des PAA modifiés sur PEI_{Az} . Ainsi, il semble que le dépôt mesuré lors d'une construction standard correspond à la formation d'un film polymère par réaction click entre PAA_{Az} et PAA_{Alk} .

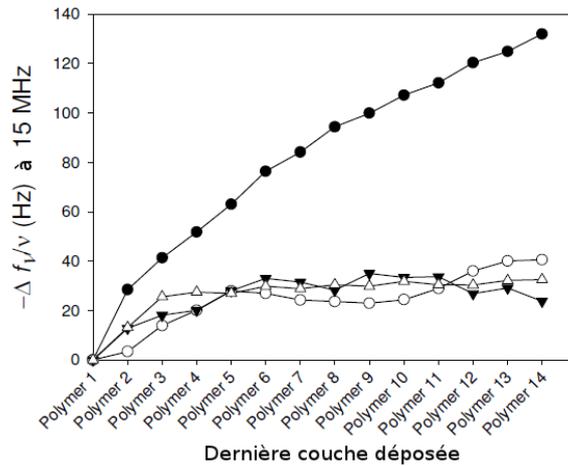


FIGURE 3.6 – Evolution de la fréquence normalisée, mesurée à 15 MHz par QCM-D, à chaque injection de polymère selon le protocole standard en utilisant les couples PAA_{Az} / PAA_{Alk} (●), PAA_{Alk} / PAA_{Alk} (▼) et PAA / PAA (△). Le couple PAA_{Az} / PAA_{Alk} a également été testé en appliquant la ddp de -350 mV lorsque les polyélectrolytes ne sont pas au contact de la surface (○). La représentation graphique est corrigée de l'adsorption électrostatique initiale de la première couche de polyanion sur PEI_{Az} .

La teneur en cuivre des films obtenus peut être évaluée par spectroscopie d'émission de photoélectrons X (XPS). Ce résultat est intéressant pour confirmer la nature organique du dépôt effectué. La figure 3.7 représente les spectres obtenus par spectroscopies XPS (a et b) et Auger (c) lors de l'analyse du film sur une profondeur d'environ 9 nm. Les taux de prédominance des éléments cuivre, carbone, oxygène, azote et or, détectés dans le film (figure 3.7 a) sont présentés dans le tableau 3.2.

| Élément (orbitale observée) | Cuivre (Cu2p) | Carbone (C1s) | Oxygène (O1s) | Azote (N1s) | Or (Au4f) |
|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|----------------|--------------|
| Taux (%) | 0,2 | 77,5 | 19,8 | 2,3 | 0,2 |

TABLE 3.2 – Tableau récapitulatif des taux de prédominance relatifs des différents éléments détectés dans les films multicouches obtenus par chimie click.

Un spectre XPS haute résolution du pic correspondant à Cu2p (figure 3.7 b) permet de discriminer $Cu2p_{1/2}$ à 951,6 eV de $Cu2p_{3/2}$ à 931,8 eV. Cette dernière valeur correspond au cuivre métallique à l'état d'oxydation Cu(I). De plus, l'absence de pic satellite entre 951,6 et 931,8 eV indique l'absence de cuivre à l'état d'oxydation Cu(II) dans le film.

La nature du dépôt contenant Cu(I) peut être déterminée en utilisant la spectroscopie Auger. Un pic Cu LMM localisé à 915,5 eV d'énergie cinétique (figure 3.7 c) indique la présence de Cu_2O (916,5 eV théoriques) et exclut celle de Cu(0) (918,4 eV) [Poulston 1996].

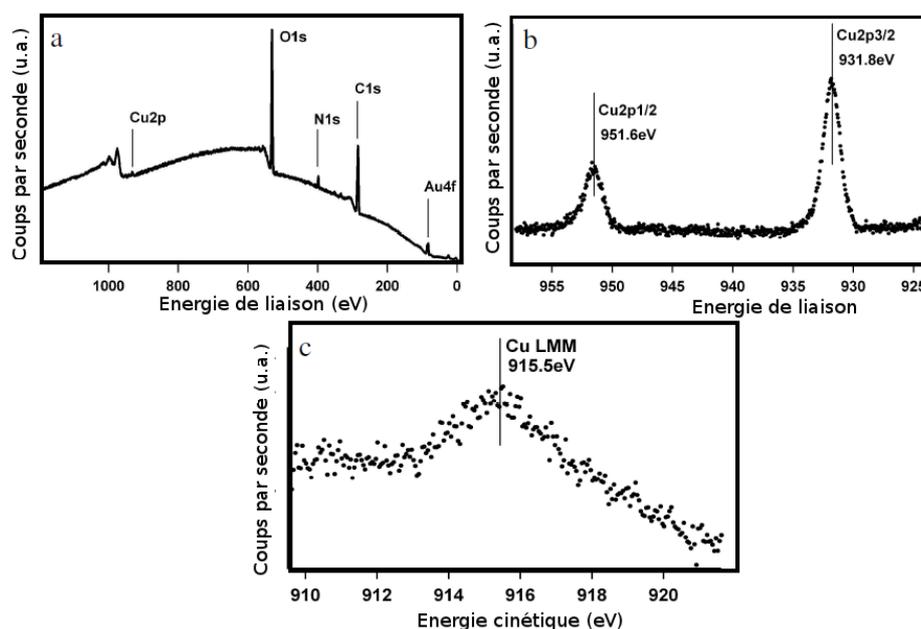


FIGURE 3.7 – Spectres XPS et Auger d'un film $PEI_{Az} - (PAA_{Az}/PAA_{AIk})_{14}$. (a) Spectre XPS obtenu pour une large gamme de scan. (b) Spectre XPS haute résolution de la zone correspondant à Cu2p. (c) Spectre Auger correspondant au pic Cu LMM.

3.3.4 Influence des paramètres de construction

Le système étudié est complexe puisqu'il fait intervenir deux réactions : la production du catalyseur Cu^+ par voie électrochimique, qui ensuite catalyse la réaction "click" de cycloaddition entre les polymères fonctionnalisés. A cet égard, chacun des paramètres expérimentaux (ddp appliquée E , concentration en $[CuSO_4]$, concentration en polymère, temps d'application du potentiel t) influence de manière directe ou indirecte l'efficacité de couplage click.

3.3.4.1 Incidence directe sur la production du catalyseur

L'efficacité de la réduction des ions Cu^{2+} en Cu^+ dépend de plusieurs facteurs : le pH, la concentration en ions précurseurs $[Cu^{2+}]$, et la valeur de la ddp appliquée E .

Les conditions d'existence des ions Cu^+ ont été discutées précédemment. La valeur du pH a été fixée à pH 3,5 afin de favoriser la formation d'ions Cu^+ tout en conservant une solubilité des chaînes de poly(acide acrylique) (pKa de 4,3) suffisante.

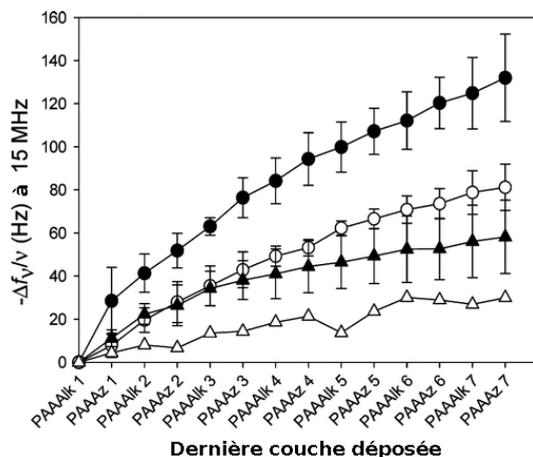


FIGURE 3.8 – Evolution de la fréquence normalisée, mesurée à 15 MHz pas QCM-D, en fonction des couches déposées et correspondant à la construction de $PEI_{Az} - (PAA_{Alk}/PAA_{Az})_7$ pour (●) 0,3, (○) 0,15, (▲) 0,075 et (△) 0,05 mM en $[CuSO_4]$ à pH 3,5. Les concentrations en polyélectrolytes sont fixées à 0,5 g/L. La représentation graphique est corrigée de l'adsorption électrostatique initiale de la première couche de PAA_{Alk} sur PEI_{Az} .

La concentration en sel $[CuSO_4]$ de la solution offre un moyen de moduler la quantité de catalyseur Cu^+ formée à l'électrode. La valeur standard de ce paramètre

a été fixée précédemment à 0,3 mM. La figure 3.8 présente l'évolution des courbes de construction de films $PEI_{Az} - (PAA_{Az}/PAA_{Alk})_7$ pour différentes valeurs de $[CuSO_4]$ de 0,3 mM à 0,05 mM. La force ionique de la solution a été maintenue à 1,2 mM en ajoutant des quantités adéquates de $NaNO_3$. Une gradation de la vitesse de construction du film est observable, les solutions les plus concentrées en $[CuSO_4]$ menant à des incréments plus importants à chaque étape de la construction. Ainsi, une augmentation de $[CuSO_4]$ semble favoriser la réaction click en permettant de générer davantage de catalyseur Cu^+ au voisinage direct de l'interface électrode|solution, mais aussi en permettant une meilleure diffusion du catalyseur plus loin de l'électrode.

Une autre possibilité de moduler directement la concentration en catalyseur Cu^+ à l'interface électrode|solution consiste à varier la valeur de la ddp réductrice E appliquée au système. Cette valeur a été précédemment fixée à -350 mV. Lorsque celle-ci est réduite à -200 , -150 , -70 et 0 mV, l'allure de la courbe de construction change drastiquement (figure 3.9).

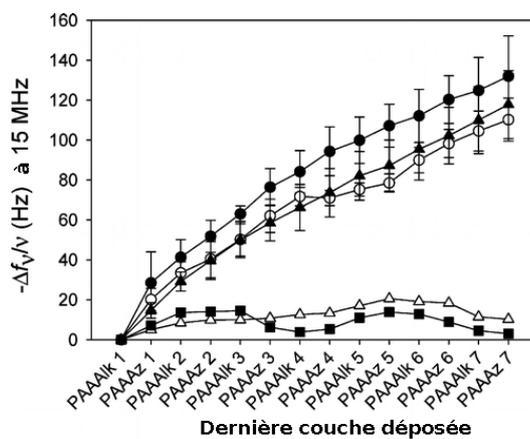


FIGURE 3.9 – Evolution des valeurs normalisées de l'inverse de la fréquence du troisième harmonique en fonction des couches déposées et correspondant à la construction de $PEI_{Az} - (PAA_{Alk}/PAA_{Az})_7$ pour des valeurs de potentiel réducteur E appliquées de (●) - 350, (○) - 200, (▲) - 150, (△) -70 et (■) 0 mV à pH 3,5. Les concentrations en polyélectrolytes et $[CuSO_4]$ sont fixées à 0,5 g/L et 0,3 mM. La représentation graphique est corrigée de l'adsorption électrostatique initiale de la première couche de PAA_{Alk} sur PEI_{Az} .

Lorsque la valeur de la ddp réductrice E appliquée à la surface du cristal de QCM est inférieure ou égale à -150 mV, les variations de fréquences mesurées suivent une progression équivalente pour atteindre une valeur normalisée d'environ

–140 Hz après constitution de la septième bicouche. En revanche, lorsque cette ddp est fixée à –70 mV ou 0 mV, aucune diminution régulière de la fréquence du troisième harmonique n’est mesurée. Il semble donc que la ddp réductrice appliquée E offre un contrôle de type “marche-arrêt” sur la construction du film. Lorsque le potentiel appliqué est suffisamment réducteur pour générer la production de Cu^+ , la construction du film a lieu de manière reproductible jusqu’à 7 bicouches, tandis qu’aucune croissance du film n’est constatée lorsque le potentiel appliqué ne permet pas la réduction de Cu^{2+} . Ce résultat corrobore les observations effectuées sur la figure 3.3 relatives à la ddp minimale applicable pour générer Cu^+ .

3.3.4.2 Incidence directe sur la réaction click

Certains paramètres peuvent avoir une influence directe sur la réaction de couplage entre groupes azides et alcynes. C’est le cas pour la concentration [*polymère*] en PAA_{Alk} et PAA_{Az} utilisée, ainsi que pour le temps t d’application de la ddp réductrice de - 350 mV.

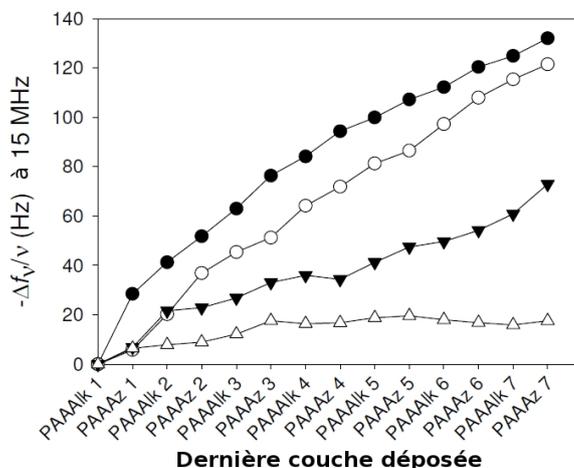


FIGURE 3.10 – Evolution de la fréquence normalisée, mesurée à 15 MHz par QCM-D, en fonction des couches déposées et correspondant à la construction de $PEI_{Az} - (PAA_{Alk}/PAA_{Az})_7$ pour des concentrations en PAA_{Alk} et PAA_{Az} fixées à (●) 100, (○) 90, (▲) 50, et (△) 10 % de la valeur standard. Les solutions contiennent 0,3 mM de $CuSO_4$ à pH 3,5. La représentation graphique est corrigée de l’adsorption électrostatique initiale de la première couche de PAA_{Alk} sur PEI_{Az} .

Afin de prévenir toute variation de la force ionique de la solution, lorsque la concentration en PAA_{Alk} et PAA_{Az} est diminuée, un ajout de PAA non fonctionnalisé est effectué dans la solution. Lorsque la concentration de PAA_{Alk} et de PAA_{Az} est

diminuée graduellement de sa valeur initiale de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ (100 %) à $0,05 \text{ g.L}^{-1}$ (10 %), les variations de fréquence normalisée diminuent de 140 Hz à 20 Hz après 7 bicouches déposées (figure 3.10). La quantité de réactif en solution influence donc directement la réaction de couplage click à la surface, et la densité des fonctions azides et alcynes à l'interface film|solution influence la quantité de chaînes couplées au film à chaque couche.

Le temps d'application t d'une ddp de -350 mV au substrat a également été testé comme un paramètre de contrôle de la réaction click. Celui-ci a été varié de sa valeur standard (5 min) à 2, 7 et 20 minutes. Ce paramètre correspond au temps durant lequel le catalyseur Cu^+ est généré, et donc le temps pendant lequel la réaction click catalysée est possible.

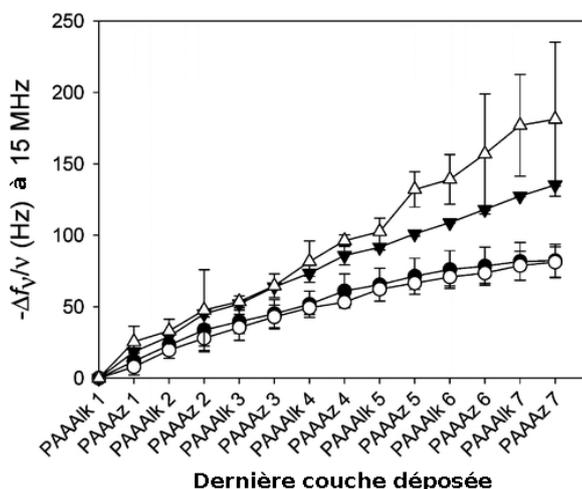


FIGURE 3.11 – Evolution de la fréquence normalisée, mesurée à 15 MHz par QCM-D, en fonction des couches déposées et correspondant à la construction de $PEI_{Az} - (PAA_{AIk}/PAA_{Az})_7$ pour des temps d'application de -350 mV fixés à (●) 2, (○) 5, (▼) 7 et (△) 20 minutes. Les solutions contiennent $0,3 \text{ mM}$ de CuSO_4 à pH 3,5. La représentation graphique est corrigée de l'adsorption électrostatique initiale de la première couche de PAA_{AIk} sur PEI_{Az} .

La figure 3.11 présente l'évolution des variations de fréquences mesurées par QCM-D lors de la construction de $PEI_{Az} - (PAA_{AIk}/PAA_{Az})_7$ pour différents temps d'application t de la ddp réductrice E . La masse du film déposé, proportionnelle à la variation de fréquence, est d'autant plus grande que le temps d'application du potentiel t est grand. Ce résultat est cohérent avec l'hypothèse d'une réaction click plus efficace avec l'augmentation du temps de disponibilité du catalyseur. De plus, lorsque ce temps d'application t est faible, la construction stagne lors du dépôt

des dernières couches. Cet effet est également obtenu pour de faibles concentrations de $CuSO_4$ (figure 3.8 et 3.12). Plus le temps d'application du potentiel réducteur est grand, plus le nombre de couches qu'il est possible de déposer est élevé (figure 3.12). Ces données amènent à questionner le rôle de la diffusion du catalyseur Cu^+ , depuis l'électrode vers l'interface film|solution, dans la construction du film.

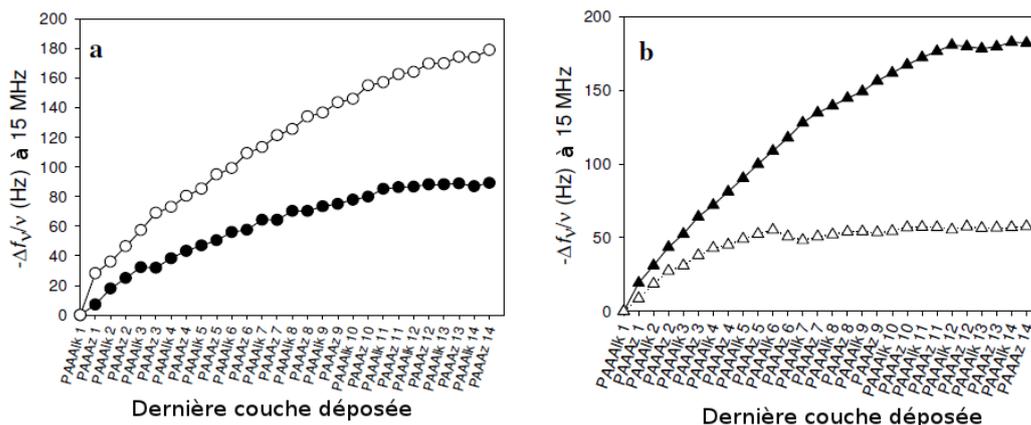


FIGURE 3.12 – Variations de la fréquence normalisée, mesurée à 15 MHz par QCM-D après chaque étape de rinçage. Évolution correspondant à la construction de $PEI_{Az} - (PAA_{AIk}/PAA_{Az})_{14}$ en variant (a) la concentration en $CuSO_4$ de 0,3 mM (○) à 0,075 mM (●) et (b) le temps d'application de -350 mV de 7 min (▲) à 2 min (Δ)

3.4 Mécanisme de croissance des films

La croissance du film est le résultat de deux processus diffusifs : les chaînes de PAA fonctionnalisées diffusent de la solution vers le film pour s'y ancrer, tandis que le catalyseur Cu^+ est produit à l'électrode et diffuse à travers le film vers l'interface film|solution. D'autre part, le temps caractéristique nécessaire à une chaîne de polymère pour établir des liaisons covalentes avec le film dépend de la cinétique de la réaction click. Une augmentation de la concentration en $[CuSO_4]$ (*i.e.* de $[Cu^+]$ produit) peut ainsi avoir des effets opposés sur la vitesse de construction :

- Dans le cas d'une diffusion des chaînes de PAA fonctionnalisées plus lente que la réaction click, un polymère arrivant à l'interface film|solution dispose d'un nombre important de points d'ancrage pour réagir avec la surface. Il s'ensuit une conformation plane des chaînes couplées et une diminution de l'incrément de masse à chaque couche.

- Dans le cas d'une diffusion rapide des chaînes de PAA fonctionnalisées, une augmentation de $[CuSO_4]$ permet de coupler un grand nombre de polymères entre eux avec peu de points d'ancrage. Une conformation en boucle est adoptée par les chaînes et l'incrément de matière apporté par chaque couche est important.

Les données expérimentales indiquent que c'est le deuxième phénomène qui domine la construction puisque l'incrément de masse augmente lorsque la concentration en $[CuSO_4]$ augmente. Cette interprétation est cohérente avec l'augmentation de la masse déposée lorsque la concentration en polymère (figure 3.10) ou le temps de réduction t (figure 3.4) augmentent.

Pour une concentration en $CuSO_4$ et un temps d'application t de la *ddp* réductrice donnés, il existe un nombre de couches maximal pouvant être déposé (figure et 3.12). Ce résultat suggère que la réaction click ne peut plus avoir lieu lorsqu'une épaisseur limite est atteinte. Cela peut provenir de deux phénomènes :

- Soit la réaction des fonctions alcynes et azides dans le film est totale, et les nouvelles chaînes de PAA fonctionnalisées ne peuvent plus être couplées au film faute de groupements réactifs.

- Soit le catalyseur Cu^+ , généré à l'électrode et nécessaire à la réaction, ne parvient plus jusqu'à l'interface film|solution.

Afin de discriminer ces deux hypothèses, un film de 14 bicouches a été construit en présence de 0,15 mM de $CuSO_4$ de manière à atteindre le plateau de construction. La concentration de $CuSO_4$ a ensuite été doublée pour continuer la construction (figure 3.13).

L'augmentation de $[CuSO_4]$ coïncide avec une reprise de la croissance du film, démontrant ainsi que des fonctions alcynes et/ou azides étaient encore présentes dans la multicouche. Afin de démontrer que l'absence de groupements réactifs dans le film induit un arrêt irréversible de la croissance, un oligomère EG_3Az (composé de 3 unités éthylène glycol) a été utilisé de manière à bloquer tout les sites alcynes de la multicouche. Après ce traitement, deux injections successives de PAA_{Az} ne donnent aucun dépôt. L'arrêt de la croissance du film semble donc dû à la diffu-

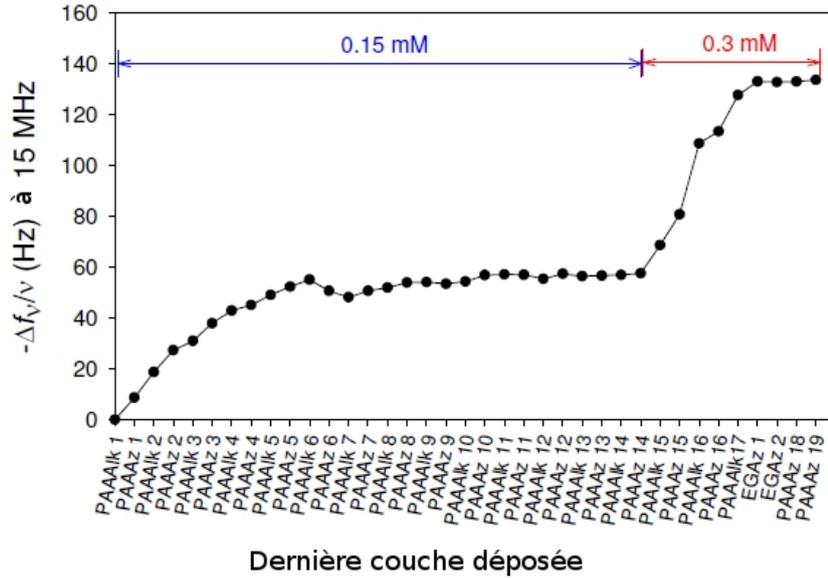


FIGURE 3.13 – Evolution de la fréquence normalisée, mesurée à 15 MHz par QCM-D, en fonction des couches déposées et correspondant à la construction de $PEI_{Az} - (PAA_{Aik}/PAA_{Az})_{17}$ en présence de 0,15 mM et 0,3 mM de $CuSO_4$. La 17^{me} bicouche est complétée par 2 injections de EG_3Az avec 0,3 mM $[CuSO_4]$ puis suivie de 2 injections de PAA_{Az} . La représentation graphique est corrigée de l'adsorption électrostatique initiale de la première couche de PAA_{Aik} sur PEI_{Az} .

sion limitée du catalyseur Cu^+ à travers la multicouche vers l'interface film|solution (schématisé sur la figure 3.14).

En s'appuyant sur ce mécanisme, il est possible d'évaluer le coefficient de diffusion D_{Cu} de Cu^+ dans le film. En effet, la croissance de la multicouche, pour un temps $t = 5$ min d'application de -350 mV, s'arrête lorsqu'une épaisseur $X \approx 30$ nm est atteinte. Un ordre de grandeur de $10^{-14} cm^2.s^{-1}$ peut être évalué pour D_{Cu} en utilisant $X^2 = 2D_{Cu}t$. Cette valeur, bien inférieure aux coefficients de diffusion des ions en solution ($10^{-6} cm^2.s^{-1}$), est comparable à celui du bleu de méthylène dans des multicouches de polysulfonate de styrène (PSS)/ poly(allylamine) (PAH) [Klitzing 1996]. De même la diffusion de sondes interagissant fortement avec une multicouche de PSS/poly(chlorure de vinylbenzyl *via* des interactions de type $\pi - \pi$ et électrostatiques permet de mesurer des coefficients de l'ordre de 10^{-17} à $10^{-18} cm^2.s^{-1}$ [Nicol 2003]. Dans notre cas, une interaction entre Cu^+ et les groupements acides carboxyliques présents dans le film n'est pas à exclure, et pourrait expliquer ce faible coefficient de diffusion.

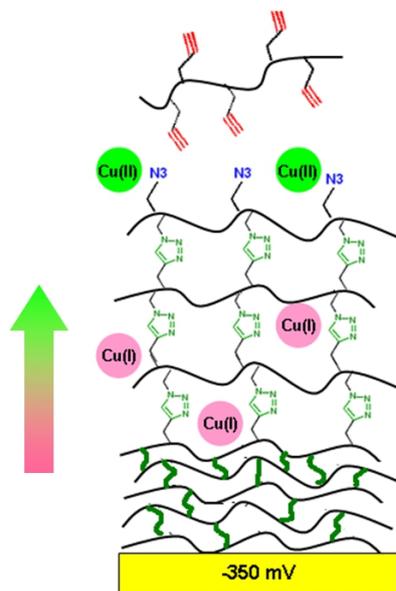


FIGURE 3.14 – Représentation schématique du processus de diffusion du catalyseur Cu^+ généré à l'électrode vers l'interface film|solution où a lieu la réaction click.

3.5 Réponse des films à une variation de pH

Les revêtements polymères obtenus sont constitués de poly(acide acrylique). Ce polyanion porte des fonctions acides carboxyliques pouvant perdre ou gagner un proton H^+ en milieu aqueux : il a un pKa de 4,3 [Kurkuri 2004, Kajiwara 1992, Lee 1999].

En changeant le pH de la solution au contact du film de sa valeur initiale (3,5) à 9, il est possible d'induire une déprotonation des fonctions carboxyliques, et ainsi provoquer l'apparition de nouvelles charges négatives dans le film. La réponse du revêtement, suivie par QCM-D, est présentée sur la figure 3.15.

lorsque le pH passe de 3,5 à 9, l'augmentation de la fréquence, proportionnelle à la masse du film (figure 3.15 a), est due à l'entrée de contre ions et d'eau dans la multicouche lorsque les groupes acides carboxyliques sont ionisés : il s'agit d'un gonflement du film. Lorsque le pH est fixé à 3,5, la fréquence revient à sa valeur d'origine. Il semble donc que la multicouche puisse gonfler/dégonfler de manière réversible sans aucune perte de matière lorsque le pH extérieur est changé. La dissi-

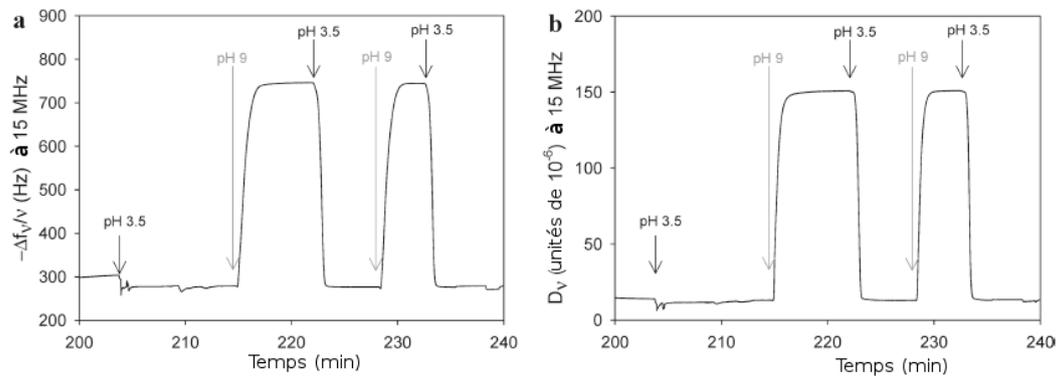


FIGURE 3.15 – Evolution des valeurs normalisées, mesurées par QCM-D à 15 MHz, (a) de l’opposée de la fréquence et (b) dissipation d’un film $PEI_{Az} - (PAA_{Alk}/PAA_{Az})_7$ lorsque la valeur du pH de la solution est changée de 3,5 à 9.

pation mesurée suit la même évolution que la fréquence lors de changements de pH ce qui indique une très forte hydratation du film lorsque les charges négatives apparaissent à pH 9. L’épaisseur du film a été calculée à partir des valeurs mesurées de fréquences et dissipations grâce au modèle de Voigt-Voinova [Voinova 1999]. Ainsi, des épaisseurs de 65 nm à pH 3,5 et 220 nm à pH 9 ont été déterminées.

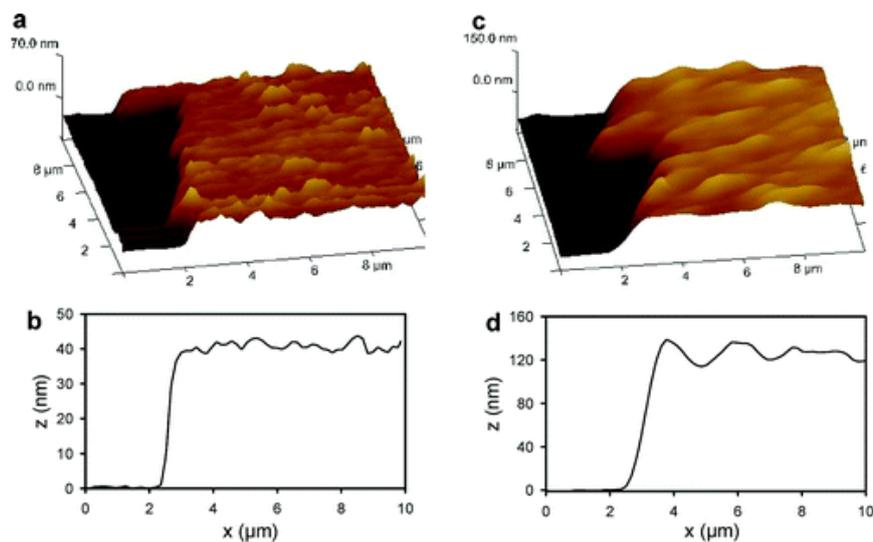


FIGURE 3.16 – Images 3D AFM de hauteur de dimension $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ de films $PEI_{Az} - (PAA_{Alk}/PAA_{Az})_7$ obtenues en mode contact. Rayures et profils des films à pH 3,5 (a,b) et 9 (c,d).

Ce comportement de gonflement/dégonflement a été confirmé par microscopie à force atomique (AFM) en milieu liquide (figure 3.16). Les topographies AFM révèlent un film homogène couvrant la totalité de la surface et ayant une rugosité (RMS) de 6 et 12 nm à pH 3,5 et 9. Les images du film après rayure permettent de mesurer son épaisseur. Des valeurs de 40 et 140 nm ont été mesurées à pH 3,5 et 9. Celles-ci sont en accord avec les épaisseurs calculées à partir des données de la QCM.

Expérimentalement, un gonflement du film jusqu'à pH 12 est observé (figure 3.17) ce qui suggère que certaines fonctions acides ne sont toujours pas déprotonées à pH 11. Le pK_a du poly(acide acrylique) étant de 4,3, le gonflement maximum du film (pouvant correspondre à la déprotonation de toutes les fonctions acides carboxyliques) devrait être effectif à pH 5,3 environ. Néanmoins, l'environnement chimique des fonctions acides peut modifier la valeur de ce pK_a selon un mécanisme de coopération. En effet, la déprotonation des fonctions acides carboxyliques devient de plus en plus difficile au fur et à mesure qu'elles sont entourées de groupes carboxylates. Parallèlement, la probabilité de recapture par un groupe voisin d'un proton nouvellement libéré augmente.

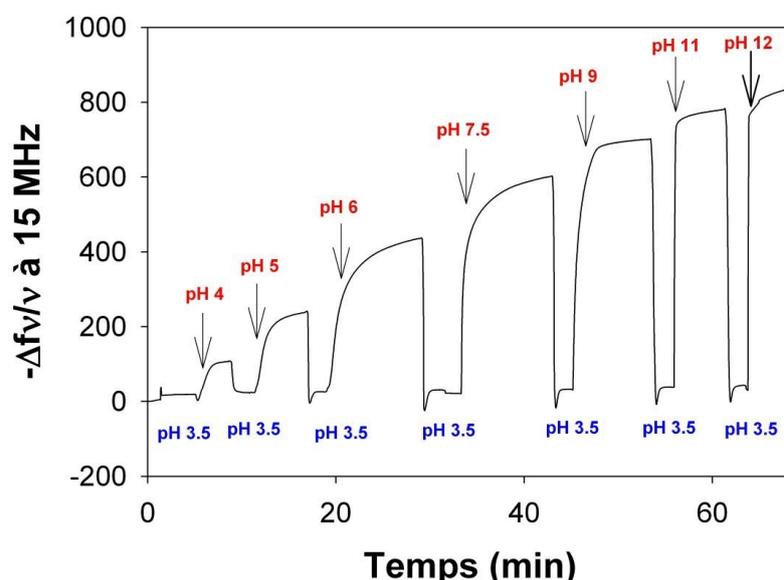


FIGURE 3.17 – Evolution de la fréquence normalisée, mesurée à 15 MHz par QCM-D, lorsque la valeur du pH de la solution au contact d'un film $PEI_{Az} - (PAA_{Alk}/PAA_{Az})_7$ est changée de 3,5 à 4, 5, 6, 7,5, 9, 11 et 12.

3.6 Conclusion

L'apport principal de ce travail consiste en la possibilité de construire des multicouches de polymères réticulés par liaisons covalentes sans utiliser d'ascorbate de sodium pour générer Cu^+ . Il n'est ainsi plus nécessaire de préparer fraîchement les solutions. Ceci est réalisé en catalysant par voie électrochimique une réaction click entre des chaînes de PAA modifiées. Le contrôle électrochimique du couplage permet de moduler la vitesse de croissance du film *via* un nombre restreint de paramètres tels que la *ddp* appliquée E , son temps d'application t , ou la concentration en $CuSO_4$ de la solution. Un modèle, basé sur la diffusion du catalyseur Cu^+ depuis l'électrode jusqu'à l'interface film|solution, a été proposé afin d'expliquer les caractéristiques de la construction. En outre, les films obtenus répondent à des stimuli de pH par des cycles de gonflements/dégonflements totalement réversibles.

L'interaction permettant la cohésion des multicouches repose sur les liaisons triazoles formées entre les chaînes polymères lors de la réaction click. Le champ de molécules utilisables *via* cette approche se trouve considérablement élargi par rapport à l'approche électrostatique. Ainsi, il est possible, comme dans ce travail, de construire des films composées d'un seul type de polyélectrolytes (polyanion dans ce cas).

Auto-construction de films de polyélectrolytes : l'approche morphogénique

Sommaire

| | | |
|------------|--|------------|
| 4.1 | Contexte de l'étude | 115 |
| 4.2 | Démonstration du concept d'auto-construction de films | 117 |
| 4.2.1 | Expériences de contrôle | 119 |
| 4.2.2 | Influence des paramètres de construction | 124 |
| 4.2.3 | Traitements post-construction | 129 |
| 4.3 | Généralisation à d'autres molécules et polymères | 133 |
| 4.3.1 | Systèmes polymères/polymères | 133 |
| 4.3.2 | Systèmes polymères/espaceurs | 134 |
| 4.3.3 | Systèmes polymères/espaceurs bispyrènes | 142 |
| 4.4 | Généralisation à d'autres types de réactions | 150 |
| 4.5 | Conclusion | 153 |

4.1 Contexte de l'étude

L'un des principaux inconvénients des assemblages couche-par-couche est le temps nécessaire à leur construction. Dans le cas où la stratification du film n'est pas recherchée, l'assemblage contrôlé de films en une seule étape serait une avancée notable. L'auto-assemblage de molécules complémentaires par simple mélange est observée principalement en solution [Whitesides 2002]. Ce comportement, dû à l'in-

teraction rapide entre les différentes molécules lors du mélange, ne permet pas de confiner l'auto-assemblage à la surface.

Une première réponse à ce défi a longtemps reposé sur l'auto-assemblage de monocouches de molécules amphiphiles [Kunitake 1992, Fendler 1996]. Plus récemment, la découverte des monocouches auto-assemblées (SAMs) à base de thiols a ouvert la voie vers une fonctionnalisation simple et homogène de certains substrats [Ulman 1996] notamment les surfaces d'or. Cependant, ces stratégies ne permettent pas la construction en une seule étape de films dépassant l'épaisseur d'une monocouche.

Dans la nature, les processus de biominéralisation [Hunter 1993] et de croissance des tissus biologiques [Millar 2002] sont contrôlés par des gradients de molécules qui induisent une réponse cellulaire spécifique. Ainsi, pendant le développement des ailes de drosophyles, un type de cellule sécrète spécifiquement une protéine décapentaplegique (DPP) au niveau d'une bande sur le compartiment antéropostérieur des mouches qui active à deux distances différentes les gènes "optomotor-blind" et "spalt" [Nellen 1996].

Ces molécules se nomment morphogènes [Potter 2007, Turing 1952]. Sous une forme simplifiée, l'approche morphogénique peut permettre de confiner des réactions près d'une surface, et induire ainsi l'auto-construction de films, en une seule étape, avec tout les constituants présents en solution. Dans ce cas, l'idéal est d'utiliser une réaction chimique catalysée. En contrôlant la quantité de catalyseur au voisinage de la surface, il est possible de contrôler spatialement la réaction chimique, le catalyseur jouant le rôle de morphogène. Deux stratégies sont envisageables afin d'établir un gradient morphogénique par électrochimie au voisinage d'une électrode :

- Le catalyseur-morphogène, déjà présent en solution, peut être attiré à l'électrode par polarisation de celle-ci. Cette approche "capacitive" se révèle prometteuse pour l'activation de biomolécules mais nécessite que la réaction soit inactive en présence d'une faible quantité de catalyseur. Le groupe de Melosh est ainsi parvenu à contrôler la polymérisation de filaments d'actines sur une électrode en appliquant un potentiel carré entre 2,5 V et -2,5 V à une solution d'actine globulaire contenant 0,2 mM de $MgCl_2$ [Wong 2008, Wong 2007]. Ce travail est abordé plus en détail dans le chapitre 1.4.2.2.

- Le catalyseur-morphogène, absent en solution, peut être directement généré à l'interface électrode|solution par réaction électrochimique depuis un précurseur possédant un degré d'oxydation différent. Dans le cas d'un ion métallique, ce précurseur peut être déposé sur l'électrode sous forme métallique ou bien être présent en solution (ions solubles). La réaction catalysée doit être rapide afin d'être confinée. L'utilisation d'un morphogène instable est également un moyen d'empêcher la réaction de se produire en solution. Cette approche est schématisée sur la figure 4.1.

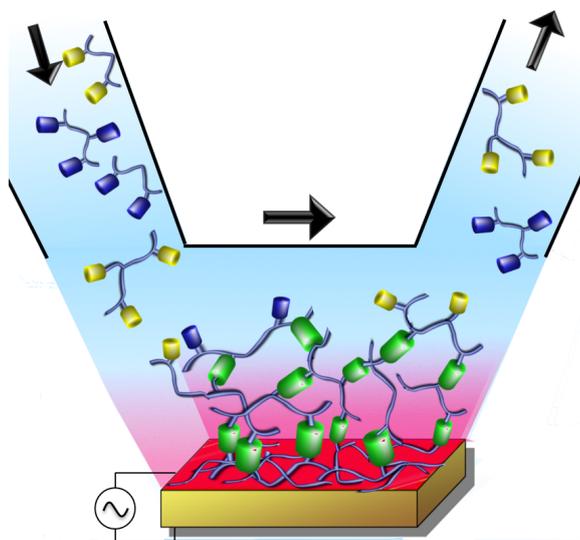


FIGURE 4.1 – Concept de formation d'un film polymère en générant par électrochimie un gradient morphogénique (en rouge) pour coupler localement des polymères fonctionnels. Les polymères portent des groupements complémentaires (en bleu et rouge) pouvant réagir entre eux pour former une liaison (verte) en présence du morphogène.

4.2 Démonstration du concept d'auto-construction de films

Afin de développer le concept d'auto-construction de films par électrochimie, nous avons choisi d'utiliser la réaction click de Sharpless-Huisgen. Cette réaction entre les groupements azides et alcynes est rapide en présence du catalyseur Cu^+ . Les ions Cu^+ sont instables en solution aqueuse et peuvent être générés par voie électrochimique à partir des ions Cu^{2+} . La réaction click électrocontrôlée est par conséquent bien adaptée à l'approche morphogénique puisqu'elle permet la produc-

tion localisée par électrochimie du morphogène Cu^+ qui ne peut diffuser trop loin de l'interface du fait de son instabilité.

L'approche morphogénique a été appliquée à la formation de films composés de poly(acides acryliques) portant des groupements azides (PAA_{Az}) et alcynes (PAA_{Alk}). Afin d'ancrer le film sur la surface, une couche préalable de PEI, chargé positivement, a été déposée sur le substrat. Il en résulte dans un premier temps une adsorption électrostatique des chaînes de PAA fonctionnalisées. Les polyanions sont présents simultanément en solution à une concentration de 0,5 g/L, en présence de 0,6 mM de $CuSO_4$ à pH 3,5. La production du morphogène à la surface est assurée par voie électrochimique en appliquant une voltammétrie cyclique (VC) entre -350 mV et +600 mV (référence Ag/AgCl) au substrat (électrode de travail) à la vitesse de 50 mV/s (figure 4.2).

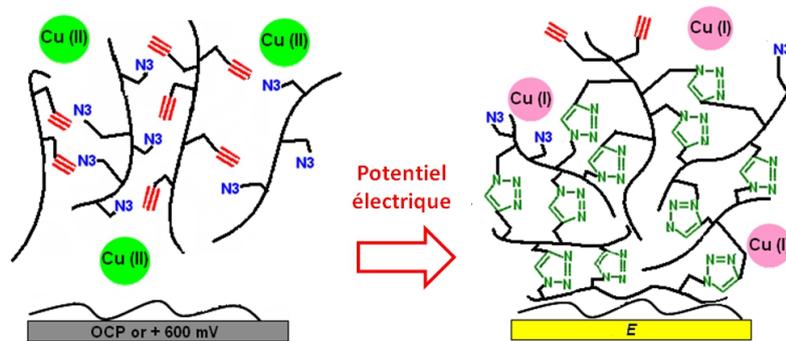


FIGURE 4.2 – Couplage de PAA fonctionnalisés par des groupements alcynes et azides par réaction click en présence du catalyseur Cu^+ produit à partir de Cu^{2+} à la surface par électrochimie.

La figure 4.3 a présente le signal de QCM-D obtenu lors de l'application de la VC à un cristal d'or au contact d'un flux d'une solution mélange de PAA_{Az}/PAA_{Alk} ou d'une solution de PAA non fonctionnalisés. L'incrément de fréquence mesuré pendant les 5 premières minutes, correspondant à un dépôt de masse, est attribué à l'adsorption électrostatique des chaînes polyanioniques sur la surface recouverte de PEI.

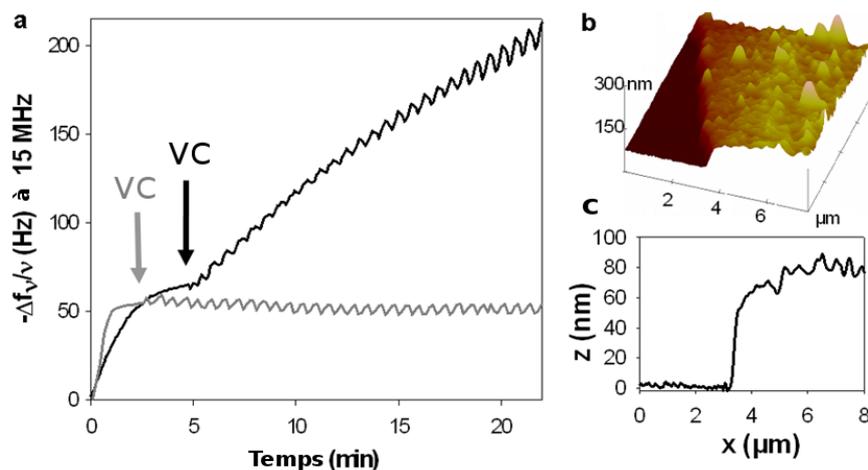


FIGURE 4.3 – (a) Evolution de la fréquence normalisée, mesurée par QCM-D à 15 MHz en fonction du temps, d'un cristal préalablement recouvert de PEI au contact d'une solution contenant 0,6 mM de $CuSO_4$ et un mélange de 0,5 g/L de PAA_{Az} et PAA_{AIk} (ligne noire) ou PAA non fonctionnalisé (ligne grise). Une VC est appliquée entre -350 mV et +600 mV à 50 mV/s (référence Ag/AgCl). (b) Images 3D de hauteur obtenues par AFM ($8 \mu m \times 8 \mu m$) en mode contact de la rayure d'un revêtement PEI-(PAA_{Az}/PAA_{AIk}) obtenu après 120 min de VC. (c) Coupe de profil correspondante.

Lorsque la VC est appliquée, une augmentation continue de la masse du cristal est mesurée uniquement lorsque la solution contient des polymères clickables. Les oscillations relevées sur le signal de QCM-D correspondent à la formation et à la dissolution périodique de Cu^0 pendant l'application du cycle électrochimique (figure 4.3 a). Il semble donc que la génération de Cu^+ à l'électrode par VC peut permettre de catalyser la réaction click entre polymères modifiés pendant plusieurs dizaines de minutes et induire la formation continue d'un film. Les films obtenus après 120 minutes de VC ont été imagés par AFM (figure 4.3 a et b). Les revêtements recouvrent entièrement la surface et ont une épaisseur qui avoisine 83 nm à pH 3,5 avec une rugosité de 6 nm environ.

4.2.1 Expériences de contrôle

4.2.1.1 Occurrence de la réaction click

Afin d'éliminer l'hypothèse d'un dépôt de masse dû à une autre réaction, des expériences de contrôle ont été effectuées en retirant l'un des réactifs nécessaires au couplage par chimie click. La figure 4.4 présente le signal de QCM-D correspondant

à l'application de la VC à un cristal au contact de la solution "standard" de construction PAA_{Az}/PAA_{Alk} en présence de Cu^{2+} (ligne noire) et d'une solution en défaut d'un des réactifs (lignes grises et pointillées).

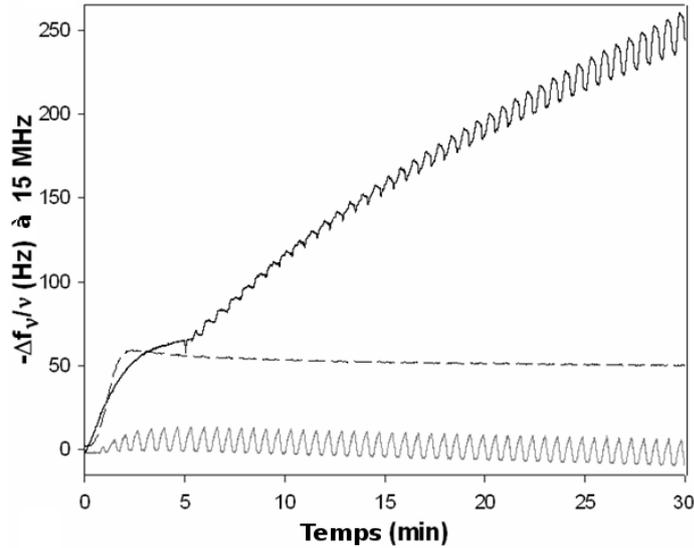


FIGURE 4.4 – Evolution de la fréquence normalisée, mesurée par QCM-D à 15 MHz, d'un cristal préalablement recouvert de PEI en fonction du temps d'application d'une VC entre -350 mV et +600 mV au contact d'une solution de PAA_{Az} et PAA_{Alk} en présence de 0,6 mM de $CuSO_4$ (ligne noire), sans $CuSO_4$ (ligne pointillée) ou sans polymère et avec $CuSO_4$ (ligne grise).

Aucun dépôt n'est mesuré lorsque seule une solution de cuivre est en contact avec l'électrode. Ce résultat permet d'éliminer l'hypothèse d'un dépôt de Cu^0 sur le cristal. Lorsque la solution contient le mélange PAA_{Az}/PAA_{Alk} , l'assemblage du film a lieu uniquement en présence de $CuSO_4$, le dépôt se limitant à une couche d'adsorption électrostatique en son absence. La construction du film paraît possible seulement si les deux conditions permettant la réaction click sont respectées : la solution doit contenir des réactifs clickables, et le catalyseur morphogène Cu^+ doit pouvoir être généré. Il semble par conséquent que le dépôt mesuré lors des expériences correspond à la formation d'un film polymère réticulé par chimie click et assemblé en continu à partir d'une solution contenant tout ses éléments constitutifs.

La spectroscopie XPS a permis de mettre en évidence la présence de groupements triazoles au sein du film (figure 4.5 a). En effet, les orbitales 1s de l'atome d'azote central du groupement triazole ont un pic caractéristique autour de 401,9 eV, tandis que les atomes d'azote périphériques (mais aussi des atomes d'azotes issus de liaisons amides) sont détectés à 400,1 eV [Ciampi 2008, Rohde 2006, Wang 2009]. En comparaison, les groupements azides sont caractérisés par un pic à 405 eV (atome d'azote central très électrodéficient), et un pic à 401 eV (atomes périphériques) [Tang 2008].

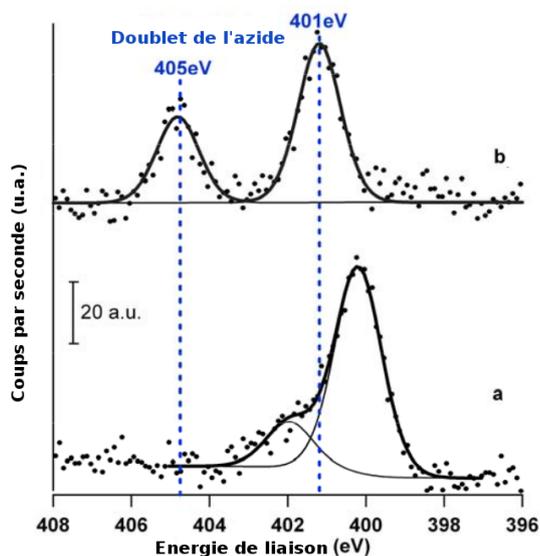


FIGURE 4.5 – Spectres haute résolution de N1s obtenus dans le cas d'un film de PAA_{Az}/PAA_{Alk} (a), et d'un substrat de silicium fonctionnalisé par des groupements azides (b).

De manière surprenante, le pic caractéristique des groupements azides à 405 eV n'est pas détecté dans le film alors qu'il apparaît dans le cas d'une monocouche auto-assemblée de molécules thiol-azides (figure 4.5 b). Ce résultat suggère que les groupements azides ont totalement réagi au sein du film sur la profondeur d'analyse de l'échantillon par XPS (environ 9 nm) ou que la limite de détection est atteinte. Dans le cas du spectre de la figure 4.5 a, les aires des deux pics caractéristiques des groupements triazoles (atomes d'azote périphériques à 400,1 et centraux à 401,9 eV) devraient être dans une proportion 2 :1 si seuls des groupes triazoles sont présents à la surface. Cependant, la technique de greffage des PAA est basée sur la formation de deux liaisons amides par fonction alcyne, et d'une liaison amide par fonction azide.

Si la totalité des groupements azides a réagi, il doit y avoir trois liaisons amides pour un groupement triazole dans le film. Le pic caractéristique de l'azote de la liaison amide étant situé également à 400,1 eV, le rapport théorique entre les pics à 400,1 et 401,9 eV devient alors 5 :1 (83 :17). Le rapport expérimental des aires donne une valeur de 82 :17, en cohérence avec l'hypothèse d'une totale réaction des groupements azides dans le film. Cependant, comme il suffit de prolonger le temps d'application de la VC pour poursuivre la croissance du film, il est probable que des groupements azides et alcynes n'ayant pas réagi subsistent dans le revêtement.

4.2.1.2 Caractère morphogénique du Cu^+

Le caractère morphogénique d'un catalyseur peut être défini comme sa faculté à induire une réaction chimique localisée pouvant reproduire la géométrie de son lieu de production. Dans le cas de la réaction click contrôlée par voie électrochimique, les ions Cu^+ sont confinés au voisinage de la surface de l'électrode. Expérimentalement, la formation d'un film est observée. Au contraire, lorsqu'un sel de tetrakisacetonitrile Cu^+ triflate est mis en solution en présence des polymères cliquables, un faible dépôt correspondant uniquement à une adsorption électrostatique est observé (figure 4.6). Le caractère morphogénique des ions Cu^+ générés par électrochimie semble donc confirmé.

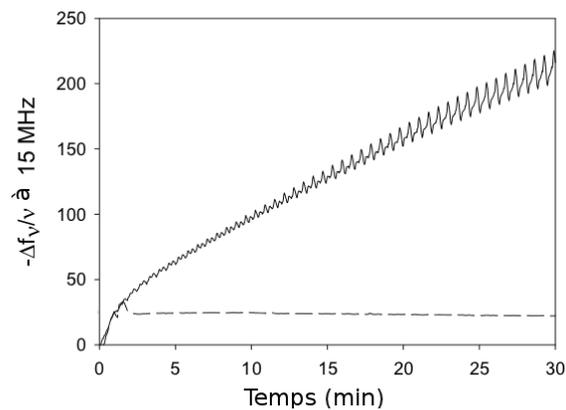


FIGURE 4.6 – Evolution de la fréquence normalisée, mesurée par QCM-D à 15 MHz en fonction du temps d'application de VC, d'un cristal recouvert de PEI au contact d'une solution de PAA_{Az}/PAA_{Alk} en présence d'un sel de tetrakisacetonitrile Cu^+ triflate concentré à 1mM sans VC (ligne pointillée), ou de 0,6 mM $CuSO_4$ avec VC (ligne pleine).

4.2.1.3 Accessibilité de l'électrode

La construction du film PAA_{Az}/PAA_{Alk} s'effectue sous flux de solution de manière à renouveler en permanence les réactifs polymères et le Cu^{2+} au voisinage de la surface. Cependant, lorsque le film se forme, la surface est peu à peu recouverte par une épaisseur croissante de polymère. La diffusion des ions Cu^{2+} de la solution vers l'électrode pourrait être bloquée. Une observation des aires des pics de réduction et d'oxydation à différents moments de la construction (figure 4.7) donne une indication sur l'accessibilité de l'électrode aux ions Cu^{2+} .

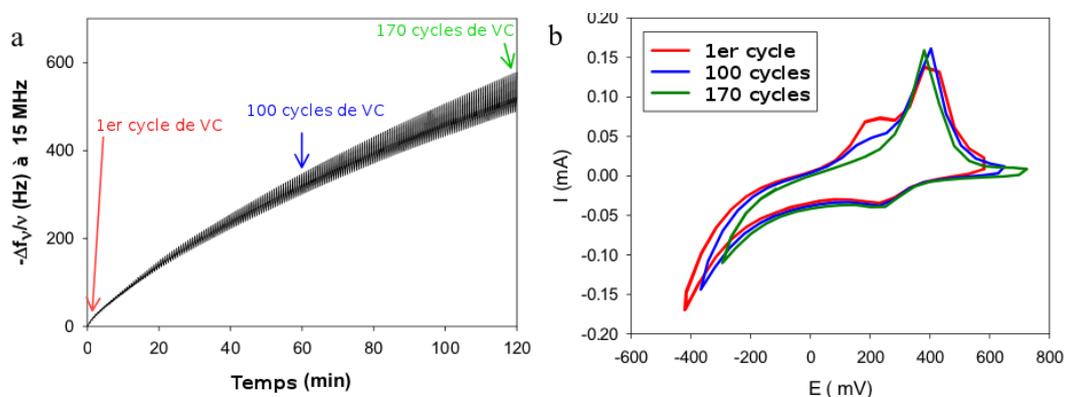


FIGURE 4.7 – (a) Evolution de la fréquence normalisée, mesurée par QCM-D à 15 MHz en fonction du temps, d'un cristal recouvert de PEI au contact d'une solution de 0,5 g/L de PAA_{Az}/PAA_{Alk} en présence de 0,6 mM de $CuSO_4$. La VC a été appliquée entre -350 mV et +600 mV à une vitesse de balayage de 50 mV/s (référence Ag/AgCl). (b) Voltamogrammes typiques obtenus lors des cycles numéro 1, 100, et 170 pendant la construction du film PEI- (PAA_{Az}/PAA_{Alk}) .

L'aire du pic de réduction ne varie pas lorsque les cycles numéro 1, 100 et 170 sont effectués, celle du pic d'oxydation diminuant légèrement (figure 4.7 b). Il semble ainsi que la quantité d'ions Cu^{2+} réduits à chaque cycle ne varie pas, suggérant que la diffusion au voisinage de l'électrode n'est pas entravée. Il est également possible qu'un réservoir d'ions Cu^{2+} confinés dans le film, par interaction avec les fonctions acides carboxyliques de PAA, permette de palier à la faible diffusion dans le film des ions issus de la solution. Cependant, l'amplitude des cycles de dépôt/dissolution augmente au fil du temps selon les données de QCM-D (figure 4.7 a). Ce résultat peut être interprété comme la formation et la dissolution d'une quantité croissante de Cu^0 dans le film, accréditant l'idée d'un piégeage des ions Cu^{2+} par les fonctions acides carboxyliques des PAA au voisinage de la surface. Cependant, les données

électrochimiques, qui montrent une stabilité de l'aire des pics d'oxydation et de réduction, semblent contredire ce mécanisme (figure 4.7 b). La question reste ouverte. Dans tous les cas, la production locale de Cu^+ reste efficace même après 170 cycles puisque la QCM-D détecte une croissance du film. Cette croissance semble néanmoins s'amortir au cours du temps, ce qui peut être dû à la diffusion limitée de Cu^+ vers l'interface film/solution.

4.2.2 Influence des paramètres de construction

L'approche morphogénique de construction des films est, par définition, sensible aux paramètres expérimentaux affectant la production et la disponibilité du morphogène. La concentration en Cu^+ peut être contrôlée en modifiant soit le protocole électrochimique de réduction, soit la concentration en précurseur Cu^{2+} issue de $CuSO_4$.

4.2.2.1 Contrôle de la concentration en précurseur du morphogène

Dans un premier temps, la concentration en morphogène de la solution au contact de l'électrode a été variée. La figure 4.8 représente l'évolution de l'épaisseur du film (calculée grâce au modèle de Voigt-Voinova [Voinova 1999]) en fonction du temps d'application de la VC pour des concentrations en $CuSO_4$ variant de 0,6 mM à 0,075 mM. Lorsque la concentration en précurseur Cu^{2+} augmente, l'épaisseur des films augmente, passant de 15 à 80 nm environ après 120 minutes d'auto-construction. Ainsi, il semble que la quantité de morphogène Cu^+ générée à l'électrode soit modulable grâce au contrôle de la concentration en $CuSO_4$. Il est néanmoins probable que la diminution de l'épaisseur du film avec la concentration en $CuSO_4$ soit davantage due à la diffusion plus limitée vers la solution des ions Cu^+ générés plutôt qu'à la diminution de la concentration locale en Cu^+ . En effet, le même phénomène a été mis en évidence dans le chapitre précédent lors de la construction de films étape par étape (paragraphe 3.4).

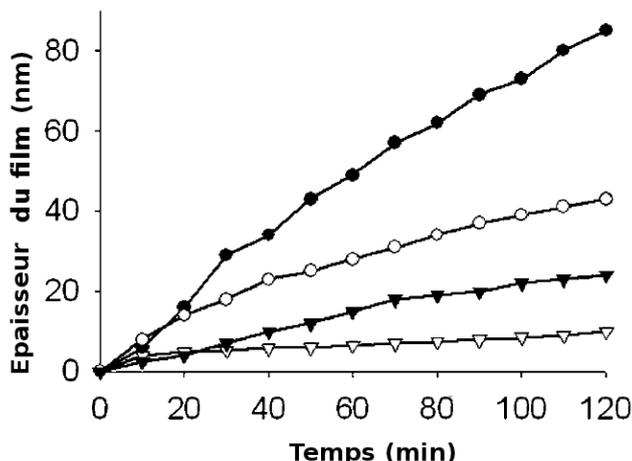


FIGURE 4.8 – Evolution de l'épaisseur calculée du film de PAA_{Az}/PAA_{Alk} construit à pH 3,5 sur un cristal recouvert de PEI en fonction du temps d'application de VC en présence de 0,6 (●), 0,45 (○), 0,3 (▼), et 0,075mM (▽) de $CuSO_4$. La VC a été appliqué de -350 mV à +600 mV (vitesse de balayage de 50 mV/s, référence Ag/AgCl). Les épaisseurs sont corrigées de la contribution de l'adsorption électrostatique des polyanions sur la couche de PEI et calculées à partir des données de QCM-D grâce au modèle de Voigt-Voinova [Voinova 1999].

4.2.2.2 Modification du protocole électrochimique

Le protocole électrochimique de production du morphogène est également un paramètre clé de la croissance des films. Dans le chapitre précédent, il a été observé que le Cu^+ semble se former principalement pendant l'étape de réduction du Cu^{2+} par application d'une ddp inférieure à -70 mV au substrat (paragraphe 3.3.1). Ainsi, en modulant la valeur de la borne inférieure de la VC, il est possible de varier à la fois la force thermodynamique de la réaction de réduction (fixée par la valeur de la ddp appliquée) et le temps de déroulement de celle-ci (fixée par le temps durant lequel une ddp inférieure à -70 mV est appliquée). Par exemple, lorsque que la VC est appliquée de -350 mV à +600 mV, la réduction du Cu^{2+} est plus favorable thermodynamiquement et a lieu plus longtemps que lorsque la VC débute à -150 mV.

La figure 4.9 représente l'évolution de l'épaisseur des revêtements PEI-(PAA_{Az}/PAA_{Alk}) pour différentes fenêtres de balayage de voltammétrie cyclique avec des bornes inférieures variant de -350 mV à -150 mV. Plus ce paramètre est négatif, plus la croissance du film est rapide. La réaction click semble ainsi directement liée à la quantité de morphogène produite à l'électrode, mais aussi au temps de présence de

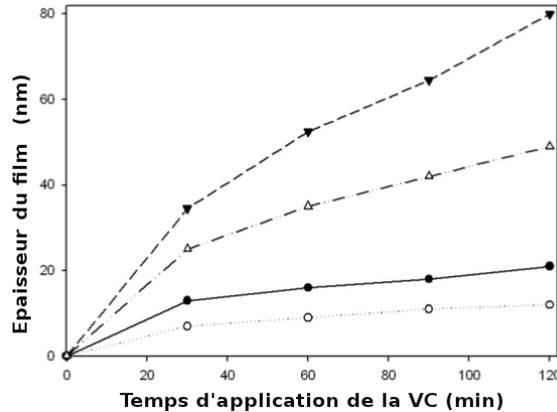


FIGURE 4.9 – Evolution de l'épaisseur des films PEI-(PAA_{Az}/PAA_{Alk}) construits à pH 3,5 sur un cristal recouvert de PEI en fonction du temps d'application de VC en présence de 0,6 mM de $CuSO_4$ pour des bornes inférieures de la VC de -350 (▼), -300 (▽), -250 (●), et -150 mV (○) (référence Ag/AgCl). La borne supérieure de la VC reste fixée à +600 mV et la vitesse de balayage à 50 mV/s. Les épaisseurs sont corrigées de la contribution de l'adsorption électrostatique des polyanions sur la couche de PEI et calculées grâce au modèle de Voigt-Voinova [Voinova 1999].

ce morphogène. Il est possible que la cinétique de couplage soit améliorée, et que le gradient de Cu^+ soit établi sur une distance plus grande lorsque la borne inférieure de la VC est de plus en plus négative.

Augmenter la borne inférieure de la VC diminue la proportion de temps pendant laquelle la ddp appliquée est réductrice pour l'élément cuivre. Il s'ensuit une diminution de l'épaisseur des films auto-construits. Varier la vitesse de balayage doit, en revanche, fractionner les temps d'oxydation et de réduction sans modifier le rapport temps de réduction/temps d'oxydation. Ce fractionnement est susceptible d'affecter la croissance des films en modifiant le temps de diffusion de Cu^+ . La figure 4.10 représente l'épaisseur calculée et corrigée de l'adsorption électrostatique initiale, de films de PAA_{Az}/PAA_{Alk} après 2h d'assemblage par VC en fonction de la vitesse de balayage de la VC appliquée. La croissance des films semble indépendante de la vitesse de balayage de la VC d'après les données de QCM-D. Ce résultat pourrait être expliqué par une épaisseur des revêtements suffisamment faible pour que la diminution du temps de diffusion de Cu^+ n'affecte pas la réaction click.

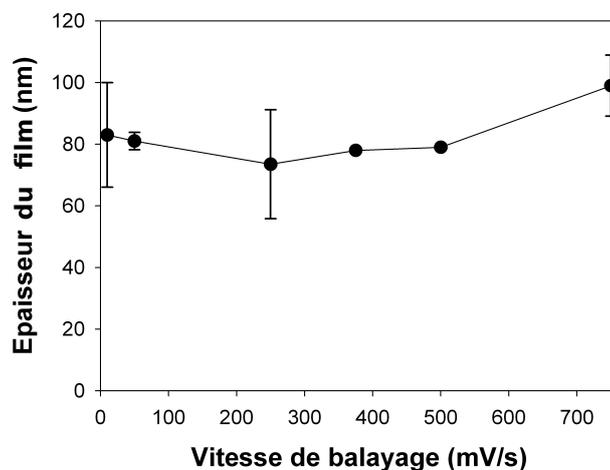


FIGURE 4.10 – Evolution de l'épaisseur des films $PEI-(PAA_{Az}/PAA_{Alk})$, calculée à partir des données de QCM-D par le modèle de Voigt-Voinova [Voinova 1999], en fonction de la vitesse de balayage de la VC, après 120 minutes de VC à partir d'une solution de 0,5 g/L de polymères contenant 0,6 mM de $CuSO_4$ à pH 3,5. La VC a été fixée entre -350 mV et +600 mV avec une vitesse de balayage variant de 10 mV/s à 750 mV/s.

4.2.2.3 Génération “passive” du morphogène

Une autre modification du protocole électrochimique de production du morphogène Cu^+ consiste à exploiter la réaction de médiamutation de l'élément cuivre en présence simultanée de Cu^0 et Cu^{2+} . Dans ce but, du cuivre métallique a été déposé au préalable sur la surface par application au substrat de -350 mV pendant 30 minutes en présence de 0.6 mM de $CuSO_4$. L'épaisseur de métal, calculée à partir des données de QCM-D, était d'environ 40 nm. La mise en contact du dépôt de cuivre avec une solution de Cu^{2+} (ou sans cuivre) entraîne la dissolution d'une partie de ce réservoir métallique pour former du Cu^+ selon la réaction :



Ce processus se poursuit jusqu'à ce que l'équilibre thermodynamique du système soit restauré. Cette stratégie de génération du morphogène est qualifiée de “passive”. Contrairement à l'approche de production “active” par VC, elle ne permet pas de générer en continu du Cu^+ et s'appuie sur une réserve limitée de réactif. En revanche, les surfaces traitées avec du Cu^0 peuvent potentiellement mener à la catalyse confinée de la réaction click sans stimulus extérieur.

La figure 4.11 représente l'évolution en fonction du temps de la fréquence normalisée à 15 MHz, suivie par QCM-D, lorsque une solution de PAA_{Az}/PAA_{Alk} (trait plein) ou PAA seul (pointillés) contenant 0,6 mM de Cu^{2+} a été mise au contact du Cu^0 . Un dépôt de masse de 280 Hz environ a été mesuré avec le mélange PAA_{Az}/PAA_{Alk} alors qu'aucun dépôt n'est observé dans le cas de PAA seul. Le dépôt obtenu lors du contact de la solution de polymères cliquables est attribué à la formation d'un film par chimie click catalysée par la formation de Cu^+ obtenu par médiamutation de Cu^{2+} et Cu^0 . Il faut souligner que la QCM-D ne permet pas d'évaluer le dépôt de film PAA_{Az}/PAA_{Alk} avec exactitude puisqu'il y a dissolution du métal Cu^0 en parallèle avec la formation du film. Au bout de 30 minutes, il n'y a plus de dépôt observé. Ce comportement peut être attribué à la mise en équilibre thermodynamique du système dans un état où très peu de Cu^+ est encore généré ou à un épuisement des réactifs polymères puisque l'auto-construction du film n'a pas lieu sous flux.

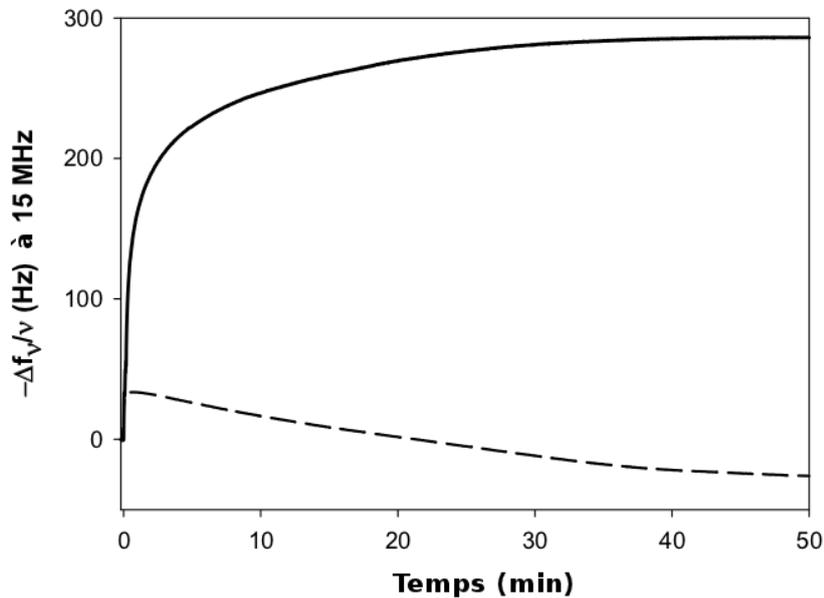


FIGURE 4.11 – Evolution de la fréquence normalisée, mesurée par QCM-D à 15 MHz en fonction du temps, d'un cristal recouvert de PEI et d'une couche de Cu^0 au contact d'une solution de $CuSO_4$ 0,6 mM contenant 0,5 g/L de PAA_{Az}/PAA_{Alk} (trait plein) ou de PAA (ligne pointillée) à pH 3,5.

4.2.3 Traitements post-construction

4.2.3.1 Suppression du cuivre piégé dans le film

La présence au sein des films de traces de cuivre aux degrés d'oxydation 0, I ou II est un obstacle majeur à toutes perspectives d'applications biologiques de l'approche morphogénique d'auto-construction par chimie click. Des traitements post-assemblages ont donc été effectués avec pour objectif la suppression totale de l'élément cuivre du film. Les films ont ainsi été soumis à un rinçage sous flux (0,1 mL/min) avec une solution de NaNO_3 2,4 mM à pH 3,5 (même force ionique que la solution de 0,6 mM de CuSO_4). Ce traitement a pour objectif d'éliminer tous les ions Cu^{2+} libres dans la solution sans changer de force ionique, préservant ainsi le film d'un gonflement/dégonflement éventuel. Cependant, l'application d'une voltamétrie cyclique en présence de cette solution a mis en évidence la présence d'ions Cu^{2+} piégés au sein du revêtement. Ensuite, une solution de 0,02 M d'éthylène diamine tétraacétate de sodium (EDTA) a été injectée pendant 30 minutes sous un flux de 0,1 mL/min afin de complexer les ions cuivre présents dans le film. La figure 4.12 présente l'évolution des signaux de QCM-D pendant le processus de traitement, et les voltamogrammes typiques, acquis à une vitesse de balayage de 10 mV/s, obtenus avant et après traitement à l'EDTA.

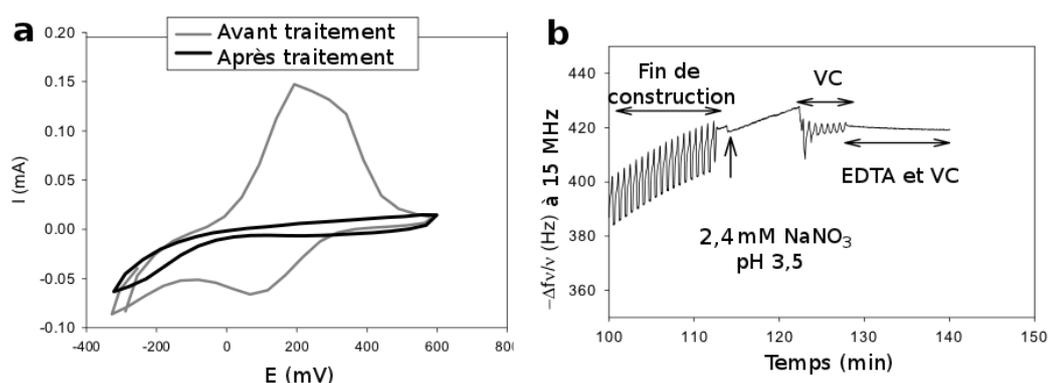


FIGURE 4.12 – (a) Voltamogrammes typiques en présence de NaNO_3 2,4 mM à pH 3,5 pour une vitesse de balayage de 10mV/s de films $\text{PAA}_{Az}/\text{PAA}_{Alk}$ traités (noir) et non-traités (gris) par 0,02 M d'EDTA. (b) Evolution de la fréquence normalisée, mesurée par QCM-D à 15 MHz en fonction du temps, au cours d'un traitement à l'EDTA d'un film $\text{PAA}_{Az}/\text{PAA}_{Alk}$.

Les films non traités présentent des pics d'oxydation (à 200 mV) et de réduction (à 100 mV) de l'élément cuivre en VC qui disparaissent après traitement. Il semble

donc que toute trace de cuivre au voisinage direct de l'électrode ait été supprimée. Ce résultat est confirmé par les signaux de QCM-D, caractérisés par des oscillations de dépôt/dissolution de masse lorsque la VC est conduite sur un film non traité, qui disparaissent après traitement à l'EDTA.

Ces éléments permettent de conclure à l'absence de traces de cuivre à la base du film mais n'écartent pas la possibilité d'ions piégés plus loin de l'électrode. Une analyse de surface est par conséquent nécessaire. Celle-ci peut être menée par XPS afin de connaître la composition du revêtement sur les 10 premiers nanomètres à la surface. La figure 4.13 présente les spectres XPS hautes résolutions d'un film non-traité (a) et traité (b). La disparition complète du pic localisé à 937 eV, correspondant à l'orbitale $Cu2p_{3/2}$, semble indiquer une élimination de toute trace de cuivre (à l'état 0, I ou II) de la partie supérieure du film.

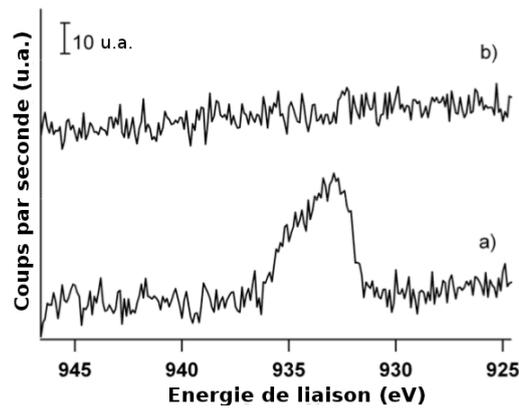


FIGURE 4.13 – Spectres XPS hautes résolutions de l'orbitale $Cu2p_{3/2}$ à 937 eV de films $PEI - (PAA_{Az}/PAA_{Alk})$ auto-construits non-traités (a) et traités par 0,02 M EDTA (b).

4.2.3.2 Réponse des films à un changement de pH

Les revêtements polymères obtenus par l'approche morphogénique sont constitués de poly(acide acrylique). Ce polyanion présente des fonctions acides carboxyliques avec un pKa de 4,3 [Kurkuri 2004, Kajiwara 1992, Lee 1999]. Le pH de la solution au contact du film a été changé de sa valeur initiale (pH 3,5) à pH 9 afin de suivre la réponse du film. La figure 4.14 présente l'évolution des signaux de fréquence (a) et de dissipation (b) suivis à 15 MHz par QCM-D lors des changements de pH.

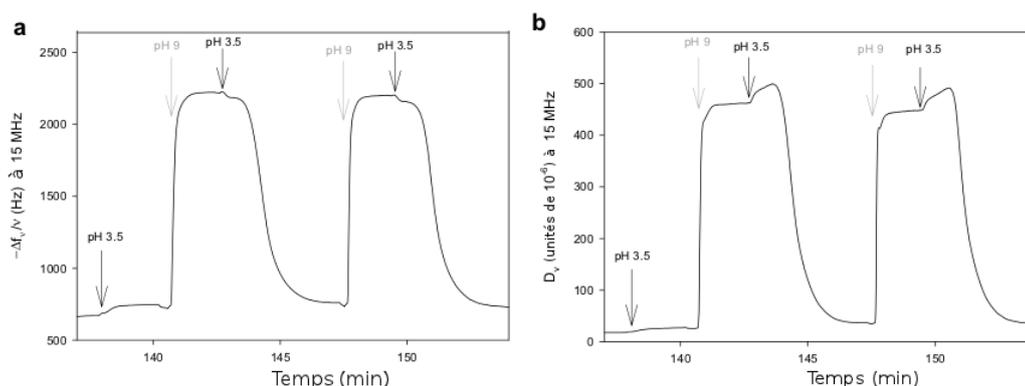


FIGURE 4.14 – Evolution de la fréquence normalisée (a) et de la dissipation (b), mesurées par QCM-D à 15 MHz en fonction du temps, d'un film $PEI - (PAA_{Az}/PAA_{Alk})$ au cours de changements de pH de 3,5 à 9. Les films sont obtenus à partir d'une solution de 0,5 g/L de PAA_{Az}/PAA_{Alk} contenant 0,6 mM de $CuSO_4$ à pH 3,5 et sous un flux de 0,1 mL/min après 120 minutes de VC entre -350 mV et +600 mV à 50 mV/s (référence Ag/AgCl).

La variation de fréquence normalisée passe de 700 Hz à environ 2200 Hz lorsque le pH de la solution augmente de pH 3,5 à 9 puis revient autour de 700 Hz à pH 3,5. Ceci est interprété comme un gonflement réversible du film dû à l'ionisation des fonctions acides carboxyliques du PAA entraînant une répulsion électrostatique entre les chaînes polymères et une entrée d'eau et d'ions dans les films. A cet égard, le signal de dissipation mesuré par QCM-D est aussi caractéristique avec une variation de 20×10^{-6} à 450×10^{-6} unités, signe d'une grande hydratation du revêtement.

La topographie et l'épaisseur des films ont été mesurés par AFM en mode contact et en milieu liquide (figure 4.15) à pH 3,5 (a,c) et 9 (b,d). L'épaisseur a été évaluée par rayure du film, permettant de donner une valeur moyenne sur au moins trois mesures de profil. L'épaisseur moyenne est ainsi de 83 nm à pH 3,5 et de 355 nm à pH 9. La rugosité moyenne des films a été évaluée à partir d'images de topographie du film non-rayé de $20 \mu m$ de côté. La rugosité avoisine 7 nm à pH 3,5 et augmente jusqu'à 9 nm à pH 9. Les films $PEI - (PAA_{Az}/PAA_{Alk})$ peuvent ainsi subir un gonflement de l'ordre de 430 % en épaisseur, en maintenant une rugosité de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

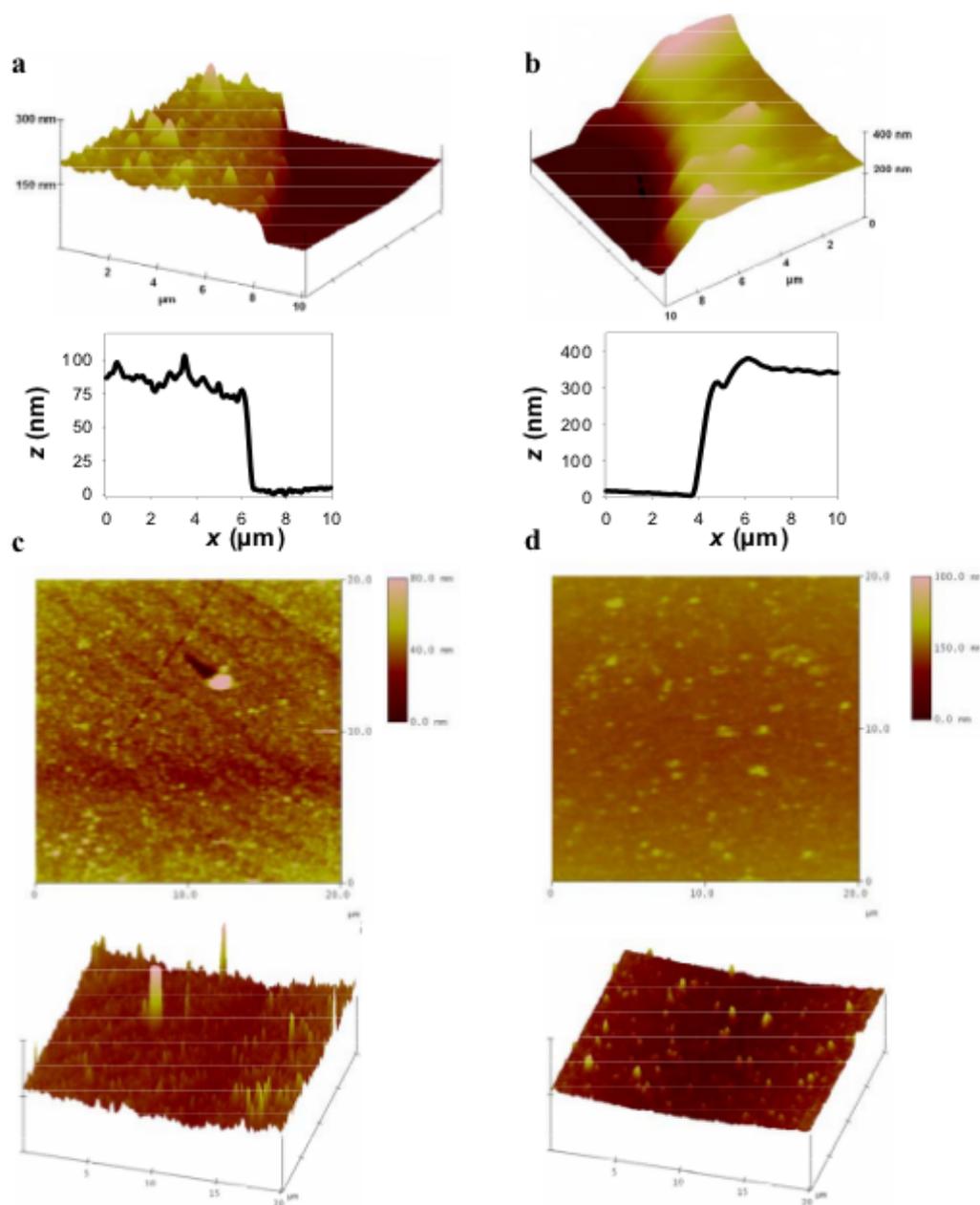


FIGURE 4.15 – Images AFM de hauteur typiques, obtenues en milieu liquide et en mode contact, de films $PEI - (PAA_{Az}/PAA_{Alk})$ auto-construits après 120 minutes de VC. Images 3D de films rayés ($10 \mu m \times 10 \mu m$) et leurs profils respectifs à pH 3,5 (a) et 9 (b). Images 2D ($20 \mu m \times 20 \mu m$) et vues 3D correspondantes de la topographie des films observée à pH 3,5 avec une échelle de 80 nm en z (c), et à pH 9 avec une échelle de 300 nm (d).

4.3 Généralisation à d'autres molécules et polymères

L'ensemble des films étudiés dans ce chapitre ont été assemblés à partir de PAA modifiés portant des groupements alcynes (PAA_{Alk}) ou azides (PAA_{Az}) avec un taux de greffage de 5 %. Il est intéressant d'étendre ce mode d'assemblage "tout-en-un" à d'autres systèmes impliquant des polymères ou molécules cliquables multifonctionnelles.

4.3.1 Systèmes polymères/polymères

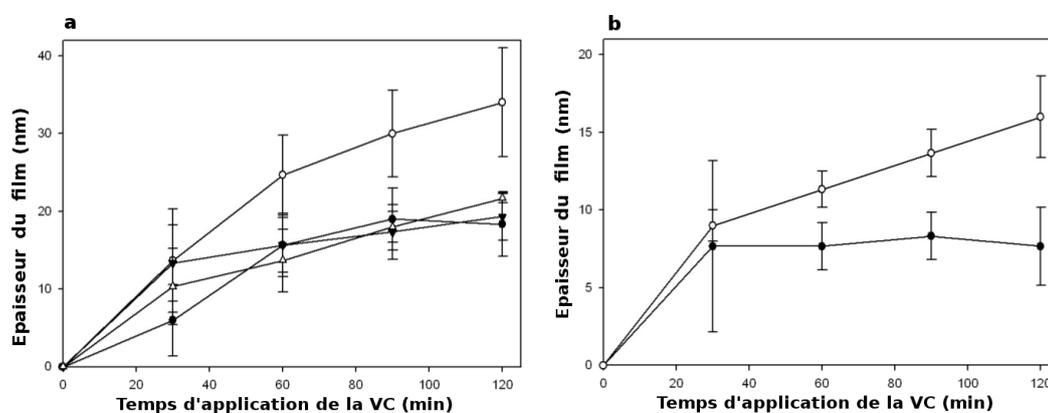


FIGURE 4.16 – Évolution de l'épaisseur de films contenant (a) des polymères neutres PHPMA cliquables pour : $PAA(Eg_3)_{Az}/PHPMA_{Alk}$ (○), $PHPMA_{Az}/PAA(Eg_3)_{Alk}$ (▼), $PHPMA_{Az}/PHPMA_{Alk}$ (●), $PAA(Eg_3)_{Az}/PAA(Eg_3)_{Alk}$ (△). et (b) des polymères polycationiques : PAH_{Az}/PAH_{Alk} (○) et PAH_{Alk} seul (●). Les solutions de polymères ont été préparées à la concentration de 0,5 g/L, à pH 3,5 et en présence de 0,6 mM de $CuSO_4$. Les réactifs ont été injectés sous flux (0,1 mL/min). Le cristal a été recouvert d'une sous-couche de PEI pour les systèmes ne contenant pas de polycations. La VC a été appliquée entre -350 mV et +600 mV à une vitesse de balayage de 50 mV/s (référence Ag/AgCl). L'épaisseur, calculée selon le modèle de Voigt-Voinova [Voinova 1999] à partir des données de QCM-D, est corrigée de la contribution de l'adsorption électrostatique initiale.

Une généralisation de l'approche morphogénique d'auto-construction de films polymères par chimie click a été effectuée en utilisant des polymères neutres à base de poly(N-hydroxypropylméthacrylamide) (PHPMA) et polycationiques à base de poly(hydrochlorure d'allylamine) (PAH) portant des groupements alcynes et azides. La figure 4.16 présente l'évolution de l'épaisseur des films calculée à partir des données de QCM-D au cours de l'application de la VC pour des systèmes impliquant des polymères fonctionnels neutres PHPMA, de polycations fonctionnels PAH et un mélange de PHPMA et PAA modifiés.

Lorsque le mélange de polymère comporte seulement des polymères neutres à base de PHPMA, un film de 15 à 20 nm est obtenu (figure 4.16 a). Pour le système PAH_{Az}/PAH_{Alk} (figure 4.16 b), une auto-construction d'environ 15 nm est aussi constatée tandis que l'injection sous flux de PAH_{Alk} seul ne mène qu'à un dépôt de 7 nm.

Si le système implique le $PAA(Eg_3)_{Az}$ et le $PHPMA_{Alk}$, l'auto-construction du film est plus efficace. Une épaisseur de 30 nm environ est obtenue après 120 minutes de VC. Cette différence de comportement est attribuée à la contribution électrostatique favorable à la réaction click lorsque les fonctions alcynes de $PHPMA_{Alk}$ sont activés pour former un complexe chargé positivement [Jierry 2010], et sont attirées par les charges négatives de $PAA(Eg_3)_{Az}$. Les épaisseurs calculées sur la figure 4.16 a ne peuvent être comparées à celles des systèmes PAA_{Az}/PAA_{Alk} précédents. En effet, alors que les PHPMA ont des chaînes latérales éthylène glycols Eg_3 porteuses de groupements alcynes et azides, les PAA utilisés sont $PAA(Eg_{13})_{Az}$ et $PAA(Eg_3)_{Alk}$. Afin de disposer d'un élément de comparaison, un film $PAA(Eg_3)_{Az}/PAA(Eg_3)_{Alk}$ a été auto-construit. Avec une épaisseur de 20 nm environ après 120 minutes de VC, il présente une croissance comparable aux systèmes impliquant un polymère neutre même si les masses molaires des polymères PAA (250 000 g/mol) et PHPMA (60 000 g/mol) sont différentes.

4.3.2 Systèmes polymères/espaceurs

Des films contenant un seul type de polymères fonctionnalisés, par exemple par des groupements azides, peuvent être assemblés par association avec des oligomères homobifonctionnels portant deux groupements alcynes. En effet, notre groupe est parvenu à construire par chimie click catalysée par Cu^+ (obtenu par action de l'ascorbate de sodium sur Cu^{2+}) des films multicouches dont le seul polymère constitutif est PAA_{Az} ou PAA_{Alk} en associant ceux-ci avec des chaînes poly(éthylène glycols) (Eg) portant des groupements azides ou alcynes aux extrémités (appelées espaceurs) [El Haitami 2010]. Cette stratégie a été appliquée à l'assemblage tout-en-un de films par guidage morphogénique (figure 4.17).

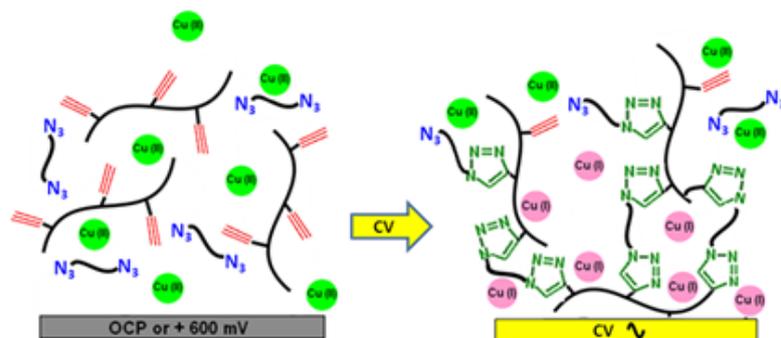


FIGURE 4.17 – Représentation schématique du principe de construction d'un film composé d'espaces portant des groupements azides et de polymères portant des groupements alcynes par chimie click avec l'approche morphogénique en utilisant Cu^+ comme morphogène.

Trois différentes longueurs d'espaces (figure 4.18 a) de 2 à 50 unités éthylènes glycols ont été utilisées pour assembler des films par l'approche morphogénique. La solution de réactifs est composée de 2 mM d'espaceur (noté $Az(Eg_n)_{Az}$ avec $n=2, 13$ et 50), 1g/L de PAA_{Alk} , 0,6 mM de $CuSO_4$ ajustée à pH 4. Les revêtements obtenus après 60 minutes d'assemblage par VC ont une épaisseur comprise entre 70 nm et 130 nm, selon l'espaceur utilisé (figure 4.18 b).

Le processus d'assemblage par VC se traduit par un dépôt quasi-linéaire de masse sur le cristal de QCM-D en fonction du temps de VC pour tout les systèmes. Cette auto-construction du film n'était pas acquise car les extrémités des espaces auraient pu réagir sur la même chaîne de polymère sans réticuler les chaînes de PAA entre elles. La croissance du film paraît un peu plus faible pendant les vingt premières minutes d'assemblage ce qui pourrait être expliqué par l'influence de l'interaction électrostatique entre la sous-couche de PEI et les chaînes de PAA_{Alk} en solution.

Deux régimes de construction sont constatés : la croissance des films est comparable avec $Az(Eg_{13})_{Az}$ et $Az(Eg_{50})_{Az}$ tandis qu'elle est plus faible de moitié avec $Az(Eg_2)_{Az}$. Pour comprendre ce comportement, il faut garder à l'esprit que les mesures effectuées par QCM-D correspondent au dépôt d'une masse hydratée. La différence de masse molaire entre $Az(Eg_2)_{Az}$, $Az(Eg_{13})_{Az}$ et $Az(Eg_{50})_{Az}$ est mar-

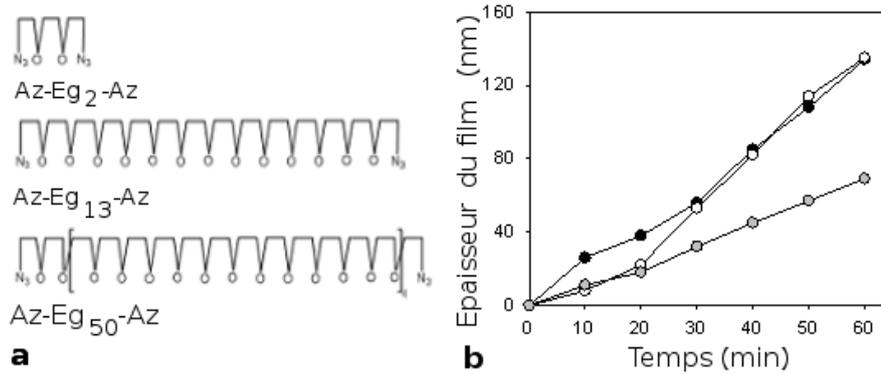


FIGURE 4.18 – (a) Formule chimique des différents espaceurs utilisés. (b) Évolution de l'épaisseur, lors de la construction de films contenant PAA_{Alk} associé à $Az(Eg_2)_{Az}$ (\otimes), $Az(Eg_{13})_{Az}$ (\bullet) et $Az(Eg_{50})_{Az}$ (\circ) en fonction du temps d'application de la VC. Les réactifs ont été injectés sous flux (0,1 mL/min) et le cristal est couvert d'une sous-couche de PEI. La VC a été appliquée entre -350 mV et +600 mV à une vitesse de balayage de 50 mV/s (référence Ag/AgCl). L'épaisseur, calculée par le modèle de Voigt-Voinova [Voinova 1999] à partir des données de QCM-D, est corrigée de la contribution de l'adsorption électrostatique initiale.

quée. La répulsion électrostatique entre les chaînes de PAA_{Alk} doit également être prise en compte. En effet, plus l'espaceur utilisé est court, plus la force répulsive entre les chaînes de PAA augmente, ce qui diminue la probabilité pour l'espaceur de réagir sur deux chaînes de PAA_{Alk} différentes. Si ce processus explique la croissance plus faible des films basés sur $Az(Eg_2)_{Az}$, la croissance identique des films basés sur $Az(Eg_{13})_{Az}$ et $Az(Eg_{50})_{Az}$ est plus inattendue. Celle-ci peut s'expliquer par deux facteurs : les chaînes PAA_{Alk} sont suffisamment espacées pour que l'influence de la répulsion électrostatique s'estompe dans les deux cas, et la probabilité de réaction des deux groupements azides de l'espaceur sur la même chaîne de PAA_{Alk} augmente avec la longueur des chaînes Eg. Ce phénomène a déjà été observé par El Haitami *et al* [El Haitami 2010] lors de la construction étape par étape du même système $PAA_{Alk}/Az(Eg_n)_{Az}$.

4.3.2.1 Gonflement des films

Tout comme les films PAA_{Az}/PAA_{Alk} étudiés précédemment, les films à base de PAA_{Alk} et d'espaceurs homobifonctionnels réagissent aux changements de pH du fait de la protonation/déprotonation des fonctions acides carboxyliques portées par les chaînes de PAA. Pour chacun des espaceurs utilisés, l'augmentation du pH de 3 à 9 résulte en un gonflement du film mesuré par QCM-D (figure 4.19). La réversibilité de ce comportement est une signature de la stabilité mécanique du revêtement suggérant une réticulation covalente entre les chaînes de polymère.

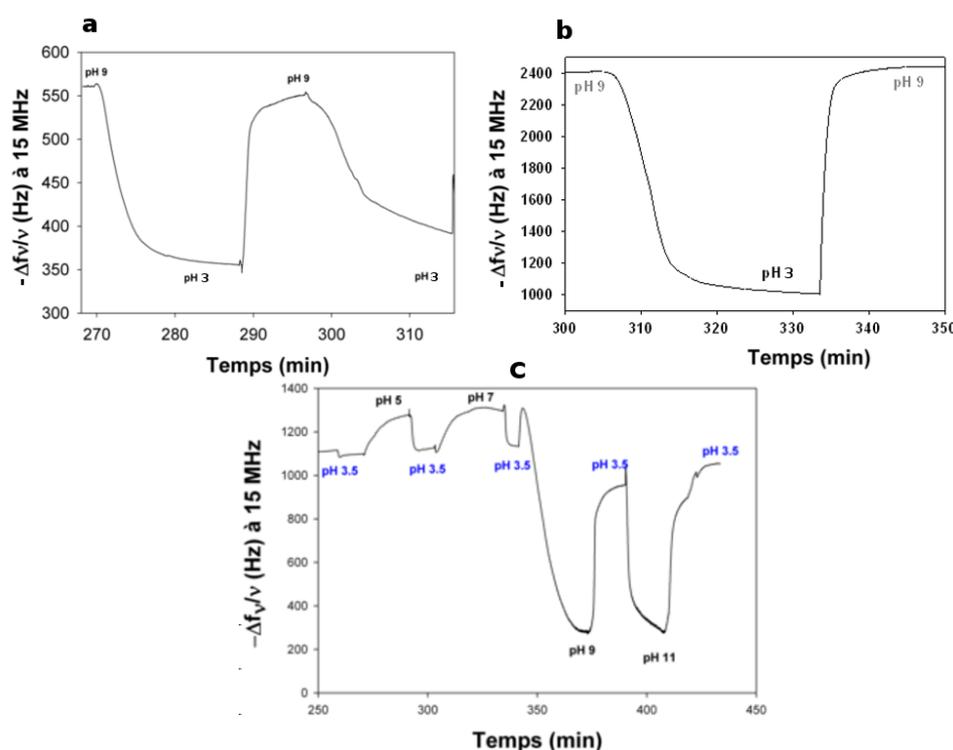


FIGURE 4.19 – Evolution de la fréquence normalisée, mesurée par QCM-D à 15 MHz en fonction du temps, d'un film $PEI-(Az(Eg_n)_{Az}/PAA_{Alk})$ avec n égal à 2 (a), 13 (b) et 50 (c) unités lorsque le pH du milieu varie entre pH 3 et 9. Les films ont été obtenus à partir d'une solution de 1 g/L de PAA_{Alk} contenant 0,6 mM de $CuSO_4$ et 2 mM d'espaceur à pH 3 et sous un flux de 0,1 mL/min après 90 minutes de VC entre -350 mV et +600 mV à 50 mV/s (référence Ag/AgCl).

Dans le cas des films comportant les espaceurs $Az(Eg_2)_{Az}$ ou $Az(Eg_{13})_{Az}$, la variation de fréquence mesurée par QCM-D augmente fortement lorsque le pH de la solution est fixé à 9 (figure 4.19 a et b). La répulsion électrostatique entre les chaînes de PAA induit une entrée d'eau et de contre-ions dans le revêtement. Lorsque le film

est composé de $Az(Eg_{50})_{Az}$, la variation de fréquence mesurée à 15 MHz diminue à pH 9 (figure 4.19 c) tandis que les fréquences des harmoniques plus élevés ne sont pas mesurées par l'appareil. Ce comportement paradoxal est cependant compatible avec des revêtements devenant extrêmement épais et hydratés [Xu 2010]. La topographie des films à pH 3 et 9 a été étudiée par AFM en mode contact et en milieu liquide (figure 4.20). Leur rugosité a été évaluée à partir d'images de dimension $12 \mu m \times 12 \mu m$. Du fait de la forte hydratation des films à base de $(Az(Eg_{50})_{Az}/PAA_{Alk})$, aucune image AFM n'a pu être effectuée.

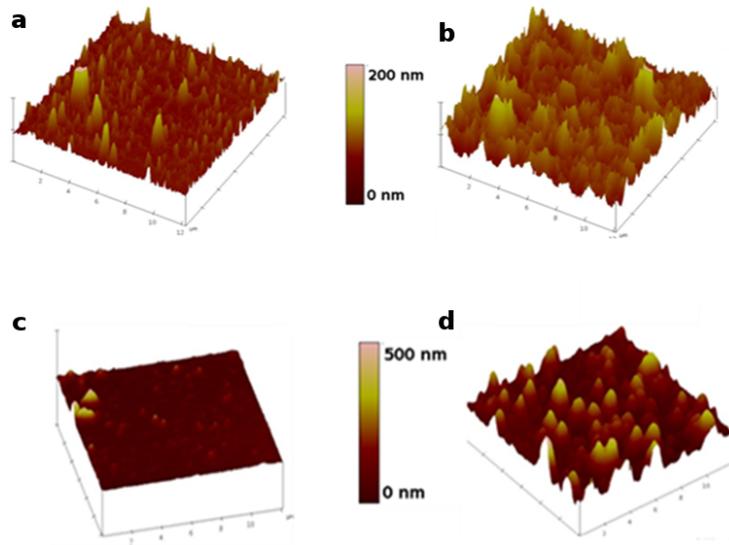


FIGURE 4.20 – Images AFM de hauteur typiques, obtenues en milieu liquide et en mode contact, de films $PEI(Az(Eg_n)_{Az}/PAA_{Alk})$ ($n= 2$ ou 13) assemblés après 90 minutes de VC. Images 3D de films non-rayés ($12 \mu m \times 12 \mu m$) à pH 3 (a, b) et 9 (c, d) pour les systèmes $PEI(Az(Eg_2)_{Az}/PAA_{Alk})$ (a, c) et $PEI(Az(Eg_{13})_{Az}/PAA_{Alk})$ (b, d).

Des films homogènes ont pu être imagés pour les systèmes $PAA_{Alk}/Az(Eg_2)_{Az}$ et $PAA_{Alk}/Az(Eg_{13})_{Az}$. A pH 3, les films recouvrent la totalité de la surface et présentent une rugosité importante (25 nm pour $Az(Eg_2)_{Az}$ et 14 nm pour $Az(Eg_{13})_{Az}$) (figure 4.20). Lorsque le film gonfle à pH 9, la rugosité augmente respectivement à 45 nm et 91 nm. Cet aspect très rugueux des films obtenus à partir d'espaces a déjà été décrit pour l'assemblage couche par couche des mêmes systèmes [El Haitami 2010]. Les épaisseurs calculées d'après les données de QCM-D ont été vérifiées par des mesures d'AFM sur des films rayés, en mode contact et en milieu liquide (figure 4.21).

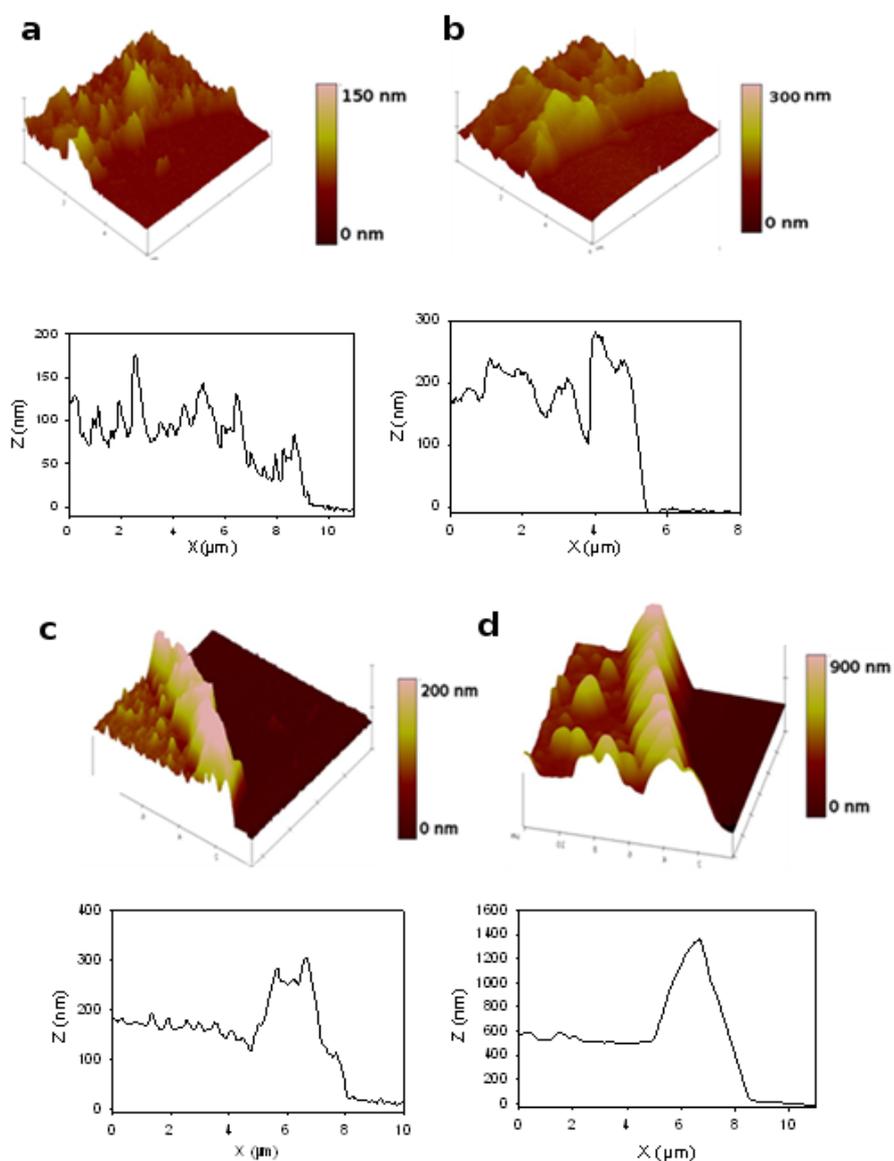


FIGURE 4.21 – Images AFM de hauteur typiques, obtenues en milieu liquide et en mode contact, de films $PEI_{(Az(Eg_n)Az)/PAA_{Alk}}$ ($n=2$ ou 13) assemblés après 90 minutes de VC. Images 3D de films rayés ($12\ \mu\text{m} \times 12\ \mu\text{m}$) et leurs profils respectifs à pH 3 (a, b) et 9 (c, d) pour les systèmes $PEI_{(Az(Eg_2)Az)/PAA_{Alk}}$ (a, c) et $PEI_{(Az(Eg_{13})Az)/PAA_{Alk}}$ (b, d).

Les épaisseurs ainsi mesurées sont rassemblées et comparées aux données de la QCM-D sur la figure 4.22. Lorsque le pH de la solution augmente de 3 à 9, l'épaisseur des films basés sur $Az(Eg_2)_{Az}$ (respectivement $Az(Eg_{13})_{Az}$) augmente de 90 à 166 nm (respectivement de 150 à 540 nm). La surface des films présente de nombreux pics, à l'origine de l'importante rugosité constatée par AFM. Il en résulte une épaisseur hydrodynamique plus importante que l'épaisseur réelle ce qui peut induire des différences significatives entre QCM-D et AFM quant à l'évaluation de l'épaisseur des films (figure 4.22).

| PAA- <i>Alk</i> / <i>Az</i> -EG ₂ - <i>Az</i> | $-\Delta f_3/3$ (Hz) | $\Delta D_3/3$ (10 ⁻⁶) | $d_{\text{QCM-D}}$ (nm) | d_{AFM} (nm) | RMS (nm) |
|--|-------------------------|---------------------------------------|-------------------------|-----------------------|----------|
| pH 3 | 361 | 20 | 90 | 43 | 25 |
| pH 9 | 558 | 54 | 166 | 103 | 42 |
| PAA- <i>Alk</i> / <i>Az</i> -EG ₁₃ - <i>Az</i> | $-\Delta f_3/3$ (Hz) | $\Delta D_3/3$ (10 ⁻⁶) | $d_{\text{QCM-D}}$ (nm) | d_{AFM} (nm) | RMS (nm) |
| pH 3 | 941 | 19 | 155 | 150 | 14 |
| pH 9 | 2448 | 263 | 567 | 540 | 91 |
| PAA- <i>Alk</i> / <i>Az</i> -EG ₅₀ - <i>Az</i> | $-\Delta f_3/3$ (Hz) | $\Delta D_3/3$ (10 ⁻⁶) | $d_{\text{QCM-D}}$ (nm) | d_{AFM} (nm) | RMS (nm) |
| pH 3 | 1079 | 15 | 174 | - | - |
| pH 9 | 280 | 851 | 608 | - | - |

FIGURE 4.22 – Tableau récapitulatif des données de QCM-D et d'AFM obtenues à pH 3 et 9 sur les films $PEI - (Az(Eg_n)_{Az}/PAA_{Alk})$ ($n= 2, 13$ ou 50) obtenus après 90 minutes d'auto-construction par application d'une VC entre -350 mV et $+600$ mV avec une vitesse de 50 mV/s (référence Ag/AgCl).

Lorsque le pH augmente de 3 à 9, les films gonflent d'un facteur 2 ($n= 2$) ou 4 ($n= 13$) d'après les mesures par AFM tandis que la rugosité double pour $Az(Eg_2)_{Az}$ et augmente d'un facteur 7 pour $Az(Eg_{13})_{Az}$. Dans le cas des films basés sur $Az(Eg_{50})_{Az}$, seules les données de QCM-D sont disponibles. L'épaisseur calculée augmente d'un facteur 4 de manière analogue aux films $PAA_{Alk}/Az(Eg_{13})_{Az}$.

Les dissipations mesurées pour les trois systèmes sont comparables à pH 3 (autour de 20×10^{-6} unités), puis augmentent à 54×10^{-6} pour $PAA_{Alk}/Az(Eg_2)_{Az}$, 263×10^{-6} pour $PAA_{Alk}/Az(Eg_{13})_{Az}$ et 851×10^{-6} pour $PAA_{Alk}/Az(Eg_{50})_{Az}$ lorsque le pH est fixé à 9. Ce paramètre illustre l'hydratation à pH 9 des revêtements lorsque la longueur de l'espaceur augmente. Cela suggère que les chaînes de PAA_{Alk} peuvent s'éloigner davantage les unes des autres à pH 9 lorsque la taille de l'espaceur

augmente, tandis que la distance d'équilibre entre les chaînes faiblement chargées à pH 3 est comparable dans les différents systèmes.

La réponse des films $PAA_{Alk}/_{Az}(Eg_n)_{Az}$ (pour $n = 13$ et 50) à une augmentation graduelle du pH a été étudiée afin de déterminer à quelles valeurs de pH la répulsion électrostatique induit un gonflement. Les variations de fréquence mesurées par QCM-D pendant ce traitement sont représentées sur les figures 4.23 pour les films $PAA_{Alk}/_{Az}(Eg_{13})_{Az}$ et figure 4.19 c pour les films $PAA_{Alk}/_{Az}(Eg_{50})_{Az}$.

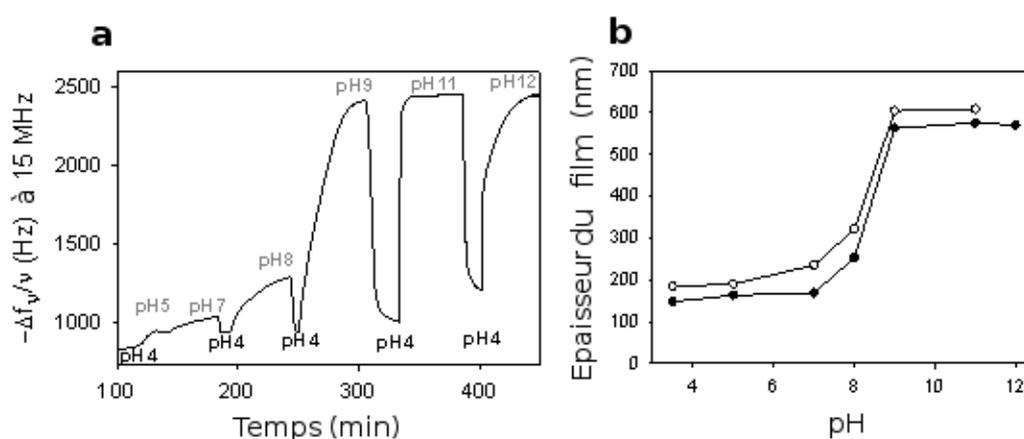


FIGURE 4.23 – (a) Evolution de la fréquence normalisée, mesurée par QCM-D à 15 MHz en fonction du temps, d'un film $PEI - (Az(Eg_{13})_{Az}/PAA_{Alk})$ lorsque le pH de la solution en contact augmente graduellement. (b) Evolution de l'épaisseur calculée de films $PEI - (Az(Eg_{13})_{Az}/PAA_{Alk})$ (●) et $PEI - (Az(Eg_{50})_{Az}/PAA_{Alk})$ (○) en fonction du pH. Les films ont été obtenus à partir d'une solution de 1 g/L de PAA_{Alk} contenant 0,6 mM de $CuSO_4$ et 2 mM d'espaceur à pH 3 et sous un flux de 0,1 mL/min après 90 minutes de VC entre -350 mV et +600 mV à 50 mV/s (référence Ag/AgCl). Les épaisseurs ont été calculées à partir des données de QCM-D avec le modèle de Voigt-Voinova [Voinova 1999].

L'épaisseur des films $PAA_{Alk}/_{Az}(Eg_n)_{Az}$ ($n = 13$ ou 50) augmente faiblement avec le pH jusqu'à pH 9 où une augmentation brutale est observée pour les deux longueurs d'espaceurs (figures 4.23 et 4.19 c). Au-delà de pH 9, les variations d'épaisseur deviennent négligeables. Ce comportement est constaté pour les films traités et non-traités par une solution de 0.2 M d'EDTA permettant de supprimer les éventuels ions Cu^+ et Cu^{2+} piégés dans le film. Ce gonflement entre pH 8 et 9 est surprenant car le pKa des fonctions acides carboxyliques du PAA est d'environ 4,5 [Kajiwara 1992, Kurkuri 2004, Lee 1999]. De plus, le pH auquel le film gonfle semble indépendant de la longueur de l'espaceur (figure 4.23 b). Deux hypothèses

sont possibles pour expliquer ce comportement : soit le pKa des fonctions acides a été déplacé à cause de fortes interactions au sein du film, soit le pH local dans le revêtement est plus faible que celui de la solution au contact pour les pH inférieurs à pH 8.

4.3.3 Systèmes polymères/espaceurs bispyrènes

Afin de tester les variations de tension mécanique et de pH au sein du film, des revêtements basés sur un espaceur bispyrène ont été auto-construits. Le bispyrène est une molécule connue pour adopter en fonction du pH deux conformations, détectables par spectrométrie de fluorescence (figure 4.24). En milieu basique, les groupes pyrènes ont tendance à former un excimère sous l'influence des interactions hydrophobes et $\pi - \pi$ [Zhang 2009b]. Cela mène à une émission de fluorescence à 420-530 nm caractéristique tandis que l'émission du monomère à 385 et 405 nm prédomine en milieu acide.

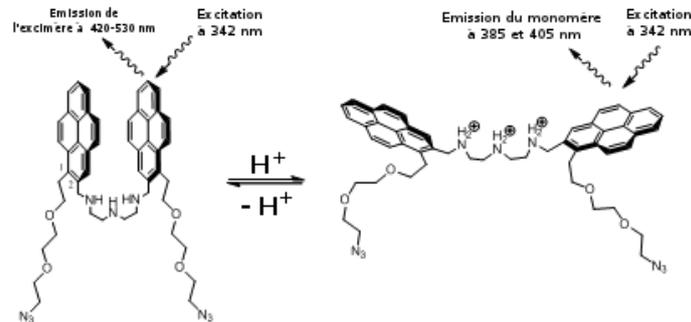


FIGURE 4.24 – Structure moléculaire et changements conformationnels entre les états excimères et monomères de Az bispyrene Az en milieu aqueux. A pH acide, une large bande de fluorescence est observée entre 420 et 530 nm attribuable à l'excimère (forme empilée). A pH basique, deux longueurs d'ondes principales d'émission sont observées à 385 et 405 nm. La longueur d'onde d'excitation des fluorophores est de 342 nm.

Le bispyrène constitue ainsi une sonde de détection du pH local mais peut aussi donner des informations sur l'éventuelle tension mécanique entre ses extrémités. Afin d'assembler des films incluant le bispyrène par approche morphogénique, un dérivé homobifonctionnel portant des groupements azides (Az bispyrene Az) de cette molécule a été synthétisée.

La chimie click électrocontrôlée a été utilisée pour assembler en une seule étape des films à partir d'un mélange eau/éthanol (50/50) de 0,5 g/L de PAA_{Alk} , 0,5

g/L de Az bispyrene $_{Az}$ et 0,6 mM de $CuSO_4$. L'évolution du signal de QCM-D ainsi que de l'épaisseur du film PAA_{Alk}/Az bispyrene $_{Az}$ durant l'auto-construction sont représentées figure 4.25. Après deux heures d'application de la VC, le film obtenu en présence de Az bispyrene $_{Az}$ et PAA_{Alk} avoisine 100 nm d'épaisseur (figure 4.25). Lorsqu'un bispyrene sans fonction azide est utilisé en présence de PAA_{Alk} , un film de 10 nm est obtenu, uniquement attribuable à l'adsorption électrostatique de PAA_{Alk} sur la sous-couche de PEI. Le dépôt de masse observé semble donc dû à la réticulation par chimie click de chaînes de PAA_{Alk} avec l'espaceur Az Bispyrene $_{Az}$.

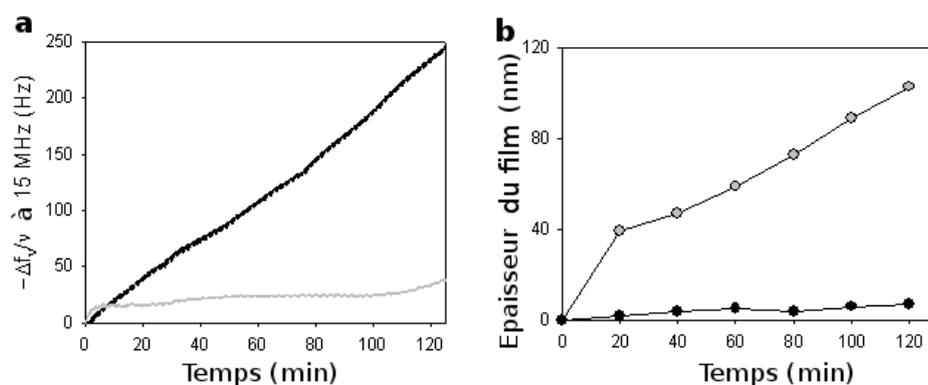


FIGURE 4.25 – (a) Evolution de la fréquence normalisée, mesurée par QCM-D à 15 MHz, d'un cristal recouvert de PEI au contact d'une solution eau/éthanol (50/50) de 0,6 mM $CuSO_4$, 0,5 g/L PAA_{Alk} et 0,5 g/L de Az bispyrene $_{Az}$ (ligne noire) ou bispyrène (ligne grise) à pH 3. (b) Evolution des épaisseurs des films à base de Az bispyrene $_{Az}$ (○) ou bispyrène (●). Les films ont été obtenus par 120 minutes de VC entre -350 mV et +600 mV à 50 mV/s (référence Ag/AgCl) sous un flux de 0,1 mL/min. Les épaisseurs ont été calculées à partir des données de QCM-D avec le modèle de Voigt-Voinova [Voinova 1999].

De manière analogue au comportement observé avec les espaceurs $Az(Eg_n)_{Az}$, les films peuvent subir un gonflement en réponse à une augmentation du pH de la solution au contact du film. Celui-ci a été étudié par AFM en milieu liquide à pH 3 et 9 (figure 4.26). Le substrat apparaît totalement recouvert et l'épaisseur du film à pH 3 avoisine 40 nm pour une rugosité de 12 nm en accord avec les résultats précédents sur les espaceurs à base d'oligomères Eg. De nombreux pics expliquent, dans ce cas aussi, la rugosité de la surface et la surévaluation en épaisseur de la QCM-D. Lorsque le pH de la solution est fixé à 9, l'épaisseur des revêtements augmente jusqu'à 130 nm pour une rugosité de 17 nm. D'après ces résultats, il semble que le comportement des films contenant Az bispyrene $_{Az}$ est similaire à celui des films basés sur des espaceurs $Az(Eg_2)_{Az}$.

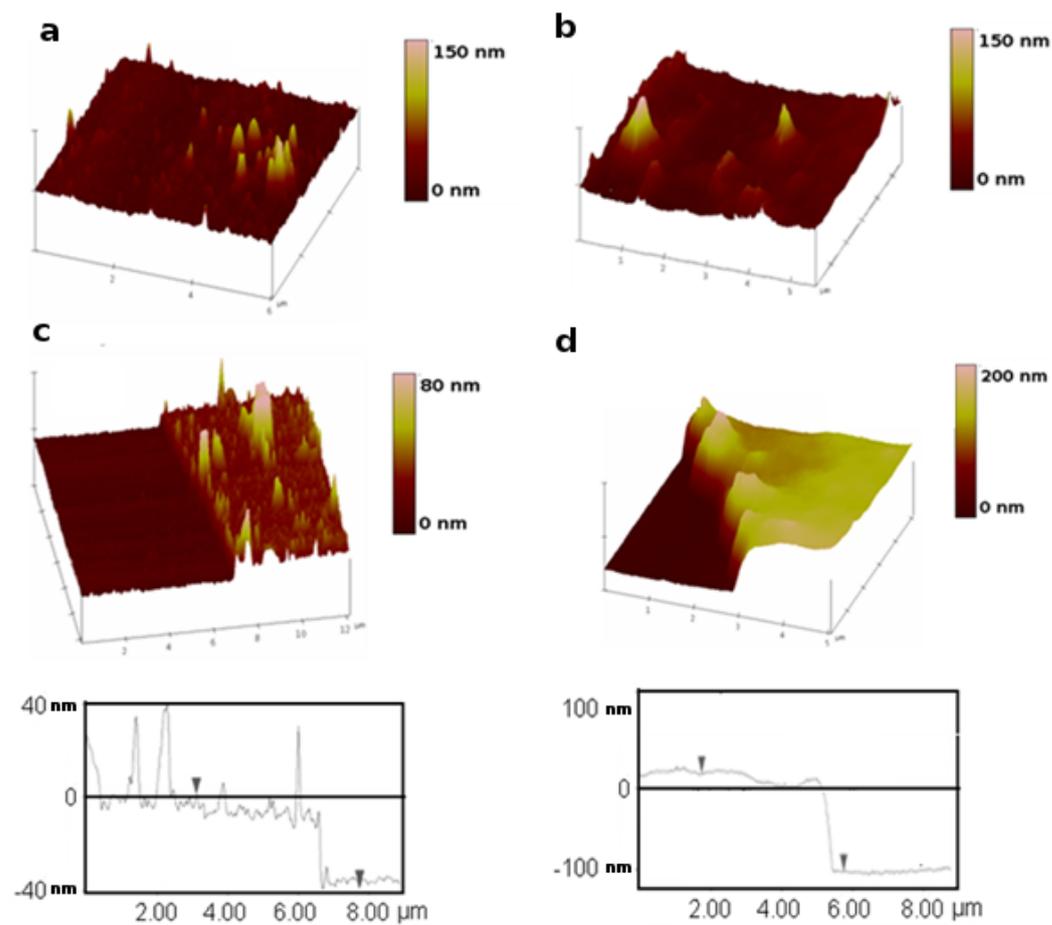


FIGURE 4.26 – Images AFM de hauteur typiques, obtenues en milieu liquide et en mode contact, de films $PEI - (Azbispyrene_{Az}/PAA_{Alk})$ assemblés après 90 minutes de VC. Images 3D de films non-rayés ($6 \mu m \times 6 \mu m$) à pH 3 (a) et 9 (b) et images de films rayés et profils correspondants à pH 3 (c) et 9 (d).

Cependant, des processus antagonistes sont à l'oeuvre lorsque le pH de la solution au contact du film $PAA_{Alk}/_{Az}bispirene_{Az}$ change. En effet, lorsque le pH augmente, la répulsion électrostatique entre les chaînes de PAA a tendance à étirer les espaceurs qui réticulent le film. Or, à pH basique, les groupements pyrènes ont tendance à s'empiler pour former la forme excimère "fermée" du bispyrène. A pH acide, l'inverse est obtenu, *ie* une faible répulsion entre les chaînes de PAA induisant un rapprochement des chaînes tandis qu'une "ouverture" des bispyrènes a lieu (figure 4.27 a).

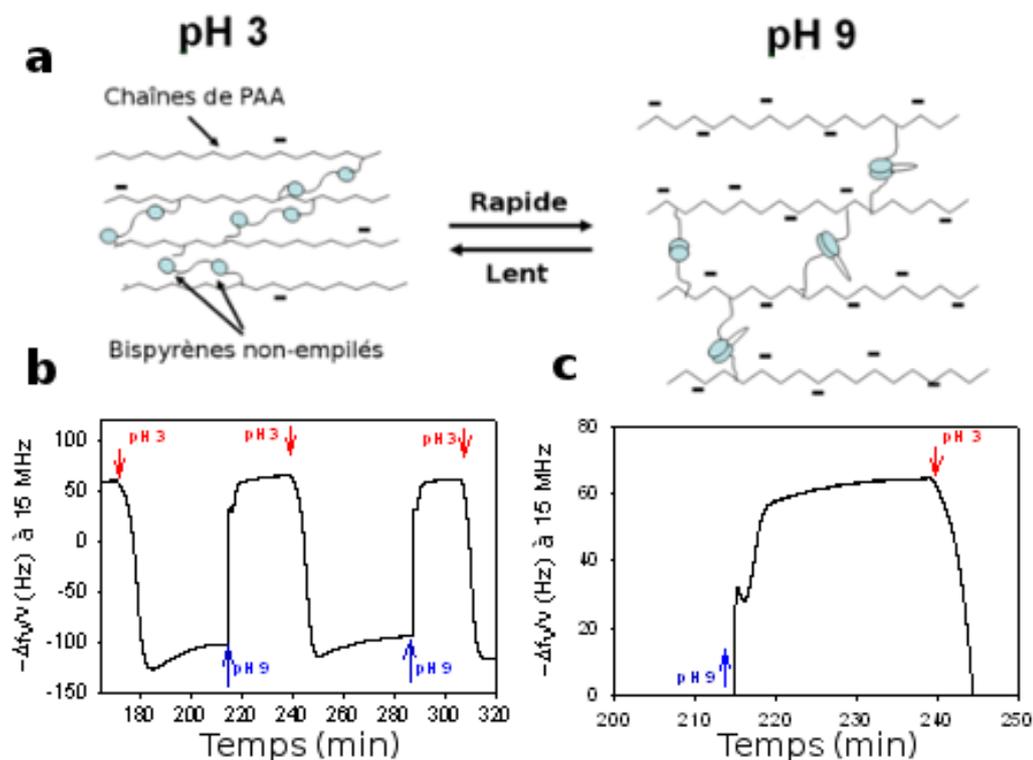


FIGURE 4.27 – (a) Représentation schématique des processus antagonistes se produisant au sein d'un film $PAA_{Alk}/_{Az}bispirene_{Az}$ lorsque le pH du milieu est changé entre 3 et 9. (b et c) Evolution de la fréquence normalisée mesurée par QCM-D à 15 MHz en fonction du temps d'un film $PEI-(_{Az}bispirene_{Az}/_{PAAAlk})$ lorsque le pH de la solution est fixé alternativement à 3 et 9. Les changements de pH sont effectués en milieu aqueux. La viscosité du milieu varie en conséquence, ce qui peut occasionner la mesure de variations de fréquence positives par la QCM-D.

Une étude du signal mesuré par QCM-D permet de mettre en évidence ces processus (figure 4.27). Lorsque le pH est fixé à 3, la variation de fréquence diminue brutalement puis réaugmente lentement pour se stabiliser après environ 30 minutes.

Cette réponse en deux temps peut être attribuée tout d'abord à la protonation des fonctions acides carboxyliques des chaînes de PAA menant au dégonflement initial du film puis à l'ouverture des espaceurs bispyrènes par protonation des fonctions amines qu'ils contiennent menant à l'augmentation du signal de QCM-D. Ce second processus semble être plus lent, et se déroule en 30 minutes environ (figure 4.27 b). Lorsque le pH de la solution passe de 3 à 9, la variation de fréquence augmente rapidement mais marque un temps d'arrêt avant de se stabiliser (figure 4.27 c). Cette augmentation est caractéristique du gonflement induit par la déprotonation des fonctions acides présentes dans le film. Cependant, le temps d'arrêt n'est pas constaté pour les films $PAA_{Alk}/Az(Eg_2)_{Az}$ (figure 4.19). Il pourrait, par conséquent, être attribuable à la formation rapide de l'excimère (forme fermée) au sein du film qui libère une partie de sa sphère d'hydratation. Bien que les effets mesurés par QCM-D soient ténus, ils sont reproductibles.

Ces résultats amènent la question de la conformation adoptée par les espaceurs bispyrènes dans le film à pH 3 et 9. En effet, si des indices semblent indiquer la formation de l'excimère à pH basique et de la forme monomère ouverte à pH acide, la tension mécanique du film (notamment à pH 9) peut-elle forcer les molécules de bispyrènes à adopter la conformation opposée ? Des mesures de spectrométrie de fluorescence ont été effectuées afin de déterminer quelles formes prédominent dans le film à pH 3 et 9 (figure 4.28). Les films ont préalablement été traités par une solution d'EDTA 0,2 M afin d'éliminer les éventuels ions Cu^+ et Cu^{2+} piégés qui pourraient induire une extinction de la fluorescence.

A pH 3, le spectre de fluorescence indique la présence de la forme ouverte (monomère) avec la présence des pics à 385 nm et 405 nm. L'intensité de la large bande d'émission à 420-530 nm, caractéristique de l'excimère, augmente dramatiquement lorsque le pH de la solution varie de 3 à 9 (figure 4.28 a). Une bonne réversibilité de ce comportement est observée. Les deux pics caractéristiques de la forme ouverte du bispyrène varient peu en intensité lorsque le pH de la solution est changé. L'augmentation de l'intensité à 405 nm est, en effet, attribuable à l'augmentation de l'intensité de la bande large caractéristique de l'excimère. Le pic à 385 nm peut être utilisé pour calculer des rapports d'intensité de fluorescence et ainsi comparer les évolutions d'intensité des pics à 405 et 435 nm avec le pH (figure 4.28 b). Nous pouvons constater un doublement du rapport d'intensité calculé pour I_{435}/I_{385}

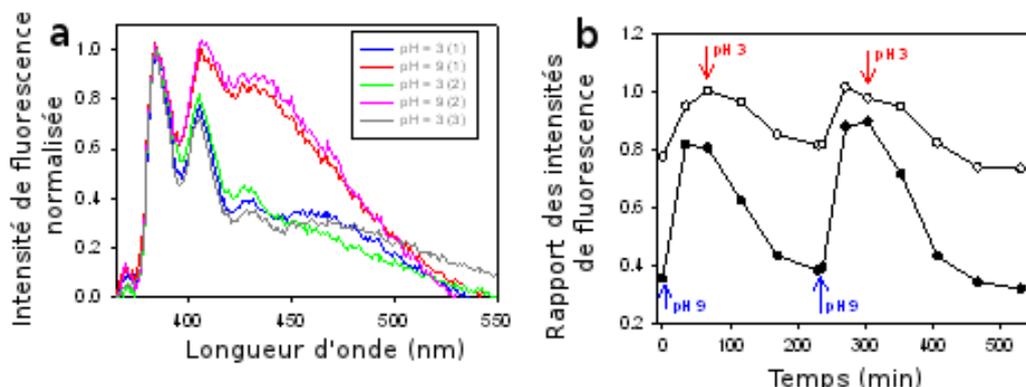


FIGURE 4.28 – (a) Spectre d'émission de fluorescence d'un film $PEI-(A_zbispyrene_{Az}/PAA_{Alk})$, construit sur un cristal d'ITO, au contact de solutions de pH 3 et 9. (b) Evolution des rapports d'intensité de fluorescence pour les pics à 435nm (forme excimère) et 385 nm (forme monomère) (●) et à 405 et 385 nm (deux pics du monomère) (○) en fonction du temps. Les flèches rouges et bleus indiquent les injections respectivement de solutions de pH 3 et 9.

et une augmentation plus faible pour le rapport I_{405}/I_{385} . Ce résultat indique la formation de la forme excimère du bispyrène au sein du film à pH 9. La quasi-stabilité du rapport des pics du monomère suggère que l'augmentation du signal à 435 nm n'est pas due au changement de l'épaisseur du film. La conformation excimère est adoptée en un temps relativement court (moins de 30 minutes) tandis que le retour à une forme "ouverte" monomère à pH acide est effectuée en 200 minutes. Cette observation est en accord avec le comportement constatée par QCM-D : lorsque le pH passe de 3 à 9 la gonflement du film est ralenti par un rapide rapprochement des groupes pyrènes pour former l'excimère, puis le dégonflement du film à pH 3 est contrecarré par la lente transition vers la forme monomère "ouverte". Par conséquent, il est possible de conclure que la tension mécanique au sein du film générée par la répulsion électrostatique à pH 9 entre les chaînes de PAA n'est pas assez forte pour empêcher les molécules de bispyrènes d'adopter majoritairement une configuration "fermée" : la forme excimère. Ainsi, la conformation du bispyrène ne dépend que du pH local et non de la tension mécanique au sein du film. Il devient donc intéressant d'étudier le pH interne du film en suivant la fluorescence du bispyrène.

Dans un premier temps, le comportement de $A_zbispyrene_{Az}$ à 0,2 g/L (dans une solution eau/éthanol (80/20) a été étudié par spectrométrie de fluorescence (figure 4.29). Le spectre des molécules "libres", en solution, est assez proche de celui des molécules immobilisées dans le revêtement. Les pics caractéristiques de

la forme monomère "ouverte" apparaissent à 385 et 405 nm tandis que la bande large d'émission occasionnée par l'excimère est localisée à 480 nm (contre 435 nm pour le bispyrène inclus dans le film), une différence attribuable au changement d'environnement des groupes pyrènes.

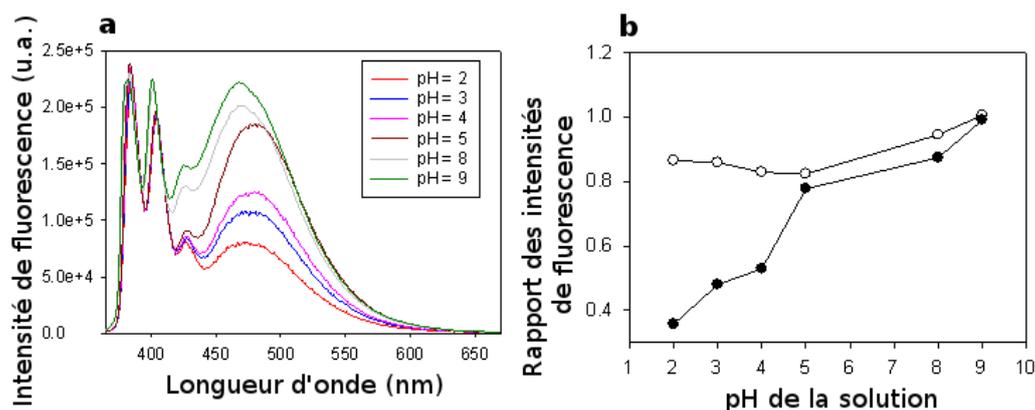


FIGURE 4.29 – (a) Spectre d'émission de fluorescence d'une solution de 0,2 g/L de Az bispyrene Az dans eau/éthanol (80/20) lorsque le pH est augmenté de pH 3 à pH 9. La longueur d'onde d'excitation est de 342 nm. (b) Evolution des rapports d'intensité de fluorescence pour les pics à 480 nm (excimère) et 385 nm (monomère) (●) et pour les pics à 405 et 385 nm (pics du monomère) (○) en fonction du pH de la solution.

Une comparaison des rapports d'intensité de fluorescence des pics localisés à 405 nm et 385 nm (caractéristiques de la forme monomère) et 480 et 385 nm (excimère/monomère) a été effectuée en fonction du pH de la solution (figure 4.29 b). Si le rapport des intensités des pics correspondants à la forme "ouverte" du bispyrène reste relativement stable, le rapport comparant l'intensité à 480 nm émise par la forme excimère (fermée) et l'intensité à 385 nm due à la forme "ouverte" de la molécule est quasi-linéaire en fonction du pH de la solution. Il est, par conséquent, possible d'utiliser l'évolution de ce rapport comme un indicateur du pH au voisinage des molécules de bispyrène. En effet, une régression linéaire de l'évolution du pH en fonction du rapport peut être tracée.

L'équation $Rapport_{480/385} = 0,0832 \times pH + 0,2347$ est ainsi obtenue avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,977$.

Dans un second temps, les données spectroscopiques de fluorescence des films $PEI - (Az\text{bispyrene}_{Az}/PAA_{Alk})$ ont été exploitées afin de déterminer les rapports d'intensité entre les pics caractéristiques de la forme excimère (435 nm) et de la forme "ouverte" (405 nm et 385 nm) du bispyrène en fonction du pH de la solution en contact (figure 4.30).

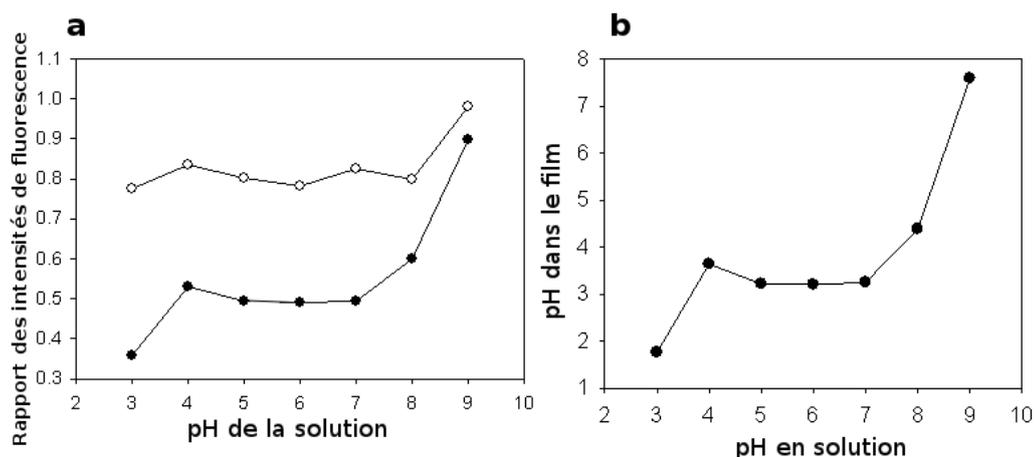


FIGURE 4.30 – (a) Evolution des rapports d'intensité de fluorescence d'un film $PEI - (Az\text{bispyrene}_{Az}/PAA_{Alk})$ pour les pics à 435 nm (excimère) et 385 nm (monomère) (●) et pour les pics à 405 nm et 385 nm (monomère) (○) en fonction du pH de la solution. (b) Évolution du pH évalué au sein du film $PEI - (Az\text{bispyrene}_{Az}/PAA_{Alk})$ en fonction du pH de la solution en contact.

Tandis que le rapport monomère/monomère augmente faiblement, l'augmentation du pH d'une valeur de 3 à 4 résulte en une augmentation du rapport excimère/monomère (figure 4.30 a). Celui-ci demeure ensuite stable jusqu'à un pH proche de 8 puis augmente brusquement pour atteindre une valeur comprise entre 0,9 et 1. Le report de ces valeurs sur la courbe d'étalonnage établie sur la figure 4.29 permet d'évaluer le pH local au sein du film en fonction du pH externe de la solution (figure 4.30 b). Il semble ainsi que le pH augmente légèrement de sa valeur initiale (2) à 3,5 environ lorsque le pH en solution passe de 3 à 4. Ensuite, pour un pH externe compris entre 4 et 7, le pH au sein du film ne varie pas et reste égal à 3. Lorsque le pH externe est supérieur à 8, le pH interne augmente brusquement à des valeurs proches de 4,5 puis 7,5. Ces résultats semblent indiquer un comportement "tampon" du film : le pH au sein du revêtement est quasiment indépendant du pH en

solution jusqu'à pH 7. Ce comportement pourrait expliquer pourquoi le gonflement des films à base de PAA et $Az(Eg_n)_{Az}$ a lieu principalement à partir de pH 8 en solution (figure 4.23). Le déplacement du pKa des fonctions acides carboxyliques dans le film peut être comparé à celui qui existe dans les gels de PAA et d'acide poly(méthacrylique) [Parnell 2009, Khare 1995].

4.4 Généralisation à d'autres types de réactions

L'ensemble des systèmes présentés jusqu'à présent étaient basés sur l'application de l'approche morphogénique à la réaction covalente de couplage click en présence d'ions Cu^+ . Cependant, cette approche peut potentiellement être appliquée à une large gamme de réactions chimiques, à partir du moment où l'un des réactifs (ou catalyseurs) peut être généré localement. Ainsi la réaction de complexation entre les groupements terpyridines et les ions métalliques est adaptée à l'approche morphogénique.

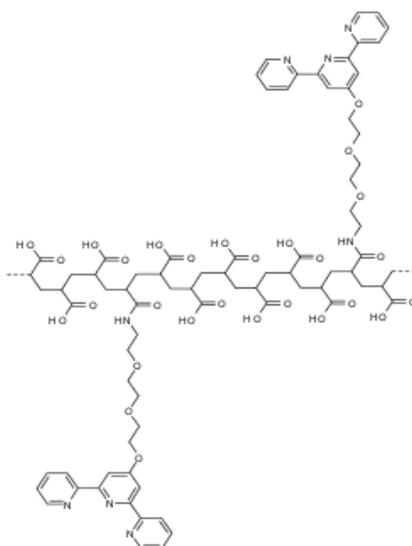


FIGURE 4.31 – Représentation moléculaire de PAA portant des fonctions terpyridines à un taux de 5%.

Des chaînes de PAA ont été modifiées avec des groupements terpyridines à un taux de greffage de 5 % (figure 4.31). Les polymères fonctionnels (PAA_{terpy}) ainsi obtenus ont la faculté de complexer les ions de la plupart des métaux de transition. Dans le cas des ions Fe^{2+} et Ru^{2+} , la complexation s'effectue dans une proportion

d'un ion pour deux fonctions terpyridines. Un couplage de différentes chaînes de PAA_{terpy} est alors possible par coordination de leurs fonctions terpyridines avec le même ion métallique. Ce concept, illustré sur la figure 4.32, a été testé en utilisant les ions métalliques Fe^{2+} et Ru^{2+} qui sont générés électrochimiquement à partir d'une couche métallique déposée sur l'électrode.

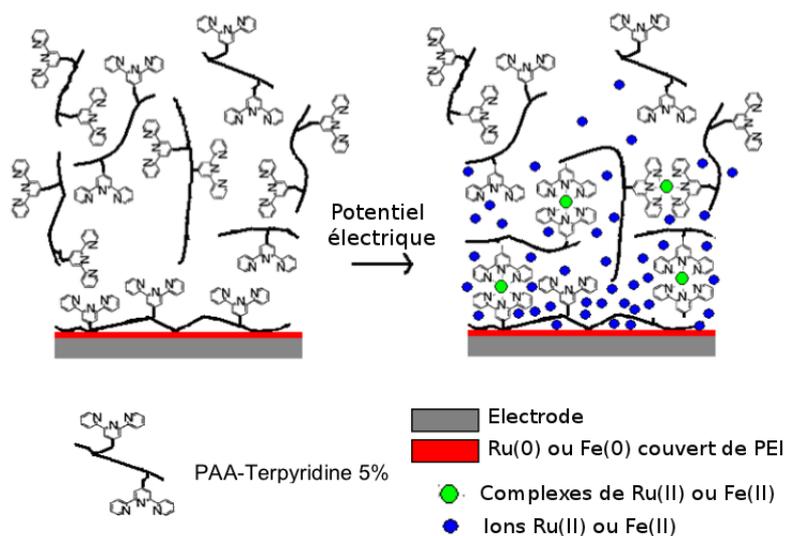


FIGURE 4.32 – Représentation schématique de l'approche morphogénique appliquée à la réaction de complexation entre les groupements terpyridines et les ions métalliques Fe^{2+} et Ru^{2+}

La figure 4.33 présente le processus d'auto-construction suivi par QCM-D d'un film de $PEI - (PAA_{terpy}/Fe^{2+})$ (a) ou $PEI - (PAA_{terpy}/Ru^{2+})$ (d) à partir d'un cristal recouvert préalablement d'un dépôt de 25 nm de Fe^{2+} (a,b) ou de 40 nm de Ru^0 (c,d).

L'application de la VC (qui permet de générer Fe^{2+} et Ru^{2+}) au contact d'une solution de PAA_{terpy} induit un dépôt de masse sur l'électrode (figure 4.33 a et c). Ce dépôt n'est pas constaté en présence de PAA (figure 4.33 b et d). Il semble donc qu'un film organique constitué de PAA_{terpy} ait été auto-construit par complexation confinée au voisinage de l'électrode. Comme le "réservoir" métallique déposé sur le substrat s'oxyde en ions en solution, il est difficile d'évaluer la quantité réelle de matière organique adsorbée lors des auto-constructions (autour de 200 Hz avec Fe^{2+} et environ 100 Hz avec Ru^{2+}). De plus, ce mode d'assemblage semble s'arrêter assez rapidement, comme cela a été constaté lors de l'approche morphogénique "passive" du paragraphe 4.2.2.3 (figure 4.11).

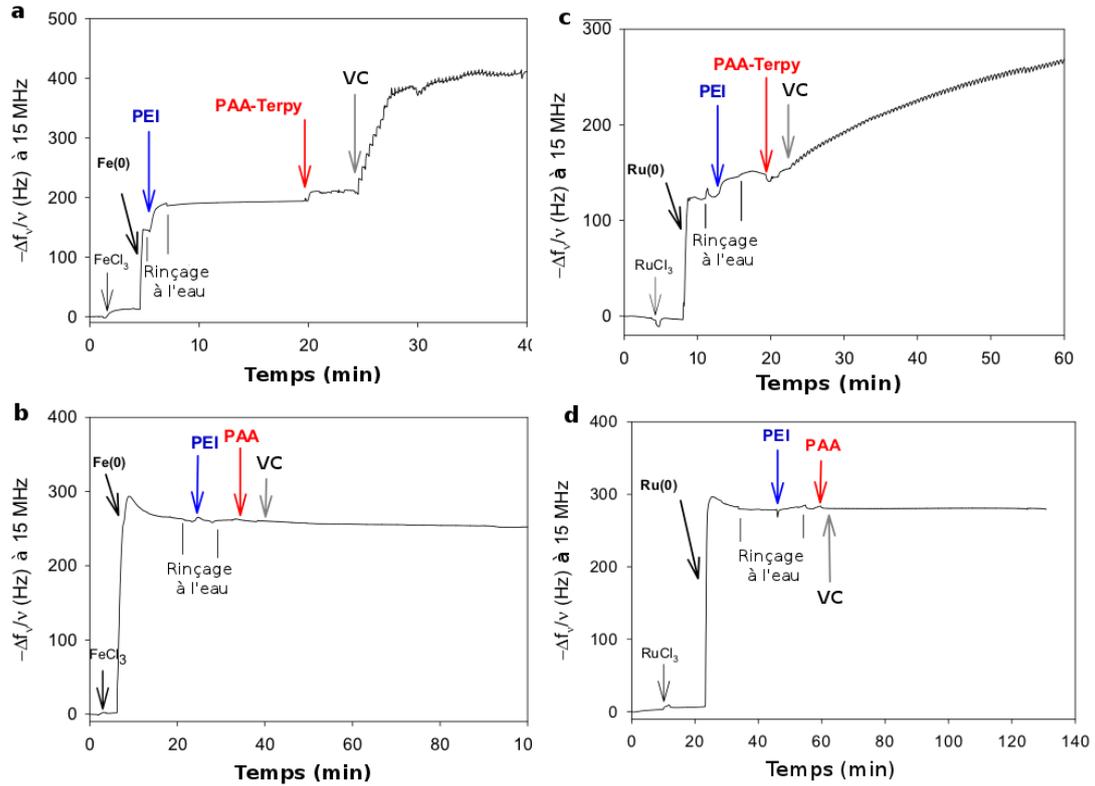


FIGURE 4.33 – Evolution de la fréquence normalisée, mesurée par QCM-D à 15 MHz en fonction du temps, d'un cristal recouvert de PEI et d'une couche de Fe^0 (a,b) ou Ru^0 (c,d) au contact d'une solution de 0,5 g/L de PAA_{terpy} (a,c) ou PAA (b,d) à pH 6,5 sous un flux de 0,1 mL/min. La VC appliquée pour induire l'assemblage varie de -1000 mV à 0 mV (a,b) ou de -600 V à +900 mV (c,d) avec une vitesse de balayage de 100 mV/s (référence Ag/AgCl). Les dépôts métalliques initiaux sont obtenus en appliquant -1000 mV au contact d'une solution de 2 g/L de $FeCl_3$ et -600 mV au contact d'une solution de 2 g/L de $RuCl_3$.

4.5 Conclusion

L'approche morphogénique permet l'assemblage "tout-en-un" de films en confinant spatialement une réaction chimique. La réaction click de Sharpless-Huisgen a été utilisée comme modèle pour démontrer ce concept. Des films à base de polymères modifiés portant des groupements azides et alcynes ont ainsi été obtenus en contrôlant électrochimiquement la formation du catalyseur Cu^+ . Après 120 minutes d'auto-construction, les films à base de PAA_{Az} et PAA_{Alk} atteignent ainsi une épaisseur d'environ 80 nm pour une rugosité assez faible de 7 nm à pH 3,5. L'influence de la concentration en précurseur Cu^+ et des paramètres de la VC sur la croissance des films a été étudiée. Cette stratégie d'assemblage a été généralisée aux systèmes composés de polymères neutres, de polycations, et aux systèmes mixtes polyanions/polymères neutres.

D'autres films, associant PAA_{Alk} avec des espaceurs homobifonctionnels portant des groupes azides, ont également été assemblés. L'épaisseur et le taux d'hydratation de ces films dépend de la longueur de l'espaceur utilisé. Dans tout les cas, une rugosité importante des revêtements a été mesurée, due à la présence de nombreux pics à la surface. Le gonflement de ce type de films sous l'effet d'une augmentation du pH externe est quasiment indépendant de la longueur de l'espaceur utilisé et intervient à des valeurs de pH bien supérieures au pKa des fonctions acides carboxyliques portées par les chaînes de PAA. L'assemblage de revêtements basés sur un espaceur composé de $Az\text{bispyrene}_{Az}$, a permis de mettre en évidence un comportement "tampon" du film dont le pH interne est plus acide de 4 unités et quasiment indépendant du pH externe jusqu'à pH 7. Ce résultat semble expliquer les caractéristiques de gonflement des films auto-construits à base de PAA_{Alk} et d'espaceurs.

Le concept d'auto-construction de films par approche morphogénique n'est pas restreint au seul contrôle électrochimique de la réaction click. En utilisant une approche "passive" de diffusion du catalyseur Cu^+ à partir de surfaces recouvertes de Cu^0 , des revêtements ont été auto-assemblés par chimie click sans utiliser de stimulus électrochimique. En outre, l'auto-construction de films basés sur la chimie supramoléculaire a été effectuée. Des revêtements dont la cohésion repose sur la complexation d'ions Fe^{2+} et Ru^{2+} par des fonctions terpyridines greffées sur des chaînes de PAA ont ainsi été obtenus en contrôlant la formation locale des ions

divalents par électrochimie.

Cette nouvelle approche d'assemblage de films polymères, qui permet une auto-construction en une seule étape, marque une rupture avec la technique de dépôt couche-par-couche. Le confinement de la réaction de réticulation, propre à l'approche morphogénique, ouvre la voie vers une fonctionnalisation spatialement sélective des surfaces (réseau de microélectrodes par exemple).

Auto-construction de films de polyélectrolytes basés sur des interactions hôte-invité par approche morphogénique

Sommaire

| | | |
|------------|---|------------|
| 5.1 | Contexte de l'étude | 155 |
| 5.2 | Résultats et discussion | 157 |
| 5.2.1 | Démonstration du concept | 157 |
| 5.2.2 | Réactions en compétition | 160 |
| 5.2.3 | Réponse des films à un stimulus externe | 163 |
| 5.2.4 | Chargement et libération de molécules hydrophobes | 167 |
| 5.3 | Conclusion | 169 |

5.1 Contexte de l'étude

La formation de complexes d'inclusion moléculaire entre molécules hôtes et invitées a été exploitée pour assembler des films multicouches. Des systèmes associant biotine et streptavidine [Hong 1993] ou avidine et biotine [Anzai 1999] ont notamment été développés. Plus récemment, des films multicouches composés d'un dimère de β -cyclodextrine (CD) et de PAH portant des groupements ferrocènes (Fc) ont pu être assemblés en exploitant les interactions hôte-invité entre CD et Fc [Suzuki 2002]. Ce résultat a récemment été généralisé par notre groupe aux systèmes composés de

polycations, polyanions et polymères neutres portant des groupements CD et Fc [Dubacheva 2010].

Dans ce chapitre, l'approche morphogénique a été appliquée à la construction de films polymères dont la cohésion repose sur des interactions hôte-invité entre des groupements β -cyclodextrines (hôtes) et ferrocènes (invités). Des polymères portant des groupements azides (PAA_{Az}) ont été mis simultanément au contact d'une électrode avec des molécules éthynylferrocènes (Fc_{Alk}) et éthynyl- β -cyclodextrines (CD_{Alk}). Par application d'une voltammétrie cyclique (VC), les chaînes de PAA ont été fonctionnalisées *in situ* par des groupements hôtes et invités grâce à un couplage click électrocontrôlé. Les polymères fonctionnels ont ainsi pu s'associer sous forme de film (figure 5.1). Le contrôle morphogénique de l'assemblage est assuré par la fonctionnalisation au voisinage de l'électrode des chaînes de polymères.

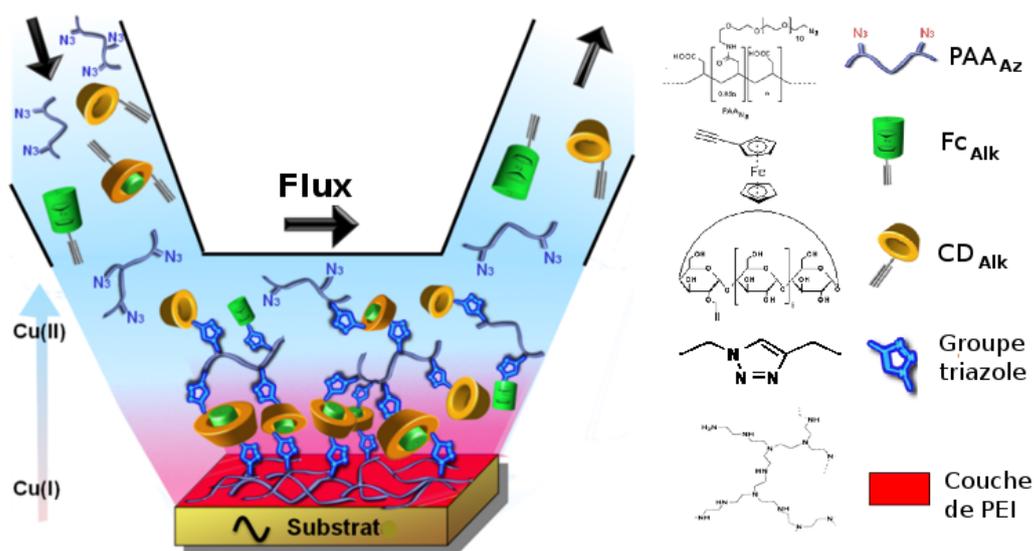


FIGURE 5.1 – Représentation schématique de l'assemblage par approche morphogénique d'un film polymère composé de PAA_{Az} , Fc_{Alk} , et CD_{Alk} . Le greffage sur PAA_{Az} par réaction click des groupements Fc et CD est électrocontrôlé à l'électrode et l'assemblage des chaînes polymères repose sur les interactions hôte-invité. Une sous-couche de PEI est déposée au préalable sur l'électrode pour ancrer électrostatiquement le film sur le substrat.

5.2 Résultats et discussion

5.2.1 Démonstration du concept

Un mélange eau/éthanol (50/50) a été utilisé pour solubiliser FC_{Alk} et CD_{Alk} à une concentration de 1 mM en présence de 0,6 mM de $CuSO_4$. Les chaînes polymères ont été solubilisées à une concentration de 0,25 g/L (soit une concentration en groupements azides de 0,1 mM environ) à pH 3,5. Ce large excès de fonctions alcynes par rapport aux groupements azides a pour but d'induire une réaction totale des fonctions azides portées par PAA_{Az} . L'application au substrat d'une voltamétrie cyclique entre -350 mV et 750 mV à la vitesse de balayage de 50 mV/s (référence Ag/AgCl) résulte en un dépôt continu de matière sur l'électrode d'après les mesures de QCM-D (figure 5.2).

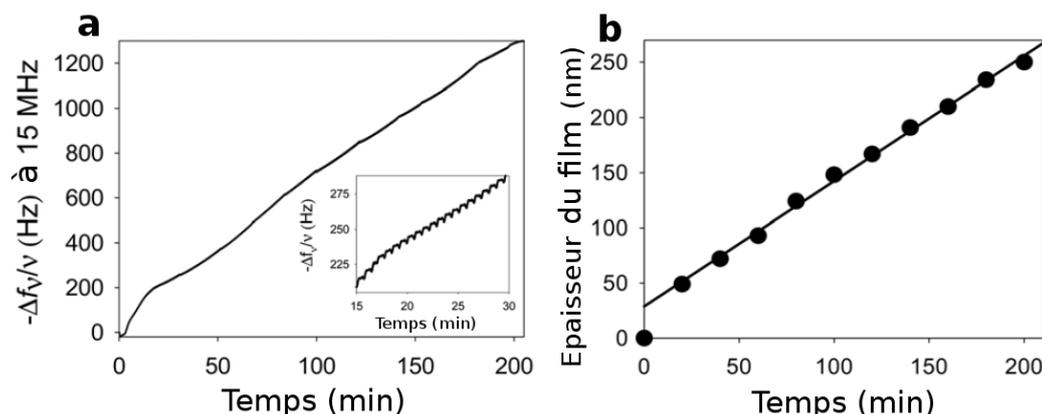


FIGURE 5.2 – Évolution (a) de la fréquence normalisée, mesurée par QCM-D à 15 MHz, et (b) de l'épaisseur calculée par le modèle de Voigt-Voinova [Voinova 1999]) en fonction du temps d'un film PEI- $(FC_{Alk}/CD_{Alk}/PAA_{Az})$ obtenu à partir d'une solution eau/éthanol 50/50 de 1 mM de FC_{Alk} et CD_{Alk} et 0,25 g/L de PAA_{Az} en présence de 0,6 mM de $CuSO_4$ à pH 3,5 lorsqu'une VC entre -350 mV et +750 mV à une vitesse de balayage de 50 mV/s (référence Ag/AgCl) est appliquée. L'épaisseur calculée est corrigée de la contribution due à l'adsorption électrostatique de PAA_{Az} sur PEI.

La variation de fréquence mesurée par QCM-D atteint plus de 1200 Hz après 200 minutes de VC (figure 5.2 a). De petites oscillations sont surimposées au signal de QCM-D pendant la construction du film et sont attribuées au cycle de dépôt/dissolution de Cu^0 pendant la VC (insert de la figure 5.2 a). L'épaisseur, corrigée de l'adsorption électrostatique et calculée selon le modèle de Voigt-Voinova [Voinova 1999]), atteint 180 et 250 nm environ après respectivement 120 et 200 min-

utes d'assemblage (figure 5.2 b). Après une période d'environ 20 minutes, le dépôt semble croître de façon linéaire avec le temps d'application de la VC. La vitesse rapide de construction constatée lors des 20 premières minutes peut être attribuée à l'étape d'adsorption électrostatique de PAA_{Az} sur la sous-couche de PEI. En effet, elle entraîne une forte concentration de fonctions azides au voisinage de l'électrode et peut d'accélérer la réaction click. Le comportement de dépôt linéaire de masse sur de longues périodes de VC diffère des systèmes d'auto-construction basés sur le couplage par réaction click en milieu aqueux (paragraphe 4.2.1.3). Une augmentation du temps de vie du morphogène Cu^+ dans un mélange 50/50 d'eau et d'éthanol pourrait expliquer cette différence.

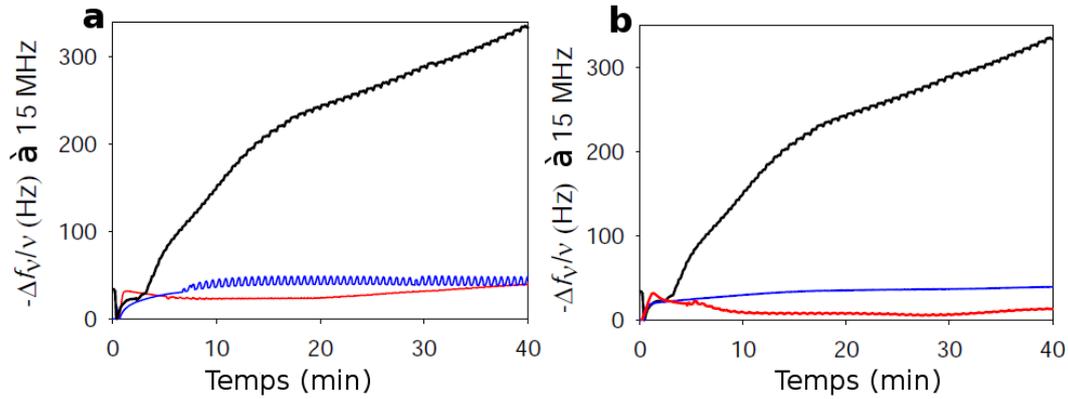


FIGURE 5.3 – Évolution de la fréquence normalisée, mesurée par QCM-D à 15 MHz en fonction du temps, d'un cristal recouvert de PEI (a) au contact d'une solution eau/éthanol 50/50 de $(F_{cAlk}, C_{DAlk}, PAA_{Az})$ (ligne noire), (F_{cAlk}, PAA_{Az}) (ligne bleue) et (C_{DAlk}, PAA_{Az}) (ligne rouge) en présence de 0,6 mM de $CuSO_4$ à pH 3,5 lorsqu'une VC entre -350 mV et +750 mV à une vitesse de balayage de 50 mV/s (référence Ag/AgCl) est appliquée pendant 40 minutes, (b) d'une solution eau/éthanol 50/50 à pH 3,5 de $(F_{cAlk}, C_{DAlk}, PAA_{Az})$ (ligne noire), sans $CuSO_4$ en solution (ligne bleue), lorsqu'une VC entre -350 mV et +750 mV à une vitesse de balayage de 50 mV/s (référence Ag/AgCl) est appliquée pendant 40 minutes ou de $(F_{cAlk}, C_{DAlk}, PAA_{Az})$ sans VC appliquée (ligne rouge).

Afin de déterminer si le dépôt mesuré par QCM-D est dû au mode d'assemblage postulé sur la figure 5.1, un des constituants a été retiré de la solution de construction (figure 5.3). Après 40 minutes de VC, aucune variation de fréquence de plus de 20 Hz (mesurée à 15 MHz) n'a été mesurée lorsque l'un des constituants était manquant dans la solution. Le mélange standard de construction donne une valeur de 300 Hz (figure 5.3 a). La réaction de complexation entre molécules hôtes et invitées semble donc nécessaire à l'auto-construction. De plus, l'influence

de la réaction click électrocontrôlée sur l'auto-construction du film a été étudiée (figure 5.3 b). Lorsqu'aucun potentiel n'est appliqué ou que le Cu^{2+} , précurseur de Cu^+ , n'est pas présent en solution, seul un faible dépôt est mesuré par QCM-D. Ce dépôt peut résulter de l'adsorption électrostatique d'une couche de PAA_{Az} sur la sous-couche de PEI. La réaction click électrocontrôlée semble ainsi nécessaire pour l'auto-construction des revêtements.

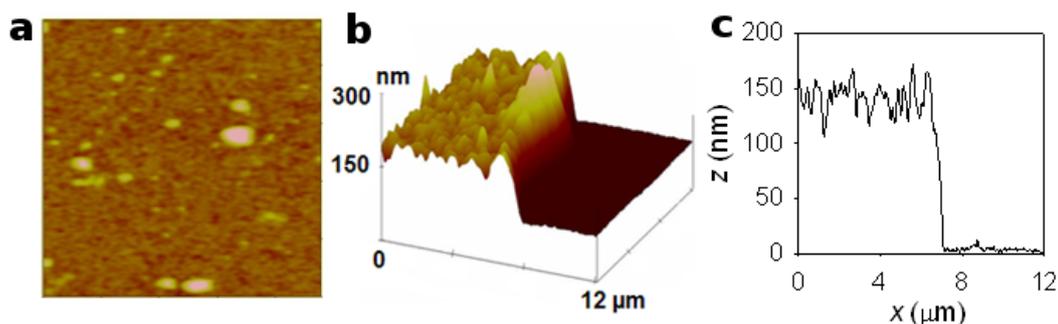


FIGURE 5.4 – Images AFM de hauteur typiques, obtenues en milieu liquide (eau/éthanol 50/50 à pH 3,5) et en mode contact de films de $PEI-(F_{C_{Alk}}-CD_{Alk}-PAA_{Az})$ assemblés après 120 minutes de VC entre -350 mV et +750 mV à une vitesse de balayage de 50 mV/s (référence Ag/AgCl). (a) Images de topographie de $12 \mu\text{m} \times 12 \mu\text{m}$ d'un film non-rayé à pH 3,5 avec une échelle en z de 0 à 300 nm, (b) image 3D d'une rayure à pH 3,5 et (c) profil correspondant.

Des mesures d'AFM en mode contact ont été effectuées dans un mélange 50/50 d'eau et d'éthanol sur des films auto-construits après 120 minutes de VC (figure 5.4). La surface apparaît totalement recouverte par le film avec une rugosité, estimée à partir d'image de $12 \mu\text{m} \times 12 \mu\text{m}$, de 20 nm environ (figure 5.4 a). L'épaisseur mesurée après rayure du film est d'environ 150 nm (figure 5.4 b et c), en accord avec l'épaisseur calculée d'après les données de QCM-D (figure 5.2).

5.2.2 Réactions en compétition

L'auto-construction des films $PEI-(PAA_{Az}-Fc_{Alk}-CD_{Alk})$ dépend de l'efficacité de la réaction click de greffage des groupements hôtes et invités sur les chaînes de PAA mais aussi de la complexation entre CD et Fc. A chacun de ces deux niveaux, des processus de compétition peuvent survenir (figure 5.5).

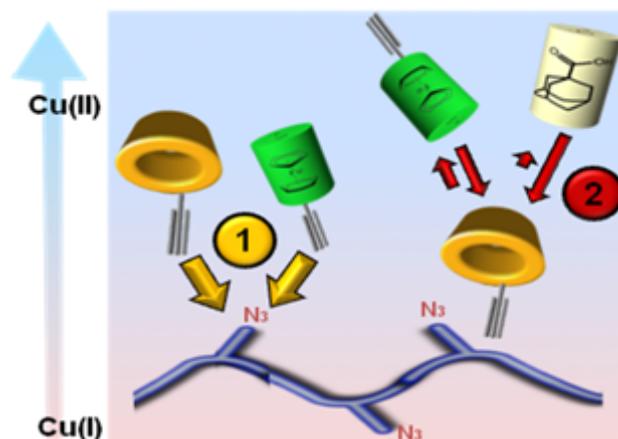


FIGURE 5.5 – Représentation schématique des compétitions possibles au niveau des deux réactions impliquées dans l'auto-construction des revêtements. La fonctionnalisation des chaînes polymères par réaction de couplage click avec Fc_{Alk} et CD_{Alk} (1), et la complexation entre molécules hôtes et invitées en présence d'un compétiteur acide 1-adamantane carboxylique non-clicquable (AD) (2).

Le premier processus de compétition concerne la réaction click de couplage. Les deux molécules portant des groupements alcynes entrent en compétition pour la fonctionnalisation des chaînes polymères portant des fonctions azides (figure 5.5 1). Ainsi, si la réactivité ou la concentration de Fc_{Alk} (respectivement CD_{Alk}) excède trop largement celle de son compétiteur CD_{Alk} (respectivement Fc_{Alk}), la construction du film pourrait être défavorisée. En effet, ce cas de figure pourrait mener à la fonctionnalisation des chaînes de PAA principalement par des groupements Fc (respectivement CD), diminuant ainsi les interactions hôte-invité entre les chaînes polymères. Dans les conditions standard d'assemblage, les concentrations de Fc_{Alk} et CD_{Alk} ont par conséquent été fixées à une valeur commune de 1 mM.

Le second processus de compétition concerne la complexation entre molécules hôtes et invitées. Pour que cette étape contribue efficacement à l'assemblage d'un film, il faut que les molécules impliquées dans la complexation portent des groupe-

ments alcynes de manière à pouvoir se coupler covalamment aux chaînes polymères avant ou après la formation du complexe d'inclusion moléculaire. Si un compétiteur ne portant pas de groupement alcyne (ferrocène, adamantane, ou β -cyclodextrines non modifiée) est introduit dans le mélange pendant l'assemblage du film, il peut réduire la disponibilité des partenaires fonctionnels et ainsi défavoriser l'auto-construction (figure 5.5 2).

La compétition entre les molécules portant des fonctions alcynes pour le greffage sur les chaînes polymères par réaction click a été étudiée. Le rapport en molécules CD_{Alk}/Fc_{Alk} en solution a été varié tout en maintenant la concentration totale en fonctions alcynes à sa valeur standard (2 mM). La figure 5.6 présente l'évolution de l'épaisseur calculée des échantillons obtenus après 120 minutes de VC pour différentes valeurs du rapport CD_{Alk}/Fc_{Alk} .

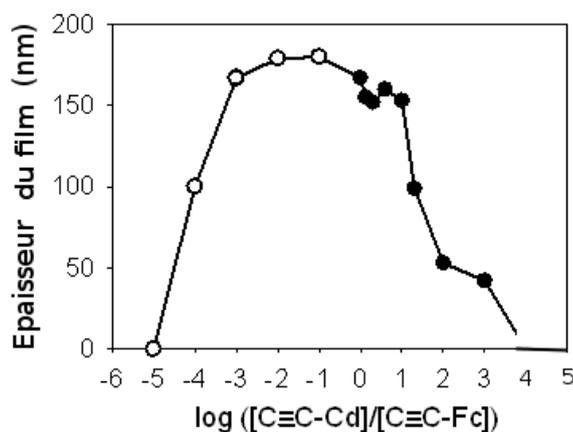


FIGURE 5.6 – Évolution de l'épaisseur calculée selon le modèle de Voigt-Voinova [Voinova 1999] d'un film $PEI-(PAA_{Az}-Fc_{Alk}-CD_{Alk})$ après 120 minutes d'assemblage en fonction du logarithme du rapport molaire CD_{Alk}/Fc_{Alk} lorsque Fc_{Alk} (○) ou CD_{Alk} (●) est majoritaire). L'épaisseur calculée est corrigée de la contribution due à l'adsorption électrostatique de PAA_{Az} sur PEI.

Lorsque le rapport CD_{Alk}/Fc_{Alk} est compris entre 10^{-3} et 10, l'auto-construction des films semble similaire, avec des épaisseurs calculées variant de 150 nm à 170 nm. En dessous de 10^{-3} , la construction du film est plus lente, de même que pour des valeurs du rapport supérieures à 10. Une réactivité supérieure pour le couplage click de CD_{Alk} par rapport à Fc_{Alk} peut expliquer l'asymétrie du résultat [Meldal 2008]. Le fait que l'assemblage ne soit pas perturbé sur une large bande du rapport CD_{Alk}/Fc_{Alk} suggère également qu'il est possible d'assembler des films au

sein desquels la quantité de Fc_{Alk} (respectivement CD_{Alk} est largement supérieure à celle de CD_{Alk} (respectivement Fc_{Alk}). Si le rapport CD_{Alk}/Fc_{Alk} sort de la zone $[10^{-3}; 10]$ l'épaisseur des films chute brutalement. Ainsi, pour ces échantillons, le mélange de construction est trop déséquilibré et la réaction click semble mener quasiment à la fonctionnalisation des chaînes polymères par un seul type de molécule. Par exemple, en cas d'excès de Fc_{Alk} , la disponibilité des cavités CD pourrait diminuer. L'auto-construction des revêtements semble ainsi fortement pénalisée.

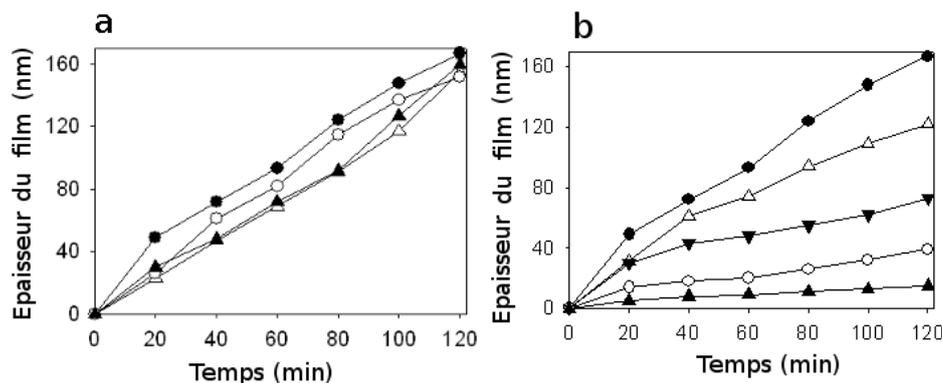


FIGURE 5.7 – Évolution de l'épaisseur, calculée selon le modèle de Voigt-Voinova [Voinova 1999] en fonction du temps, d'un film $PEI-(PAA_{Az}-Fc_{Alk}-CD_{Alk})$ auto-construit (a) en absence et (b) en présence d'acide 1-adamantane carboxylique (Ad) lorsque la concentration de Fc_{Alk} en solution vaut 1mM (●), 0,9 mM (Δ), 0,75 mM (▼), 0,5 mM (○) et 0,25 mM (▲). Les concentrations de CD_{Alk} et des fonctions azides sont maintenues à 1 mM et 0,1 mM, et la concentration $[Fc_{Alk} + AD]$ vaut toujours 1 mM. Les épaisseurs calculées sont corrigées de la contribution due à l'adsorption électrostatique de PAA_{Az} sur PEI.

Le second niveau de compétition concerne la complexation entre molécules hôtes et invitées. La concentration de Fc_{Alk} dans la solution de construction a été diminuée graduellement de sa valeur initiale (1 mM) à 0,9, 0,75, 0,5, et 0,25 mM tandis que la concentration de CD_{Alk} a été maintenue à 1 mM (figure 5.7 a). L'évolution de l'épaisseur du film ne semble pas affectée par ces variations de concentration. Ce résultat est cohérent avec la tendance observée sur la figure 5.6. Dans une deuxième série d'expériences, la diminution de la concentration de Fc_{Alk} a été compensée par un ajout d'acide 1-adamantane carboxylique non cliquable (Ad) dans la solution. L'affinité des molécules de CD pour les molécules d'Ad est connue pour être plus forte qu'avec les groupements Fc. Ainsi, la constante de complexation dans l'eau des groupements CD et Fc vaut $Log K \approx 3,2$ [Rekharsky 1998] contre $Log K \approx 4,5$ pour les groupements CD et Ad [Rekharsky 1998]. Lorsque la concentration d'Ad en

solution augmente, les épaisseurs des films diminuent, passant de 160 nm à environ 15 nm (figure 5.7 b). Il semble ainsi que la meilleure affinité des fonctions CD pour les groupes Ad libres et non-fonctionnalisés inhibe la croissance des revêtements.

5.2.3 Réponse des films à un stimulus externe

5.2.3.1 Stimuli possibles

La réponse des films $PEI-(PAA_{Az}-FC_{Alk}-CD_{Alk})$ à des stimuli externes a été étudiée. Ainsi, trois stimuli différents, pouvant chacun mener à une déstabilisation des interactions hôte-invité, ont été envisagés (figure 5.8).

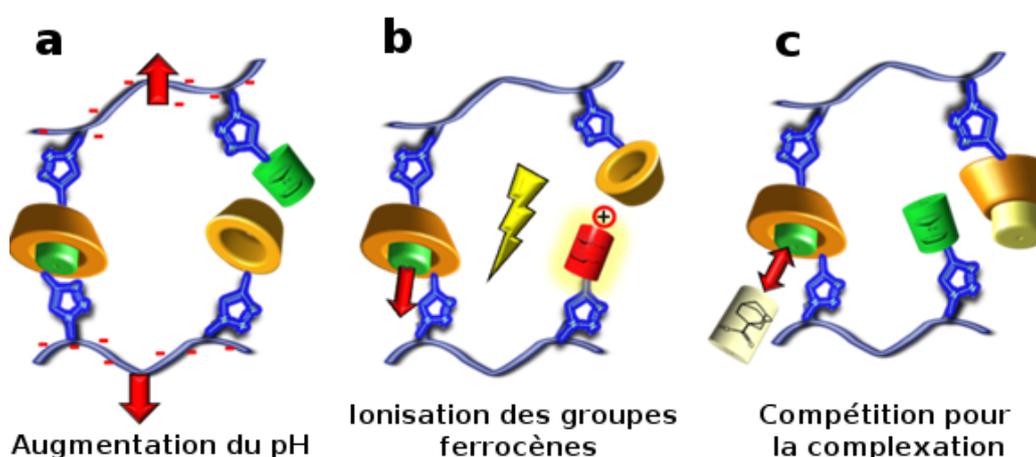


FIGURE 5.8 – Représentation schématique des stimuli externes susceptibles de dissoudre les revêtements $PEI-(PAA_{Az}-FC_{Alk}-CD_{Alk})$ auto-construits (a) par augmentation du pH du milieu, (b) par ionisation électrochimique des fonctions ferrocènes et (c) par injection d'un compétiteur pour la complexation.

Les films auto-construits par approche morphogénique à partir d'une solution de PAA_{Az} , FC_{Alk} et CD_{Alk} sont composés de chaînes polyanioniques liées entre elles par des complexes de type hôte-invité. La nature du polymère ainsi que le type d'interaction les liant peuvent être sensibles à un ou plusieurs stimuli. Ainsi, une augmentation du pH de la solution au contact du film induit une répulsion électrostatique entre les chaînes polyanioniques par déprotonation des fonctions acides carboxyliques du PAA (figure 5.8 a). Cette répulsion peut mener soit à un gonflement du film soit à sa dissolution si les points de réticulation entre les chaînes ne sont pas assez forts.

Le complexe hôte-invité est formé par l'inclusion d'un groupement ferrocène dans la cavité d'un groupement β -cyclodextrine. Cette interaction est favorisée notamment parce que l'interaction du Fc (hydrophobe) avec la cavité est meilleure qu'avec le milieu aqueux. Cependant, le Fc est une molécule électro-active qu'il est possible d'ioniser par application d'un potentiel électrique [Matsue 1985, Kaifer 1999]. Le ferrocenium ainsi généré possède des propriétés hydrophiles et le complexe hôte-invité est beaucoup moins favorable (figure 5.8 b).

Le complexe hôte-invité est un assemblage dynamique entre les groupements CD et Fc. Si un compétiteur (non cliquable) pour la complexation, possédant une meilleure constante de réaction avec CD ou Fc, est injecté en excès dans le film, il pourrait remplacer tout les sites de complexation et ainsi mener à la dissolution du film (figure 5.8 c). L'acide 1-adamantane carboxylique (Ad) constitue un bon candidat pour cette approche.

5.2.3.2 Réponse des films à différents stimuli

Changements de pH. Les films sont principalement composés de chaînes de poly(acide acrylique) portant des fonctions acides carboxyliques et susceptibles de se protoner/déprotoner selon le pH du milieu (avec pKa de 4,3 [Kajiwara 1992, Kurkuri 2004, Lee 1999]). Il est ainsi possible d'induire une répulsion électrostatique entre les chaînes de polyanions en augmentant le pH de la solution au contact du film. Le pH de la solution au contact d'un film $PEI-(PAA_{Az}-Fc_{Alk}-CD_{Alk})$ a été changé de sa valeur initiale (3,5) à pH 9,5 (figure 5.9 a). La variation de fréquence normalisée mesurée par QCM-D diminue de 800 Hz à 250 Hz environ lorsque le pH augmente. L'épaisseur du film, calculée selon le modèle de Voigt-Voinova, diminue de 150 à 23 nm. Lorsque le pH de la solution est à nouveau fixé à pH 3,5, le signal mesuré par QCM-D ne varie pas. Ce comportement suggère une perte de masse irréversible du film : il semble y avoir dissolution du revêtement. Un comportement similaire est observé pour le film $PEI-(PAA_{Az}-Ad_{Alk}-CD_{Alk})$ au contact d'une solution de pH 9,5 (figure 5.9 b). L'épaisseur calculée du film diminue de 67 nm à 16 nm lors de l'augmentation du pH de 3,5 à 9,5. Ainsi, contrairement aux films réticulés par liaisons covalentes (figure 4.14, paragraphe 4.2.3.2), la réticulation des chaînes au moyen d'interactions de type hôte-invité semble trop faible pour résister à la force de répulsion électrostatique entre les chaînes de PAA à pH 9,5.

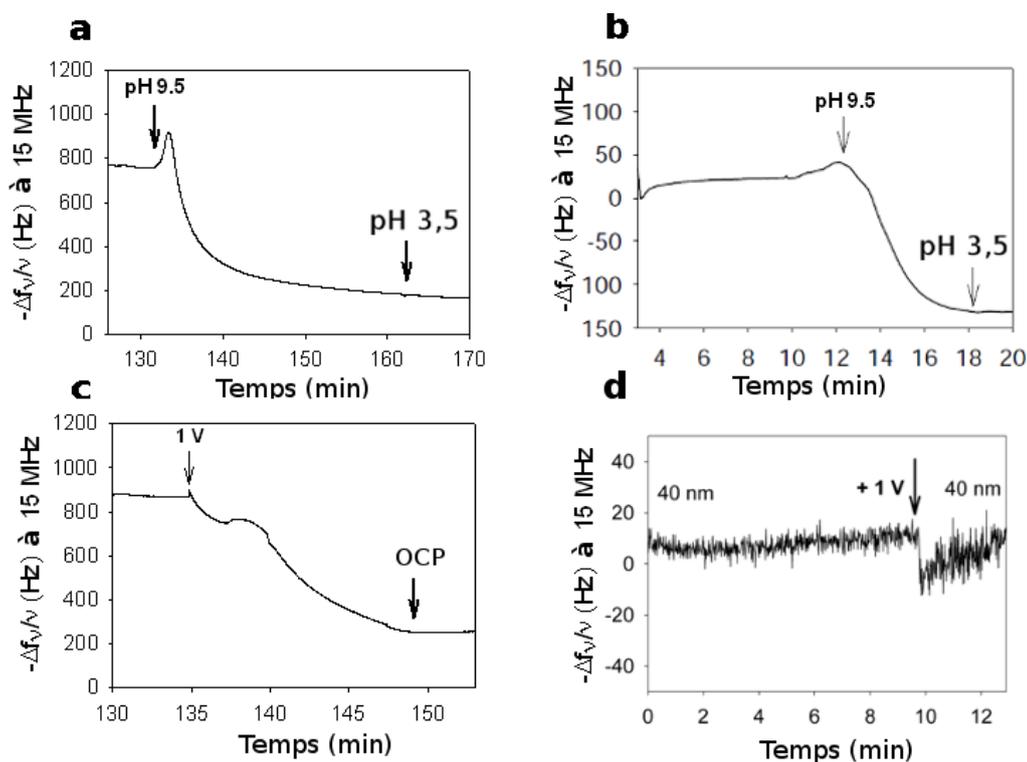


FIGURE 5.9 – Évolution de la fréquence normalisée, mesurée par QCM-D à 15 MHz en fonction du temps, d'un cristal recouvert d'un film $PEI-(PAA_{Az}-Fc_{Alk}-CD_{Alk})$ (a,c) et $PEI-(PAA_{Az}-Ad_{Alk}-CD_{Alk})$ (c,d) lorsque le pH de la solution en contact avec le film augmente de pH 3,5 à 9,5 (a,b) ou lorsqu'une ddp de +1V est appliquée au substrat en présence d'une solution 0,5 M $NaNO_3$ à pH 3,5 (c,d). Les films ont été auto-construits sur une couche de PEI à partir d'une solution de 1 mM de CD_{Alk} , 1 mM de Fc_{Alk} (respectivement Ad_{Alk}) et 0,25 g/L de PAA_{Az} par application d'une VC entre -350 mV et +750 mV à une vitesse de 50 mV/s (référence Ag/AgCl) pendant 120 minutes.

Application d'une ddp électrique. L'interaction entre les groupements Fc et CD est fortement dépendante de l'hydrophobicité des groupes Fc. Par application d'une ddp , il est possible de ioniser ces fonctions Fc en groupes ferrocéniums hydrophiles. L'interaction hôte-invité avec les groupements CD est alors défavorisée. Un film $PEI-(PAA_{Az}-Fc_{Alk}-CD_{Alk})$ auto-construit sur un substrat d'ITO a été soumis à un potentiel de +1V (référence Ag/AgCl) sous un flux de 0,1 mL/min d'une solution de 0,5 M $NaNO_3$ à pH 3,5 (figure 5.9 c). La variation de fréquence normalisée mesurée par QCM-D diminue de 900 Hz à 300 Hz environ lorsque le potentiel est appliqué. Les épaisseurs de film correspondantes, calculées selon le modèle de Voigt-Voinova, diminuent de 155 à 65 nm. Lorsque le potentiel n'est plus appliqué (OCP), le signal de QCM-D ne varie pas. Ce résultat suggère une perte de

masse irréversible du film indiquant sa dissolution partielle. Ainsi, un nombre suffisant de complexes hôtes-invités semblent avoir été désassemblés par ionisation des fonctions ferrocènes hydrophobes en ferrocéniums hydrophiles. Le même protocole électrochimique d'ionisation a été appliqué à un film $PEI-(PAA_{Az}-Ad_{Alk}-CD_{Alk})$ (figure 5.9 d). Aucune variation significative de fréquence ou d'épaisseur calculée n'a été mesurée. Ce résultat est cohérent puisque le groupement adamantane n'est pas électro-actif.

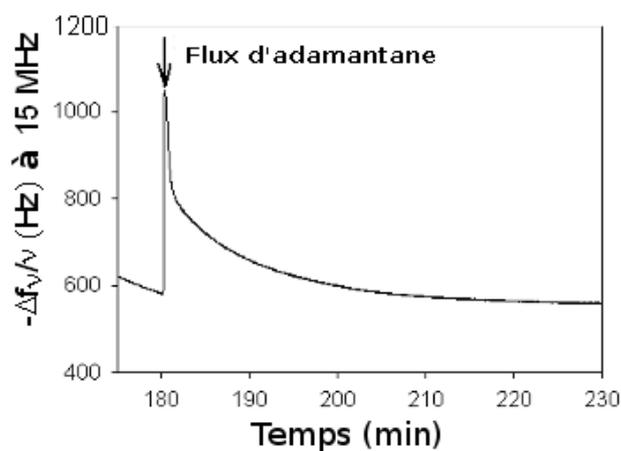


FIGURE 5.10 – Évolution de la fréquence normalisée, mesurée par QCM-D à 15 MHz en fonction du temps, d'un cristal recouvert d'un film auto-construit $PEI-(PAA_{Az}-Fc_{Alk}-CD_{Alk})$ au contact d'une solution eau/éthanol (50/50) saturée en acide 1-adamantane carboxylique injectée sous un flux de 0,1 mL/min. Le film a été auto-construit sur une couche de PEI application pendant 120 minutes d'une VC entre -350 mV et +750 mV à la vitesse 50 mV/s (référence Ag/AgCl) au contact d'une solution de 1 mM de CD_{Alk} , 1 mM de Fc_{Alk} et 0,25 g/L de PAA_{Az} .

Injection d'un compétiteur pour la complexation. Le complexe hôte-invité est un assemblage dynamique. Si un compétiteur possédant une meilleure constante de réaction avec CD ou Fc, est injecté en excès dans le film, il pourrait remplacer tout les sites de complexation et mener à la dissolution du film. La réponse d'un film auto-construit $PEI-(PAA_{Az}-Fc_{Alk}-CD_{Alk})$ lors de l'injection sous flux (0,1 mL/min) d'une solution saturée en Ad a été étudiée par QCM-D (figure 5.10). Le signal de fréquence normalisée ne varie pas significativement, suggérant que la masse déposée sur le cristal reste constante. Ce comportement semble indiquer que trop peu de complexes Fc/CD sont désassemblés en présence du compétiteur Ad pour mener à la dissolution du film. La résistance du film à ce traitement pourrait provenir

du fait que les nombreuses liaisons hôte-invité entre les chaînes de PAA permettent statistiquement de prévenir le désassemblage simultané de plusieurs complexes.

5.2.4 Chargement et libération de molécules hydrophobes

La possibilité d'assembler des films à partir de mélanges de molécules hôtes et invitées avec un excès de molécules hôtes a été démontrée au paragraphe 5.2.2. Si l'excès de molécules hôtes se retrouve également dans le film auto-construit, il peut être possible de charger des molécules hydrophobes de taille adéquate dans le film par interaction avec les fonctions CD "vides" du film.

Afin d'étudier ce concept, des films $PEI-(PAA_{Az}-Ad_{Alk}-CD_{Alk})$ ont été auto-construits à partir de solutions contenant les molécules CD_{Alk} et Ad_{Alk} dans un rapport molaire CD_{Alk}/Ad_{Alk} variant de 1 à 9. Le suivi de la construction de ce type de film pour un rapport CD_{Alk}/Ad_{Alk} de 1 est présenté sur la figure 5.11. Après 120 minutes d'auto-assemblage, la variation de fréquence normalisée et mesurée par QCM-D vaut environ 500 Hz (figure 5.11 a) ce qui correspond à une épaisseur calculée de 190 nm (figure 5.11 b).

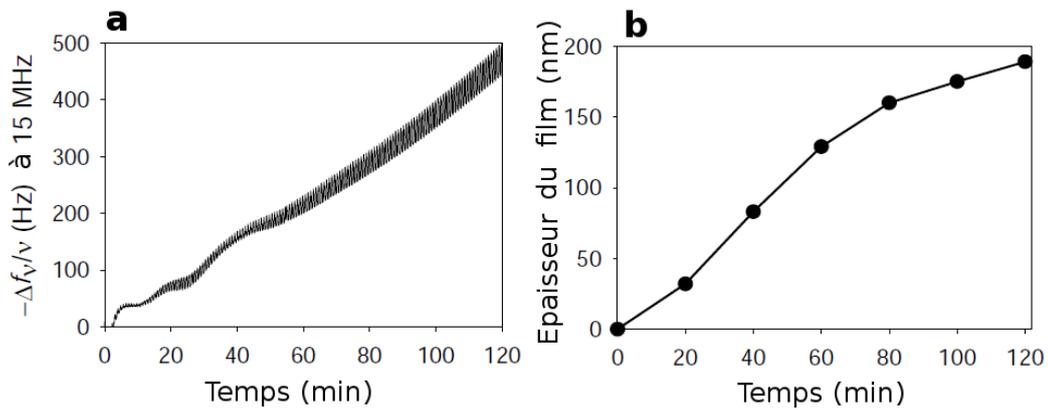


FIGURE 5.11 – Évolution (a) de la fréquence normalisée, mesurée par QCM-D à 15 MHz en fonction du temps, et (b) de l'épaisseur, calculée par le modèle de Voigt-Voinova [Voinova 1999], d'un film $PEI-(PAA_{Az}-Ad_{Alk}-CD_{Alk})$ auto-construit à partir d'une solution eau/éthanol 50/50 de 1 mM de Ad_{Alk} et CD_{Alk} et 0,25 g/L de PAA_{Az} (correspondant à une concentration de 0,1 mM en groupes azides) en présence de 0,6 mM de $CuSO_4$ à pH 3,5 lorsqu'une VC entre -350 mV et +750 mV à une vitesse de balayage de 50 mV/s (référence Ag/AgCl) est appliquée. L'épaisseur calculée est corrigée de la contribution due à l'adsorption électrostatique de PAA_{Az} sur PEI.

Chapitre 5. Auto-construction de films de polyelectrolytes basés sur des interactions hôte-invité par approche morphogénique

Des films $PEI-(PAA_{Az}-Ad_{Alk}-CD_{Alk})$ de 150 nm d'épaisseur environ, auto-construits avec des rapports CD_{Alk}/Ad_{Alk} de 1 à 9 ont été mis en contact pendant une heure avec une solution d'éthanol contenant 1 M de diméthanolferrocène ($FcMe(OH)_2$). Une photographie des films ainsi traités est présentée sur la figure 5.12 pour des rapports CD_{Alk}/Ad_{Alk} de 3 (b), 9 (a) et sans film sur le substrat (c). L'intensification de la couleur brune lorsque le rapport CD_{Alk}/Ad_{Alk} augmente suggère que la quantité de $FcMe(OH)_2$ piégée dans le film augmente.

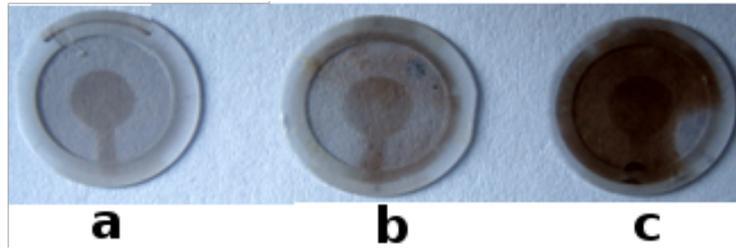


FIGURE 5.12 – Photographie de cristaux de QCM-D à base d'ITO nu (a) ou couvert d'un film $PEI-(PAA_{Az}-Ad_{Alk}-CD_{Alk})$ avec un rapport CD_{Alk}/Ad_{Alk} valant 3 (b) ou 9 (c) après une heure de contact avec une solution de 1 M de $FcMe(OH)_2$.

Les molécules de ferrocènes sont électroactives à 330 mV (référence Ag/AgCl) et détectables par spectroscopie UV-Visible à une longueur d'onde de 196 nm correspondant à une transition de type $\pi - \pi^*$ [Kobayashi 1990, Zhang 2009a]. Les films $PEI-(PAA_{Az}-Ad_{Alk}-CD_{Alk})$ chargés en $FcMe(OH)_2$ ont ainsi été caractérisés par VC dans une solution de 0,5 M $NaNO_3$ à pH 3,5 et par spectroscopie d'absorbance à 196 nm. La figure 5.13 présente l'évolution de l'absorbance à 196 nm et de l'intensité électrique à 330 mV de films chargés en $FcMe(OH)_2$ en fonction du rapport CD_{Alk}/Ad_{Alk} utilisé pour assembler les revêtements (figure 5.13 a). Lorsque le rapport CD_{Alk}/Ad_{Alk} est égal à 1, l'intensité électrique du Fc piégé dans le film est de 6 μA . Lorsque le rapport augmente à 9, l'intensité électrique atteint 10 μA . Ces résultats suggèrent que la quantité de $FcMe(OH)_2$ piégée dans le film augmente avec le rapport CD_{Alk}/Ad_{Alk} dans la solution de construction. De même, l'absorbance du film contenant les groupements Fc piégés augmente d'un facteur 2 lorsque le rapport CD_{Alk}/Ad_{Alk} augmente de 1 à 9. Il semble ainsi qu'un excès en molécules hôtes dans la solution de construction du film induit un excès dans la composition de celui-ci.

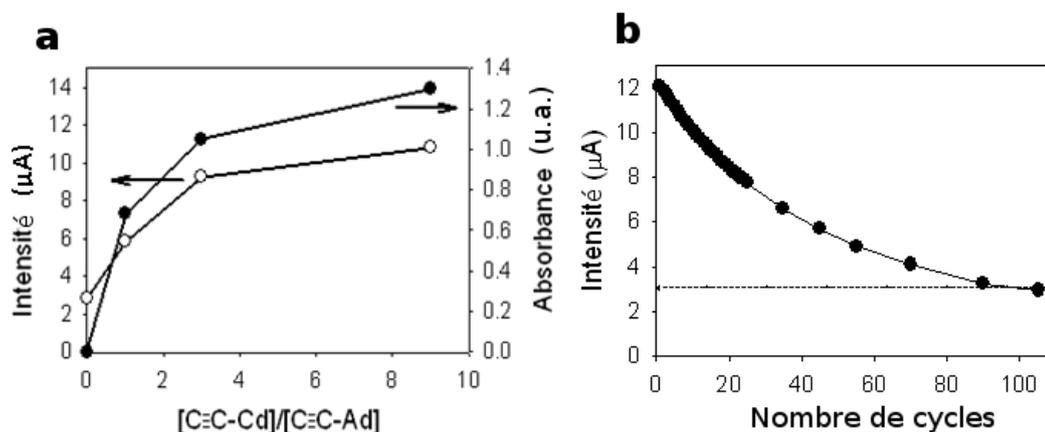


FIGURE 5.13 – (a) Évolution de l'absorbance à 196 nm et de l'intensité électrique mesurée à 330 mV en fonction du rapport CD_{Alk}/Ad_{Alk} en solution d'un film $PEI-(PAA_{Az}-Ad_{Alk}-CD_{Alk})$ au contact d'une solution de 0,5 M $NaNO_3$ à pH 3,5. (b) Évolution de l'intensité électrique mesurée à 330 mV en fonction du nombre de cycles de VC d'un film $PEI-(PAA_{Az}-Ad_{Alk}-CD_{Alk})$ au contact d'une solution de 0,5 M $NaNO_3$ à pH 3,5. Les films ont préalablement été traités pendant une heure avec une solution d'éthanol 1 M de $FcMe(OH)_2$. Les VC ont été appliquées entre 0 et 800 mV à la vitesse de 10 mV/s (référence Ag/AgCl).

Les molécules de $FcMe(OH)_2$, utilisées pour démontrer la capacité des films $PEI-(PAA_{Az}-Ad_{Alk}-CD_{Alk})$ à piéger des molécules hydrophobes de tailles adéquates, sont électroactives. L'oxydation des molécules de $FcMe(OH)_2$ piégées dans le film a ainsi été étudiée dans le but d'induire leur libération (figure 5.13 b). Une VC entre 0 et 800 mV à la vitesse de 10 mV/s (référence Ag/AgCl) a été appliquée aux films chargés en $FcMe(OH)_2$ au contact d'une solution de 0,5 M $NaNO_3$ à pH 3,5 injectée sous un flux de 0,1 mL/min. L'évolution de l'intensité électrique à 330 mV en fonction du nombre de cycles de VC appliqués est présentée sur la figure 5.13 b. L'intensité mesurée décroît de 12 μA à 3 μA en 100 cycles de VC environ, rejoignant ainsi la valeur de l'intensité électrique caractéristique d'un cristal d'ITO nu. Ce résultat suggère que la quasi-totalité des molécules de $FcMe(OH)_2$ piégées dans le film ont été libérées sous l'effet du stimulus électrique.

5.3 Conclusion

Des films $PEI-(PAA_{Az}-Fc_{Alk}-CD_{Alk})$ et $PEI-(PAA_{Az}-Ad_{Alk}-CD_{Alk})$, dont la cohésion repose sur des interactions de type hôte-invité, ont été auto-construits en utilisant l'approche morphogénique basée sur le contrôle électrochimique de la

Chapitre 5. Auto-construction de films de polyélectrolytes basés sur 170 des interactions hôte-invité par approche morphogénique

réaction de couplage click. Les films $PEI-(PAA_{Az}-Fc_{Alk}-CD_{Alk})$ obtenus, après 120 minutes de VC, atteignent une épaisseur de 150 nm pour une rugosité de 20 nm à pH 3,5.

L'assemblage des revêtements dépend à la fois de l'efficacité de la réaction click et de la formation du complexe hôte-invité. Il est ainsi possible d'influencer ces deux processus. L'injection d'un compétiteur Ad du Fc_{Alk} pour la formation du complexe hôte-invité résulte en une diminution de l'épaisseur des films. La compétition entre Fc_{Alk} et CD_{Alk} pour le greffage par réaction click sur les chaînes de PAA_{Az} a aussi été étudiée. Il est possible d'assembler des films pour des rapports de CD_{Alk}/Fc_{Alk} en solution allant de 10^{-3} à 10.

Il a été montré qu'un excès de fonctions CD_{Alk} dans la solution réactionnelle se répercute au sein du film. Ainsi, en construisant des revêtements $PEI-(PAA_{Az}-Ad_{Alk}-CD_{Alk})$ pour des rapports de CD_{Alk}/Ad_{Alk} variant de 1 à 9, il a été mis en évidence par VC et spectroscopie UV-Visible qu'une quantité de plus en plus importante de $FcMe(OH)_2$ peut être piégée dans le film par contact avec une solution de $FcMe(OH)_2$. Il semble donc que des fonctions CD en excès (et vides) dans le revêtement ont piégé des molécules de $FcMe(OH)_2$. Ces groupements ferrocènes ont pu être libérés par application au substrat d'une VC entre 0 et 800 mV (référence Ag/AgCl). L'oxydation du ferrocène en ferrocénium (chargé positivement) semble induire une libération du Fc préalablement piégé.

La réponse des films aux stimuli externes a été étudiée. L'augmentation du pH de la solution au contact du film à une valeur de 9,5 mène à sa dissolution. Ce comportement, qui diffère de celui constaté pour les films réticulés par liaisons covalentes, est attribué à la plus faible force de cohésion des complexes hôtes-invités comparé aux liaisons covalentes. La répulsion électrostatique entre chaînes de PAA à pH 9,5 semble ainsi plus forte que la cohésion des complexes hôtes-invités. Les complexes ont aussi été désassemblés par voie électrochimique en appliquant +1 V à l'électrode ce qui a mené à la dissolution des films composés de Fc_{Alk} . Les films contenant Ad_{Alk} ont résisté à ce traitement. L'injection d'Ad en excès dans le film sous un flux de 0,1 mL/min n'a pas mené à la dissolution des revêtements de $PEI(PAA_{Az}-Fc_{Alk}-CD_{Alk})$. Ce comportement suggère que la formation des complexes entre fonctions Fc et CD immobilisées dans le film est plus favorable qu'en solution.

Assemblage de films contenant des nanoparticules

Sommaire

| | | |
|------------|--|------------|
| 6.1 | Contexte de l'étude | 171 |
| 6.2 | Résultats et discussion | 172 |
| 6.2.1 | Préparation de nanoparticules cliquables | 172 |
| 6.2.2 | Assemblage couche-par-couche | 175 |
| 6.2.3 | Auto-construction par approche morphogénique | 178 |
| 6.3 | Conclusion | 182 |

6.1 Contexte de l'étude

La construction couche-par-couche de films contenant des nanoparticules (NPs) semi-conductrices (dont TiO_2 , PbS et CdS) chargées négativement a été introduite par le groupe de Kotov en 1995 [Kotov 1995]. Les films hybrides ainsi obtenus sont notamment dotés de propriétés photoélectriques lorsqu'ils sont irradiés par une lampe à mercure. Par la suite, l'incorporation de nanoparticules métalliques au sein de films multicouches a été proposée en 1997 par Schmitt *et al* [Schmitt 1997]. Des films de type $PEI - [(PSS/PAH)_m Au/PAH]_n$, contenant des nanoparticules d'or (Au) de 15 nm, ont ainsi été assemblés de manière à contrôler leur arrangement en modulant l'espacement entre les couches de NPs. Les multicouches hybrides avec NPs ont été particulièrement développées avec pour objectif d'améliorer le contrôle des propriétés optiques (NPs d'or et de silice) [Brust 1998, Yu 2001], électriques (NPs d'or et de plomb et de ferrite) [Kim 2002, Tsakova 2011], capacitives (NPs d'or et de sulfure de zinc) [Promnimit 2008], catalytiques (NPs d'or et

de TiO_2) [Sohn 2002, Dontsova 2011] et magnétiques (NPs de Fe_3O_4) [Pichon 2011] des revêtements. Ainsi, l'équipe de Rubner a récemment obtenu des surfaces déformables antireflets en alternant 14 bicouches de NPs de silices (50 et 100 nm) et de chlorure de PDADMA sur des substrats de PDMS [Wu 2006]. Si l'assemblage des premiers films était basé sur les interactions électrostatiques [Yu 2002], d'autres types d'interactions ont rapidement été exploités. Ainsi, des films contenant des NPs et dont la cohésion repose sur des liaisons hydrogènes [Hao 2000, Jiang 2008] ou sur des liaisons covalentes [Ma 2006] ont été construits. Récemment, des films multicouches ont été assemblés par interaction hôte-invité entre des NPs d'or (7 nm) couvertes de groupements β -cyclodextrines (CD) et une protéine peroxidase greffée de groupements adamantanes [Fragoso 2009]. Ce travail, qui ouvre la voie vers la co-immobilisation d'enzymes et de nanoparticules conductrices sur les électrodes, peut trouver des applications dans le domaine des capteurs biologiques.

En s'inspirant de ce travail, des revêtements de PAA_{Az} et de nanoparticules de Fe_3O_4 de 11 nm de diamètre, dispersées dans l'eau par des groupements éthynyle- β -cyclodextrines (CD_{Alk}) ont été construits par assemblage couche-par-couche et par approche morphogénique. L'objectif de cette étude était de développer une nouvelle approche de réticulation covalente et hôte-invité de films contenant des NPs. La réaction click de Sharpless-Huisgen a été utilisée pour réticuler les constituants par voie électrochimique au voisinage de la surface. Le processus d'assemblage est schématiquement représenté sur la figure 6.1 pour l'approche morphogénique.

6.2 Résultats et discussion

6.2.1 Préparation de nanoparticules cliquables

Les nanoparticules ont été synthétisées par décomposition thermique du $Fe - (stearate)_2$ à 288 °C pendant deux heures dans l'octyl éther en présence d'acide oléique (AO), en collaboration avec Delphine Toulemon (doctorante sous la direction de Benoît Pichon et Sylvie Bégin au sein du groupe DCMI à l'Institut de physique et chimie des matériaux de Strasbourg) [Toulemon 2011]. Cette méthode de synthèse permet d'obtenir directement des NPs de taille et morphologie con-

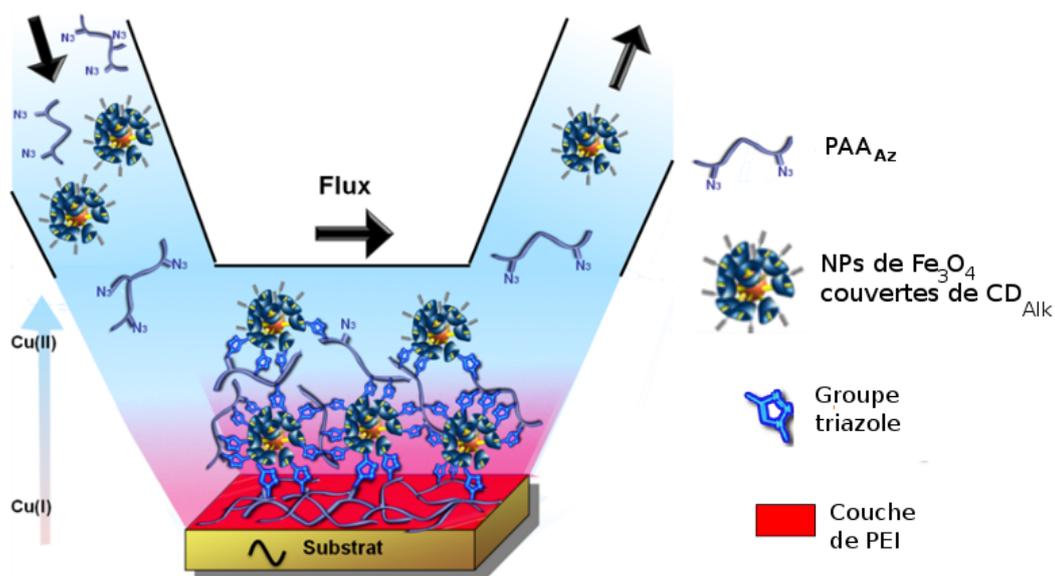


FIGURE 6.1 – Représentation schématique de l'assemblage par approche morphogénique d'un film hybride composé de PAA_{Az} , et de NPs de Fe_3O_4 recouvertes de fonctions CD_{Alk} . La réaction click entre groupements azides et alcynes est électrocontrôlée à l'électrode en appliquant une VC entre -350 mV et $+600$ mV à la vitesse de 50 mV/s (référence Ag/AgCl). Une sous-couche de PEI est déposée au préalable sur l'électrode pour ancrer électrostatiquement le film sur le substrat.

trôlées, fonctionnalisées par des chaînes d'acide oléique hydrophobes et stabilisantes [Demortiere 2011, Park 2004a]. Leurs forme, taille et distribution ont été caractérisées par microscopie électronique à transmission (MET, figure 6.2).

D'après les mesures de microscopie électronique à transmission (MET), les nanoparticules de Fe_3O_4 sont sphériques et de distribution de taille uniforme (figure 6.2 a et b). Une analyse statistique de la distribution en taille des nanoparticules selon leur diamètre suggère qu'elle peut être ajustée par une fonction gaussienne centrée sur une valeur moyenne d'environ 11 nm et avec une largeur à mi-hauteur de $0,99$ nm (figure 6.2 c). Les NPs synthétisées mesurent environ 11 nm de diamètre et sont finement distribuées.

Les NPs obtenues sont recouvertes de chaînes d'acide oléique (AO) hydrophobes et sont dispersables dans le chloroforme et l'hexane. Afin de les disperser dans l'eau, il est nécessaire de diminuer l'hydrophobicité des chaînes d'AO. Celles-ci sont connues pour interagir avec les CD en formant des complexes d'inclusions hydrophiles [Hou 2005]. Par conséquent, un transfert de phase a été effectué par mise en contact pendant 12 h d'une solution de 4 g/L de NPs dans le chloroforme avec une solu-

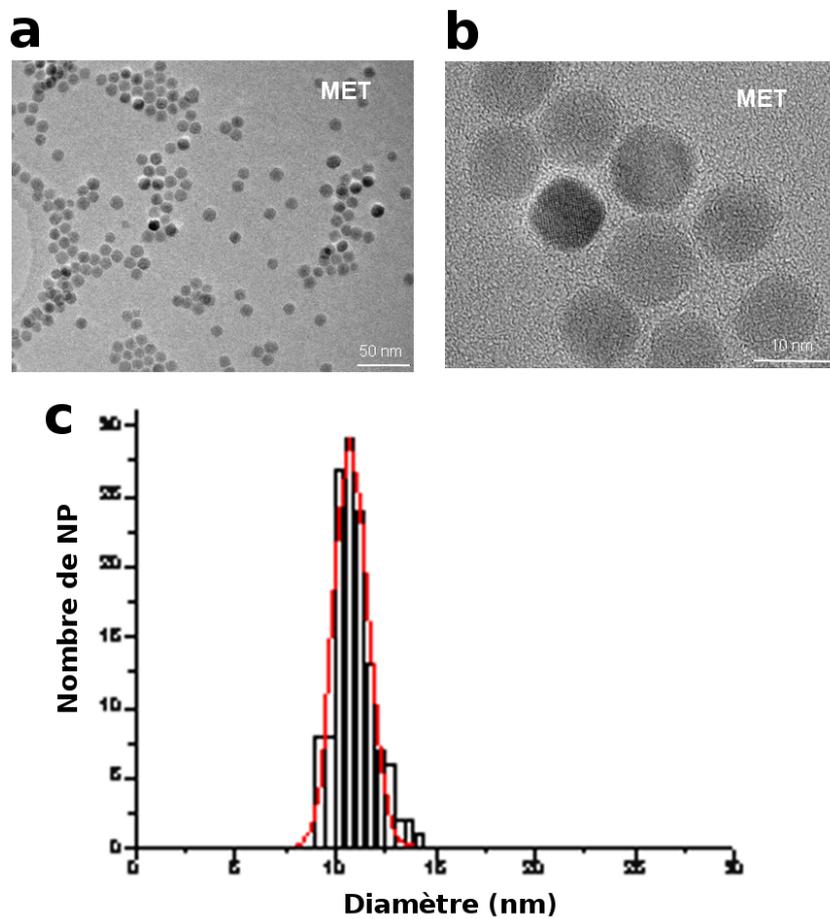


FIGURE 6.2 – Images de transmission obtenue par microscopie électronique de nanoparticules de Fe_3O_4 déposées sur une grille de carbone avec une échelle de 50 nm (a) et 10 nm (b). Histogramme de la répartition en taille des nanoparticules selon leur diamètre (c). La courbe rouge correspond à un ajustement gaussien de la répartition.

tion aqueuse de 3 g/L de CD_{Alk} . Les chaînes d'AO à la surface des NPs ont été complexées par CD_{Alk} et les NP-AO- CD_{Alk} obtenues ont été transférées en phase aqueuse (figure 6.3). La solution aqueuse obtenue par ce procédé est probablement composée de NPs complexées par CD_{Alk} , et des molécules de CD_{Alk} (en excès) “vides” ou complexées avec des chaînes libres d'AO. Dans le cadre des expériences préliminaires décrites dans ce chapitre, ce mélange sera directement utilisé sans étape de purification. Comme la quantité de NPs fonctionnalisées et transférées en phase aqueuse est inconnue, la concentration en NPs en milieu aqueux n'est pas contrôlée.

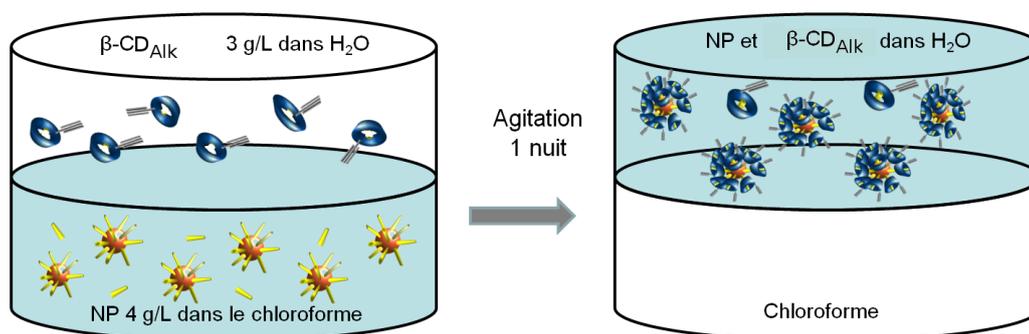


FIGURE 6.3 – Représentation schématique du transfert de phase, entre le chloroforme et la phase aqueuse, des NPs recouvertes de chaînes d'AO hydrophobes grâce à leur complexation par les molécules de CD_{Alk} présentes dans la phase aqueuse. Le transfert est effectif après 12 heures sous agitation.

Une approche de construction de films à base de particules NP-AO- CD_{Alk} consiste à les réticuler avec un polymère portant des fonctions azides par chimie click électrocontrôlée. Le poly(acide acrylique), fonctionnalisé à 5 % avec des groupes azides (PAA_{Az}), a ainsi été utilisé. Sa charge anionique permet à la fois l'ancrage électrostatique du film sur la surface recouverte de PEI, et l'optimisation de la réaction click par attraction électrostatique avec le complexe positif $Alk - Cu^+$ formé par les NP-AO- CD_{Alk} activées par Cu^+ .

6.2.2 Assemblage couche-par-couche

Une première stratégie d'assemblage consiste à déposer couche-par-couche les molécules complémentaires tout en catalysant la réaction par voie électrochimique. Cette approche, analogue au processus de construction de films PEI-(PAA_{Az}/PAA_{Alk}) obtenus étape par étape décrit dans le paragraphe 3.2, est décrite dans la figure 6.4 a. A chaque injection d'un composé cliquable, une ddp réductrice de -350 mV est appliquée pendant 5 minutes au substrat pour générer Cu^+ puis une ddp oxydante de +600 mV est utilisée pour dissoudre le Cu^0 déposé (référence Ag/AgCl). Une solution de 0,5 g/L de PAA_{Az} et une solution de NP-AO- CD_{Alk} ont été utilisées en présence de 0,3 mM de $CuSO_4$ à pH 3.

La variation de fréquence mesurée par la QCM-D pendant la construction d'un film $PEI - (PAA_{Az}/NP - AO - CD_{Alk})_7$ est représentée sur la figure 6.4 b. La fréquence normalisée, mesurée par QCM-D, diminue d'environ 500 Hz après le dépôt

de 7 bicouches ce qui correspond à une épaisseur calculée d'environ 100 nm d'après le modèle de Voigt-Voinova [Voinova 1999].

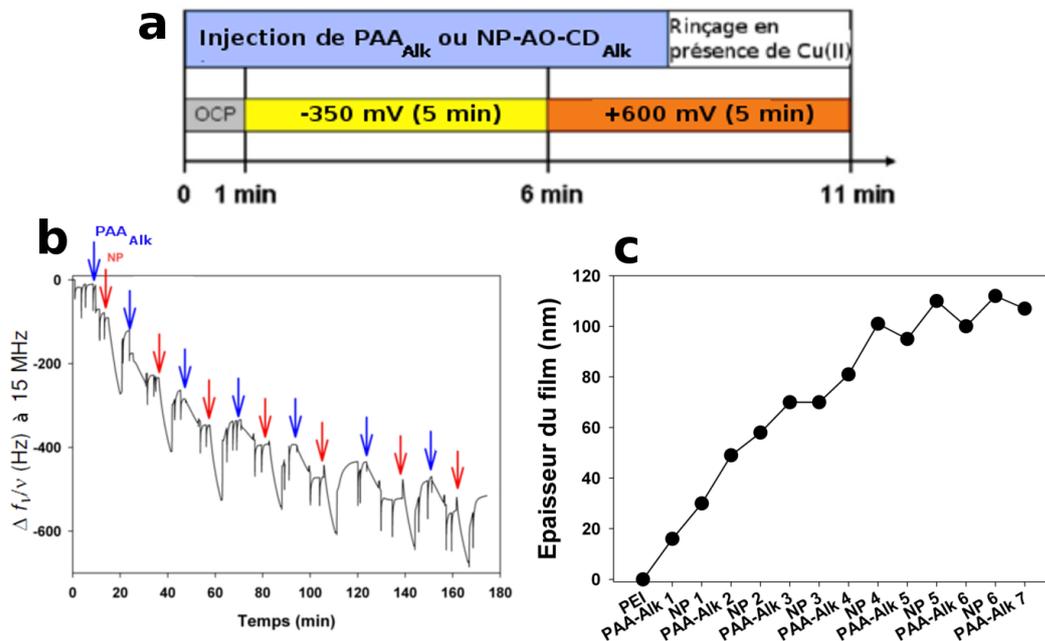


FIGURE 6.4 – (a) Protocole de construction d'une multicouche hybride de PAA_{Az} et de $NP-AO-CD_{Alk}$ réticulée par chimie click électrocontrôlée. (b) Evolution de la fréquence normalisée, mesurée à 15 MHz par QCM-D, et (c) de l'épaisseur calculée correspondante au cours de la construction d'un film $PEI-(PAA_{Az}/NP-AO-CD_{Alk})_7$. Une sous-couche de PEI est déposée au préalable sur l'électrode pour ancrer électrostatiquement le film sur le substrat. L'épaisseur du dépôt est calculée selon le modèle de Voigt-Voinova [Voinova 1999]. Les injections sont représentées par des flèches.

Les dépôts ainsi obtenus ont été étudiés par microscopie AFM en milieu liquide afin de confirmer la formation d'un film (figure 6.5). Le revêtement est homogène, couvre totalement le substrat et présente une rugosité importante (figure 6.5 a). La rugosité, estimée à partir d'une image de taille $25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$, est de 36 nm environ. L'épaisseur, mesurée à partir de surfaces rayées, est d'environ 50 nm (figure 6.5 b et c) contre 100 nm d'après les données de QCM-D. La grande rugosité du film peut expliquer cette différence de valeurs en épaisseur.

La construction du film $PEI-(PAA_{Az}/NP-AO-CD_{Alk})_7$ est terminée par le dépôt d'une couche de NPs, afin de déterminer par des mesures par AFM la topographie du film et mettre en évidence les NPs. Des profils d'images topographiques obtenues par AFM en mode contact et en milieu liquide ont été réalisés (figure 6.5 d). La rugosité de la surface, sur une échelle de $1,5 \mu\text{m}$ présente des struc-

tures récurrentes d'environ 15 nm de hauteur, qui pourraient être attribuables aux $NP - AO - CD_{Alk}$. Cependant, la rugosité intrinsèque du film ne permet pas de conclure avec certitude quant à la distribution des NPs dans le film.

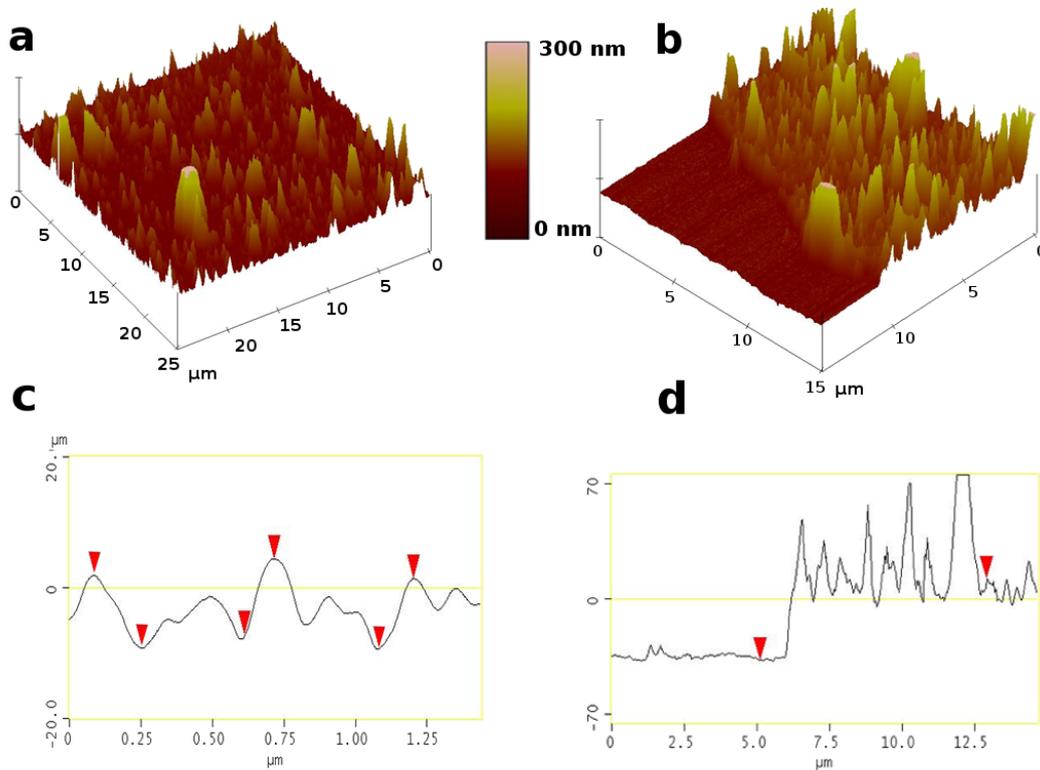


FIGURE 6.5 – Images AFM de hauteur typiques, obtenues en milieu liquide et en mode contact de films de $PEI - (PAA_{Az}/NP - AO - CD_{Alk})_7$ assemblés couche-par-couche par chimie click électrocontrôlée. Images de topographie de (a) $25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$ et (c) $1,5 \mu\text{m} \times 1,5 \mu\text{m}$ d'un film non-rayé à pH 3,5 avec une échelle en z de 0 à 300 nm, (b) image 3D d'une rayure à pH 3,5 et (d) profil correspondant.

Les revêtements ont également été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB) (figure 6.6) en collaboration avec Delphine Toulemon (doctorante du groupe DCMI à l'Institut de physique et chimie des matériaux de Strasbourg). La surface du substrat apparaît totalement recouverte par un film rugueux composé de matières organiques et inorganiques (figure 6.6 a et b).

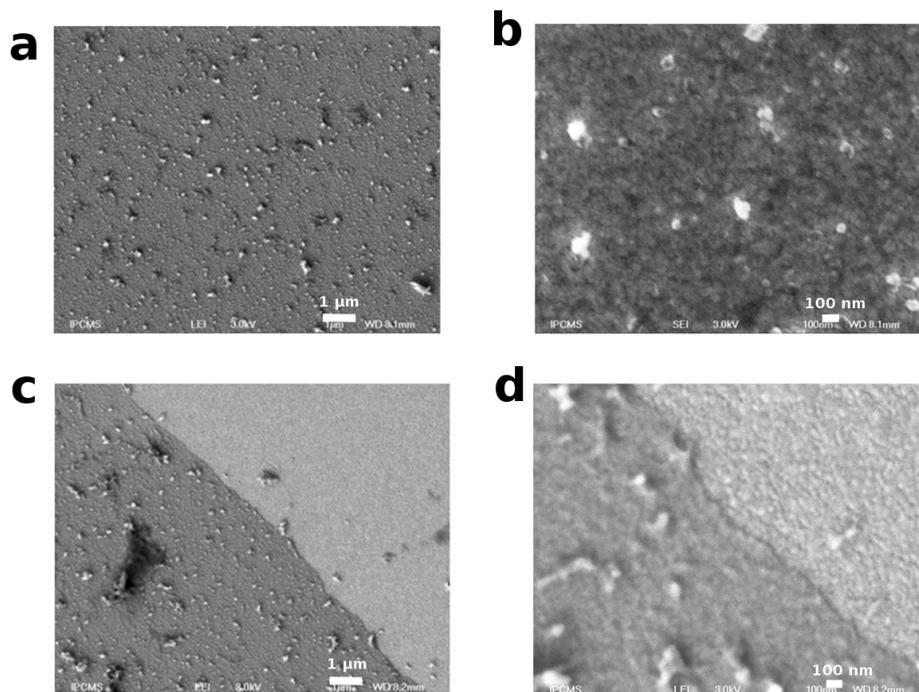


FIGURE 6.6 – Images MEB d'un film $PEI - (PAA_{Az}/NP - AO - CD_{Alk})_7$ carbonisé, non-rayé (a, b) et rayé (c, d) pour une échelle d'observation de $1 \mu\text{m}$ (a, c) et 100 nm (b, d)

6.2.3 Auto-construction par approche morphogénique

L'approche morphogénique a été appliquée à l'auto-construction de films de $PEI - (PAA_{Az}/NP - AO - CD_{Alk})$. Le protocole qui a été appliqué est le suivant : une solution de $NP-AO-CD_{Alk}$ contenant $0,5 \text{ g/L}$ de PAA_{Az} , et $0,6 \text{ mM}$ de $CuSO_4$ à $\text{pH } 3$ a été mise en contact sous un flux de $0,1 \text{ mL/min}$ avec un cristal de QCM-D recouvert de PEI et soumis à une voltamétrie cyclique entre -450 mV et $+600 \text{ mV}$ à la vitesse de 50 mV/s (référence Ag/AgCl). La variation de fréquence normalisée, mesurée par QCM-D durant l'application de la VC, est représentée figure 6.7 a. Une expérience de contrôle a été effectuée en utilisant des NPs dispersées par des CD non cliquables ($NP-AO-CD$).

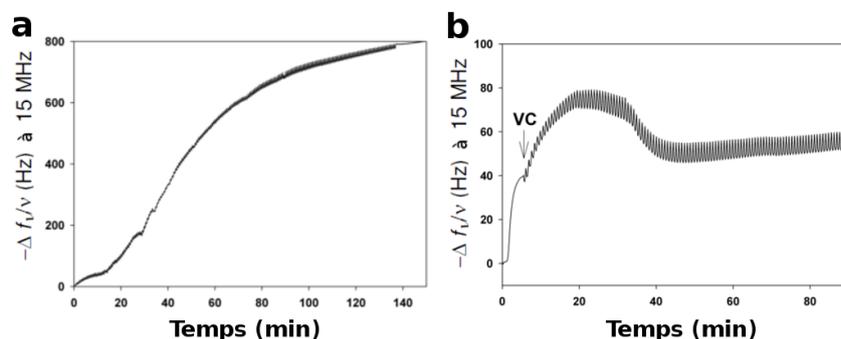


FIGURE 6.7 – Evolution de la fréquence normalisée mesurée à 15 MHz par QCM-D, au cours de l’auto-construction (a) d’un film de $PEI - (PAA_{Az}/NP - AO - CD_{Alk})$ et (b) d’un film de $PEI - (PAA_{Az}/NP - AO - CD)$, par application d’une VC entre -350 mV et +600 mV à la vitesse de 50 mV/s (référence Ag/AgCl) en présence de 0,6 mM de $CuSO_4$ à pH 3. Une sous-couche de PEI a été déposée au préalable sur l’électrode pour ancrer électrostatiquement le film sur le substrat. L’épaisseur du dépôt est calculée selon le modèle de Voigt-Voinova [Voinova 1999]. Les épaisseurs des films à base de $NP - AO - CD_{Alk}$ et de $NP - AO - CD$ sont respectivement de 300 et 14 nm après 130 minutes de construction.

Une variation de fréquence d’environ 800 Hz, correspondant à une épaisseur calculée de 300 nm est mesurée après 130 minutes de VC lorsqu’un mélange $PAA_{Az}/NP - AO - CD_{Alk}$ est utilisé (figure 6.7 a). Une épaisseur de 14 nm environ est obtenue lorsqu’un dépôt de contrôle $PAA_{Az}/NP - AO - CD$ avec une CD non-cliquable est effectué (figure 6.7 b). Il semble donc que le dépôt effectué soit attribuable à un couplage click entre PAA_{Az} et $NP - AO - CD_{Alk}$.

Les cristaux de QCM-D recouverts d’un dépôt $PEI - (PAA_{Az}/NP - AO - CD_{Alk})$ auto-construit ont été observés par microscopie optique en milieu liquide (figure 6.8). Les images ainsi obtenues suggèrent que les surfaces sont très rugueuses et constellées de fibres dont la taille peut atteindre 100 μm de longueur. Ces fibres semblent être alignées dans le sens du flux de réactif durant l’auto-construction. Ce résultat inattendu suggère que la réaction click entre PAA_{Az} et $NP - AO - CD_{Alk}$ n’est peut être pas catalysée de manière homogène au voisinage de la surface, menant à la formation de points de germination des fibres dont la taille augmente ensuite avec le temps d’auto-construction. Une répartition inégale des “point d’ancrage” sur le substrat, fournis par les fonctions azide de PAA_{Az} adsorbé sur la sous-couche de PEI, pourrait également expliquer ce résultat.

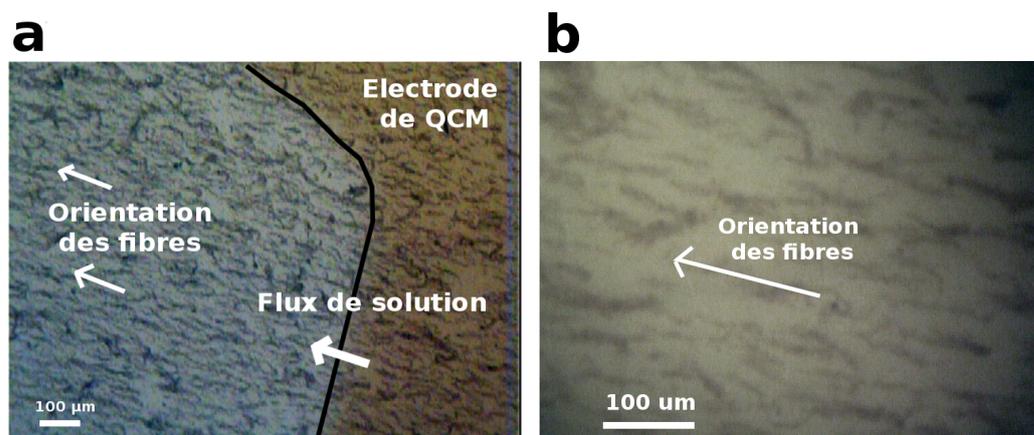


FIGURE 6.8 – Photographie prise au microscope optique en milieu liquide avec (a) un grossissement de $10\times$ et (b) un grossissement de $40\times$ d'un dépôt $PEI - (PAA_{Az}/NP - AO - CD_{Alk})$ construit par approche morphogénique sur un cristal de QCM-D. L'électrode inférieure du cristal (partie sombre) est délimitée par la courbe noire, et l'orientation du flux de solution dans la cellule de QCM-D est représentée par une flèche blanche.

Les dépôts ont également été caractérisés par MEB (figure 6.9). La surface semble être composée d'un dépôt organique recouvrant tout le substrat sur lequel reposent les fibres (figure 6.9 a). Celles-ci semblent composées d'un mélange de polymère et de NPs (figure 6.9 b).

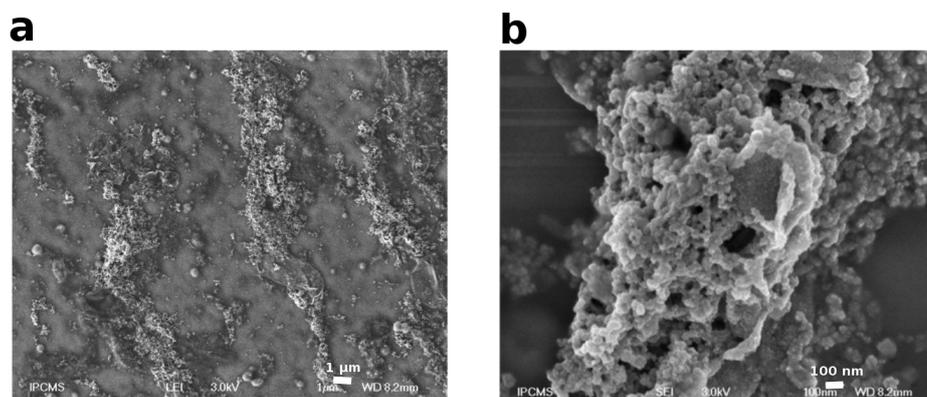


FIGURE 6.9 – Images MEB d'un dépôt $PEI - (PAA_{Az}/NP - AO - CD_{Alk})$ carboné auto-assemblé par VC entre -350 mV et $+600\text{ mV}$ (ref Ag/AgCl) pour une échelle d'observation de $1\ \mu\text{m}$ (a) et 100 nm (b).

Une étude AFM des surfaces a été réalisée. En accord avec les résultats de MEB, les fibres ont été imagées en milieu liquide et en mode contact. Si leur longueur (plusieurs dizaines de microns) n'a pas pu être confirmée par AFM, leur hauteur a pu être mesurée à 500 nm environ (figure 6.10).

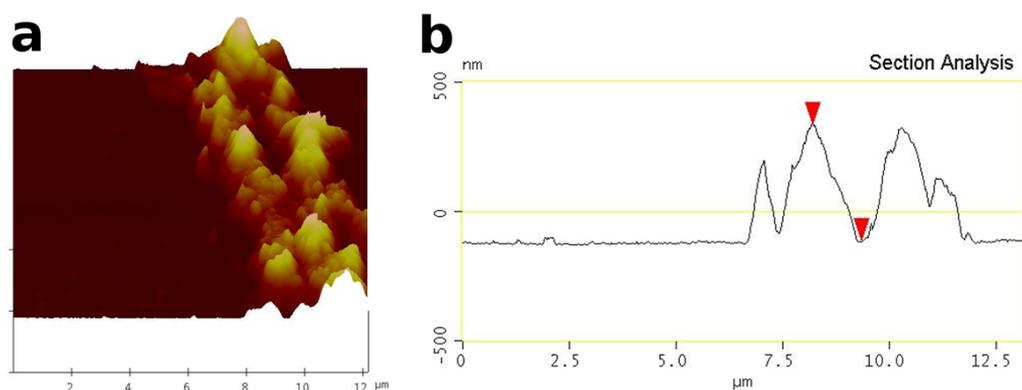


FIGURE 6.10 – Images AFM de hauteur typiques de zones fibrillaires, obtenue en milieu liquide et en mode contact de dépôts de $PEI - (PAA_{Az}/NP - AO - CD_{Alk})$ construits par approche morphogénique avec application d'une VC entre -350 mV et +600 mV à la vitesse de 50 mV/s (référence Ag/AgCl). Image 3D $12 \mu\text{m} \times 12 \mu\text{m}$ d'une fibre (a) et profil correspondant (b) avec une échelle en z de 500 nm.

La topographie des zones du substrat non recouvertes de fibres a aussi été étudiée par AFM. Une comparaison avec une topographie de substrat d'or nu est présentée sur la figure 6.11. La surface apparaît plus rugueuse lorsqu'un dépôt de $PEI - (PAA_{Az}/NP - AO - CD_{Alk})$ a été effectué sur le substrat avec un RMS de 5 nm contre 1 nm pour l'or nu à partir d'images de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ (figure 6.11 a et b). Le profil d'une image topographique d'un substrat recouvert d'un dépôt de $PEI - (PAA_{Az}/NP - AO - CD_{Alk})$ est ainsi caractérisé par de nombreuses structures sphériques d'environ 15 nm de hauteur (figure 6.11 c) qui sont compatibles avec l'hypothèse d'une monocouche de NPs déposée sur le substrat. Ce résultat suggère que la réaction click a aussi été efficacement catalysée aux endroits du substrat où les fibres ne se sont pas formées. La question de leur formation reste donc ouverte.

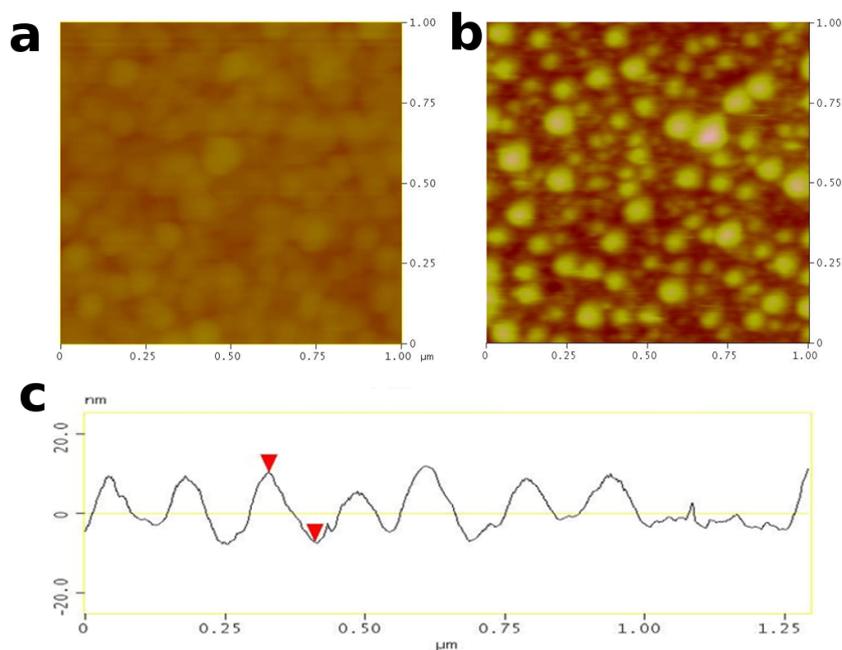


FIGURE 6.11 – Images AFM de hauteur typiques de zones homogènes, obtenues en milieu liquide et en mode contact, de la topographie d'un substrat d'or nu (a) ou d'un dépôt de $PEI - (PAA_{Az}/NP - AO - CD_{Alk})$ construit par approche morphogénique (b) par VC entre -350 mV et $+600$ mV à la vitesse de 50 mV/s (référence Ag/AgCl). Les images mesurent $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ avec une échelle verticale de 50 nm. Image de profil caractéristique de la topographie d'un dépôt de $PEI - (PAA_{Az}/NP - AO - CD_{Alk})$ (c).

6.3 Conclusion

Des nanoparticules de Fe_3O_4 de 11 nm ont été synthétisées puis dispersées en milieu aqueux par des groupements CD_{Alk} . Les NPs cliquables ont été utilisées avec PAA_{Az} pour assembler des films couche-par-couche par chimie click électrocontrôlée. Les films homogènes obtenus atteignent 50 nm d'épaisseur après 7 bicouches déposées et couvrent la totalité du substrat malgré une rugosité élevée (36 nm).

L'approche morphogénique a été appliquée à ce système pour l'assemblage de films $PEI - (PAA_{Az}/NP - AO - CD_{Alk})$ auto-construits par VC. Dans ce cas, un dépôt correspondant à une variation de fréquence normalisée à 15 MHz de 600 Hz est mesuré par QCM-D. Les observations microscopiques (optiques et MEB) ont permis de mettre en évidence la formation d'une fine couche de NPs et de polymères sur le substrat, sur laquelle reposent de nombreuses fibres de 500 nm de hauteur pour plusieurs dizaines de microns de longueur. Le mécanisme à l'origine de la formation

de ces fibres n'est pas encore élucidé. Une étude par AFM des zones du substrat non-recouvertes de fibres a mis en évidence la présence d'une monocouche de NPs sur la surface. Notre premier objectif, l'assemblage d'une monocouche de NPs par chimie click électrocontrôlée, a donc été atteint. Un meilleur contrôle du dépôt et de la densité de la monocouche pourrait permettre l'assembler d'électrodes à haute surface spécifique.

Ces expériences préliminaires seront poursuivies avec pour objectif de développer des films auto-construits par chimie click électrocontrôlée contenant des NPs. Une simplification du système pourrait être apportée en utilisant des NPs sur lesquels un ligand portant un groupement cliquable serait directement greffé. En synthétisant des nanoparticules de type NP_{Alk} et NP_{Az} , l'auto-construction de films composés principalement de NPs pourrait être envisagée avec des applications dans le domaine des super-capaciteurs. Les caractéristiques magnétiques des NPs composées de Fe_3O_4 pourraient aussi être exploitées.

Conclusion générale

La réticulation par liaisons covalentes des films multicouches est une étape nécessaire à l'émergence d'applications concrètes de ces revêtements. La chimie click, et plus particulièrement la cyclo-addition de Huisgen catalysée, constitue l'une des voies prometteuses afin de réticuler efficacement et en un temps limité les revêtements. Le premier volet de ce travail de thèse s'est focalisé sur le contrôle électrochimique de la réaction click et l'assemblage couche-par-couche de films de polyanions couplés coalement. Cette partie a permis de poser les bases de l'assemblage de films par stimulus électrochimique. Le deuxième volet de cette thèse a développé le concept d'auto-construction des films polymères en une seule étape par approche morphogénique. Ce concept a ensuite été étendu à l'auto-construction de films polymères réticulés par interactions de type hôte-invité. La dernière partie de ce travail est consacrée aux résultats préliminaires obtenus en vue de l'auto-construction de films composés de nanoparticules.

Dans la première partie de l'étude (chapitre 3), l'assemblage couche-par-couche par couplage click électro-contrôlé de films de polyanions portant des groupements azides et alcynes a été étudié. L'objectif initial était de démontrer le concept de couplage *in situ* de chaînes polymères en contrôlant par voie électrochimique la formation du catalyseur Cu^+ de la réaction click entre les fonctions azides et alcynes. L'influence des différents paramètres de construction (concentration des polymères, concentration de $CuSO_4$, valeur de la *ddp* appliquée au substrat, temps d'application de la *ddp*) a été étudié. La possibilité de catalyser électrochimiquement la réaction click à partir de *ddp* inférieures à -150 mV a ainsi été confirmée. La croissance des films dépend étroitement de la concentration en catalyseur Cu^+ à l'interface film|solution. Un modèle basé sur la diffusion des ions Cu^+ depuis l'électrode vers l'interface film|solution a été proposé pour expliquer les principales caractéristiques

de la croissance des films. La réponse des films obtenus à des changements de pH du milieu a aussi été étudiée. Un gonflement réversible des, attribuable à la déprotonation des fonctions acides carboxyliques portées par les polyanions, a ainsi été mesuré.

Dans la deuxième partie de l'étude (chapitre 4), l'auto-construction de films polymères à travers une approche morphogénique a été obtenue. Cette stratégie repose sur le confinement spatial d'une réaction chimique à partir d'une solution contenant tout les réactifs simultanément. Le catalyseur Cu^+ , généré par voie électrochimique, a été utilisé comme morphogène pour confiner la réaction click au voisinage de l'électrode. Des films composés de polyanions, polycations ou polymères neutres, portant tous des groupements azides ou alcynes, ont été auto-construits à partir de solutions contenant simultanément les différents polymères fonctionnels par application d'une voltammétrie cyclique (VC) entre -350 mV et +600 mV à la vitesse de 50 mV/s (référence Ag/AgCl). Ce mode d'assemblage a été généralisé aux films formés d'un seul polymère fonctionnel et d'espaceurs homobifonctionnels. L'épaisseur et le taux d'hydratation de ces revêtements dépend de la longueur de l'espaceur utilisé contrairement au gonflement des films en réponse à des stimuli de pH. L'incorporation de molécules de bispyrènes cliquables dans le revêtement a permis d'évaluer le pH au sein du film et de le comparer avec le pH externe. Un comportement tampon du film a ainsi été mesuré : le pH interne est plus acide de 4 unités et quasiment indépendant du pH externe jusqu'à pH 7. Cette caractéristique peut être attribuée à la proximité de nombreuses fonctions acides carboxyliques dans le film, déplaçant ainsi leur pKa.

L'approche morphogénique peut également être appliquée à la réaction de couplage click avec une génération "passive" du Cu^+ à partir d'une couche de cuivre métal préalablement déposée sur l'électrode. Cette méthode a été utilisée pour généraliser l'approche morphogénique au confinement d'une réaction supramoléculaire entre fonctions terpyridines et ions divalents. Des films composés de PAA portant des groupements terpyridines ont ainsi été auto-construits en générant localement par voie électrochimique des ions Fe^{2+} et Ru^{2+} à partir de couches métalliques déposées préalablement sur l'électrode.

Dans la troisième partie de l'étude (chapitre 5), l'auto-construction de films dont la cohésion repose sur des interactions hôte-invité a été effectuée par approche morphogénique. Le caractère morphogénique de l'assemblage est assuré par le contrôle par voie électrochimique du greffage *in situ* par réaction click de fonctions β -cyclodextrines et ferrocènes sur le PAA_{Az} . Les chaînes polymères ainsi fonctionnalisées s'assemblent entre elles par interactions de type hôte-invité. Des films $PEI-(PAA_{Az}-Fc_{Alk}-CD_{Alk})$ et $PEI-(PAA_{Az}-Ad_{Alk}-CD_{Alk})$ de 150 nm d'épaisseur ont ainsi été obtenus après 120 minutes de VC. Deux processus chimiques (la réaction click et la formation du complexe hôte-invité) ayant lieu lors de l'auto-construction, les processus de compétition à ces deux niveaux ont été étudiés.

- Les films peuvent s'auto-construire à partir de solutions contenant un rapport de molécules CD_{Alk}/Fc_{Alk} allant de 10^{-3} à 10. Le déséquilibre des rapports CD_{Alk}/Fc_{Alk} et CD_{Alk}/Ad_{Alk} en solution se répercute dans le film et permet, en cas d'excès de fonctions CD, de piéger des molécules de $FcMe(OH)_2$ après assemblage du revêtement. Le $FcMe(OH)_2$ peut ensuite être libéré par voie électrochimique.
- L'auto-construction des films en présence d'un compétiteur adamantane non cliquable de la complexation Fc_{Alk}/CD_{Alk} mène à des films de moins en moins épais lorsque la concentration en adamantane passe 0 à 0,75 mM.

Les films résultant de cette méthode de construction présentent de nouvelles propriétés inhérentes à la nature de l'interaction hôte-invité. Une dissolution des revêtements peut ainsi être obtenue par oxydation électrochimique des fonctions Fc ou augmentation du pH de la solution au contact du film. Ces deux traitements résultent en un désassemblage des complexes hôtes-invités entre les groupements CD et Fc. En revanche, une injection d'une solution d'adamantane ne mène pas à la dissolution des films. Ce résultat peut être dû à une probabilité d'interaction entre groupements CD et Fc accrue au sein du film.

Dans la dernière partie de l'étude (chapitre 6), des résultats préliminaires portant sur l'assemblage de film contenant des nanoparticules ont été présentés. Des films à base de nanoparticules portant des groupements azides ont été construits avec PAA_{Alk} couche-par-couche et par approche morphogénique par couplage click électrocontrôlé. La méthode couche-par-couche permet d'obtenir des films ho-

mogènes de 50 nm d'épaisseur et de 36 nm de rugosité. Des structures récurrentes d'une hauteur de 15 nm ont été identifiées par AFM. Cette hauteur est proche de la taille caractéristique des NPs. Par approche morphogénique, des fibres de plusieurs dizaines de microns de longueur ayant 500 nm de hauteur et reposant sur une monocouche de nanoparticules ont été obtenues. Si la formation de ces fibres, orientées selon le flux de la solution, n'est pas encore totalement comprise, la formation d'une monocouche de nanoparticules liées de manière covalente à la surface représente une première avancée vers l'assemblage d'électrodes modifiées pour les supercondensateurs.

Les résultats obtenus au cours de ce travail de thèse apportent une solution aux deux verrous technologiques principaux du domaine des films multicouches : La réticulation covalente des chaînes polymères avec pour but une amélioration de la tenue mécanique des revêtements, et la diminution du temps d'expérience par auto-construction des films. L'approche morphogénique ouvre également la voie à l'assemblage en une seule étape de toute une variété de films dont la géométrie et l'épaisseur peuvent être contrôlées. Ce concept d'assemblage est adaptable à de nombreuses interactions (covalentes et non covalentes) pour construire les films. Par combinaison dans un seul film de différentes interactions, répondant à des stimuli différents, des films auto-construits avec une structure (supra)moléculaire prédéfinie pourraient être assemblés. Des plateformes multifonctionnelles répondant à différents stimuli orthogonaux pourraient également être auto-construites. Dans le domaine du stockage d'énergie, l'auto-construction de films à base de nanoparticules constitue une application particulièrement intéressante de l'approche morphogénique, notamment dans l'optique d'obtenir des électrodes à haute surface spécifique pour la conception de supercondensateurs.

Annexe A : valorisation des compétences

**Valorisation des
compétences, NCT
Campagne 2012**



Valorisation des compétences des docteurs, NCT®

Gauthier Rydzek

Ecole doctorale : Ecole doctorale de physique et chimie-physique (ED182)

Université ou organisme de rattachement : Université de Strasbourg

Nom du "mentor" : Pascale Klein

Amélioration de la robustesse des revêtements de surface

Date probable de présentation orale du « NCT » : 14 juin 2012

Sujet académique de la thèse : Assemblage de films polymères par chimie click électro-contrôlée.

Nom du directeur de thèse : Fouzia Boulmedais et Jean-Claude Voegel

Date probable de soutenance de la thèse : 21 septembre 2012

I- Cadre général

I.1- Enjeux

A l'avenir, notre environnement deviendra de plus en plus « intelligent » : les objets du quotidien seront dotés de capteurs de surface pour répondre électroniquement à nos ordres (virtualisation), surveiller notre santé (vêtements) ou prévenir les infections (matériel médical). Cette révolution sera possible si la surface des objets est contrôlée à l'échelle nanométrique. Cet aspect, qui n'est encore que faiblement pris en compte lors du design de nouveaux objets, permettra l'émergence de matériaux autosuffisants en énergie (piles à combustibles, panneaux solaires), dépolluants ou biocompatibles. A plus long terme, la reconstruction des organes du corps humain pourrait même être envisagée. Une approche se révèle prometteuse pour relever ces défis : la technique de construction de films polymères couche-par-couche dite « LbL » (layer-by-layer) inventée il y a 20 ans environ.

Projet de recherche

Les perspectives révolutionnaires de ce domaine de recherche tardent à se manifester dans la vie quotidienne en raison principalement de deux verrous technologiques. Afin d'envahir notre quotidien, les revêtements doivent être résistants aux contraintes physiques (rayures) et chimiques (salinité, acidité) que les objets seront amenés à affronter. De plus, leur élaboration doit être rapide (quelques heures actuellement) et financièrement abordable.

Ma thèse s'inscrit dans cette thématique afin de proposer des solutions à ces verrous technologiques.

I.2- Contexte de la thèse

Ma thèse s'effectue en collaboration entre deux équipes de recherche : l'une orientée vers la caractérisation physico-chimique des matériaux (groupe Schaaf), et l'autre à forte coloration biologique (groupe Voegel). Travaillant de concert depuis plus de 10 ans, ces groupes se sont fait une place parmi les leaders du domaine, tant du point de vue de la compréhension fondamentale des phénomènes (5^{ème} équipe mondiale pour leur production scientifique), que de l'innovation appliquée (de nombreux brevets dans le domaine des matériaux biocompatibles). Membre de nombreux réseaux scientifiques (Mica, FRC), ces équipes entretiennent des liens avec une trentaine de groupes et entreprises nationaux et internationaux, permettant aux doctorants de diffuser les résultats de leur recherche en de nombreuses occasions.

En rupture avec les thématiques classiques de ces deux laboratoires, ma thèse participe au développement d'un nouvel axe de recherche, avec pour ambition d'apporter des réponses originales à deux problèmes majeurs du domaine.

La combinaison de l'excellence scientifique des équipes avec une thématique de recherche prometteuse m'a convaincu que c'est au sein de ces deux groupes que mes chances de réussir ma thèse étaient maximisées.

I.3- Contexte personnel

Motivations

Pourquoi une thèse en physico-chimie ? Si la question est courante, la réponse n'est pas si simple. Je suis depuis toujours profondément curieux dans tous les domaines et l'on pourrait presque considérer que c'est par hasard que j'ai étudié la chimie-physique. Cependant, ma volonté de comprendre les phénomènes qui sous-tendent la matière était vouée à me conduire invariablement vers ce domaine. J'ai ainsi choisi de travailler aux interfaces entre la chimie, la physique et la biologie, au service d'un métier d'interface entre science et société : chercheur.

Je suis viscéralement en recherche du progrès dans tous les domaines. Cette envie de faire évoluer positivement les choses se traduit, dans mes aspirations professionnelles, par le désir d'avoir une activité qui influence le développement de notre société. Je recherche la confrontation des opinions dans le cadre d'une réflexion collégiale afin de faire les choix technologiques et scientifiques qui étendront le champ de nos connaissances.

Cependant, je ne me satisfais pas de ce seul aspect de production scientifique. Je trouve passionnant de travailler au niveau de la transmission de ces connaissances vers le grand public, soit par l'enseignement, la vulgarisation, ou la commercialisation de nouveaux produits. Cette valorisation de la recherche, qui s'effectue lors de conférences et de rencontres, satisfait ainsi deux autres de mes aspirations: travailler dans un contexte international (voyages, découvertes de cultures différentes) et maîtriser les codes de la communication.

Capacités

Parvenir à valider un master scientifique préalablement à la thèse garantit des qualités communes aux thésards telles que la rigueur, l'abstraction, la faculté d'assimilation des connaissances, et la capacité à se mobiliser lorsque la charge travail augmente.

Je sais aussi établir facilement des liens, et interpréter des connaissances nouvelles. Il m'est possible de faire l'état des lieux des connaissances d'un domaine de recherche, anticiper les défis qui s'y présenteront, et proposer des réponses adaptées, y compris en croisant les données issues d'autres domaines. Je peux ainsi me montrer réactif, créatif, et prendre des initiatives indépendantes, tout en gérant le niveau de risque des approches proposées.

Ancien professeur de cours particuliers et groupés, j'ai acquis de bonnes aptitudes à la communication en public (congrès séminaires), et à la vulgarisation pédagogique (manifestations, cours à l'université). Cette ouverture vers l'extérieur me permet de bien fonctionner sur les projets de travail en équipe. Enfin, issu d'une famille aux fort liens internationaux (USA, Allemagne, Italie), les langues étrangères ont toujours occupé une place importante dans mon esprit, et je peux communiquer sans problème avec mes collègues internationaux.

II- Déroulement, gestion et coût de mon projet

II.1- Préparation et financement du projet

La définition et le financement du projet a été le fruit d'une réflexion conjointe avec mes 2 laboratoires d'accueil. En effet, j'ai effectué mon stage de master au sein de l'équipe du Pr Schaaf, et nous nous sommes entendus pour approfondir nos recherches devant les résultats préliminaires obtenus. Cependant, le financement de mon projet n'était pas assuré, bien qu'une demande de bourse de l'ANR en ce sens ait été obtenue courant 2007. Une allocation ministérielle de recherche (MRT) semblait nécessaire. Afin d'optimiser mes chances d'obtenir ce financement, j'ai rejoint l'équipe du DR Voegel et un accord de co-financement de la thèse entre les 2 équipes a été conclu.

II.2- Conduite du projet

Le projet initial offrait une large place à l'exploration tant les objectifs étaient lointains. Il a donc été décidé de s'appuyer tout d'abord sur les compétences et matériel déjà présents au sein des équipes et d'évaluer progressivement le potentiel des différentes approches mis à jour. Cette approche exploratoire a été suivie mensuellement à travers des « labmeeting » regroupant les doctorants des deux équipes. Plusieurs cycles de réunions ont également été mis en place :

- Hebdomadaire et informel avec mon encadrante directe pour faire face aux problèmes techniques éventuels.
- Mensuel et regroupant les 2 équipes pour discuter de la valorisation des résultats et des prochaines pistes.
- Ponctuel dans le cas de projet en collaboration avec de nouvelles équipes.

Cette organisation m'a offert l'opportunité de piloter un projet en évolution constante tout en devant rendre compte, à chaque étape, du potentiel et de la pertinence des choix effectués.

II.3- Problèmes rencontrés et solutions apportées

J'ai rencontré 4 types de problèmes durant ma thèse : les défis techniques de caractérisation, l'évaluation des différentes pistes, la dispersion de l'effort de recherche et la mobilisation des collaborateurs.

- La plupart des défis techniques ont été surmontés en faisant appel à des collaborateurs et machines externes qui ont permis d'améliorer sensiblement la qualité des travaux publiés.

- La dimension très novatrice du projet de thèse a posé la question de la valorisation des différentes approches mises à jour. Par une recherche bibliographique constante, je suis parvenu à donner des pistes de valorisation pour chacun des projets, ce qui m'a permis de m'ouvrir à d'autres domaines de recherche.
- La multiplication des projets (jusqu'à une dizaine en parallèle) entraîne une dispersion de l'effort de recherche. Il a parfois été nécessaire de mettre en sommeil certaines pistes en accord avec les collaborateurs. Le séquençage et le listage des tâches m'a aussi permis de me fixer des objectifs hebdomadaires.
- La (re)mobilisation des collaborateurs est inévitable et nécessaire. J'ai tenté de ne jamais présenter un problème sans proposer de solution, et me suis efforcé de toujours mettre en perspective les résultats avec les objectifs.

II.4- Contrôle et valorisation des résultats

Le fonctionnement collégial de mon groupe de recherche a permis un contrôle croisé de la pertinence des résultats et interprétations par l'ensemble des personnes impliquées dans les projets. La rédaction d'articles a, par exemple, été l'occasion de compléter la caractérisation de certains travaux afin de répondre à toutes les critiques internes. La valorisation écrite des résultats s'appuie sur le même modèle de rédaction collégiale, mon rôle étant de fournir la (les) première(s) version(s) de l'article. J'ai par ailleurs présenté l'avancement de mes travaux par affiche à Strasbourg et oralement à Shanghai (Chine), Lodz (Pologne), Montréal (Canada) et San Francisco (USA).

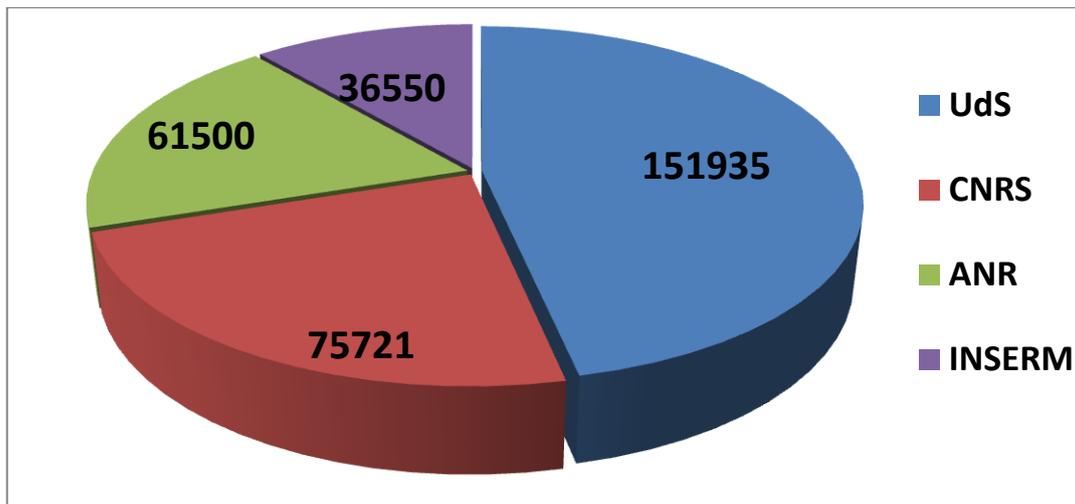
II.5- Evaluation du coût consolidé de ma thèse

Le budget total de ce projet se monte environ à 326 K€. Il est financé principalement par l'Université de Strasbourg (47 %), le CNRS (23 %), l'ANR (19%) et l'INSERM (11%). Ma contribution personnelle (1200 €) et celles de l'Université de Montréal (500 €) et du fond Germaine de Staël (800 €) représentent moins de 1% de ce total. La masse salariale représente 74 % du budget total ce qui reflète l'importance des collaborations dans mon travail de thèse. Le budget a été contrôlé essentiellement en diminuant la consommation de consommables et en recyclant les éléments de QCM et AFM.

| Montants en euros TTC | | | | | | |
|---------------------------------------|---------------------------|---------------------|---------------|---------------------|-------------------|---------------|
| Ressources Humaines | Salaire brut | Charges patronales | unités | Coût unitaire moyen | Quote-part | Total |
| Doctorant | 60177,6 | 33384,96 | 36 | 3094 | 0,84 | 93562,56 |
| Encadrant 1 (CR 1) | 25006,5 | 15753,75 | 36 | 4529 | 0,25 | 40760 |
| Encadrant 2 (DR1) | 19500 | 12300 | 36 | 8833 | 0,1 | 31800 |
| Encadrant 3 (P. CE) | 21900 | 13800 | 36 | 9916 | 0,1 | 35700 |
| Doctorant 2 | 2388 | 1324,8 | 12 | 3094 | 0,1 | 3712,8 |
| 10 ITA du laboratoire | 6240 | 2928 | 36 | 38200 | 0,007 | 9168 |
| Directeur de l'ICS | 1300 | 820 | 36 | 8833 | 0,007 | 2120 |
| Technicien (ITA) | 5320,8 | 3351,9 | 24 | 2409 | 0,15 | 8672 |
| Sous-traitance | | | | | | |
| Analyse XPS | 1500 | | | | | 1500 |
| Synthèse (MC) | 9000 | 5760 | 36 | 4100 | 0,1 | 14760 |
| Sous-total Ressources Humaines | | | | | | 241756 |
| Consommables | Prix | | Unités | | | Total |
| Cristaux QCM | 250 | | 40 | | | 10000 |
| Pointes AFM | 70 | | 30 | | | 2100 |
| Pipettes, tip, seryngues | 1000 | | | | | 1000 |
| electrodes et tuyaux | 400 | | | | | 400 |
| Produits chimiques | 3500 | 1500/an | | | | 3500 |
| Fournitures de bureau | 200 | | | | | 200 |
| Sous-total Consommables | | | | | | 17200 |
| Infrastructures | Loyer consolidé/an | Surface | années | | Quote part | Total |
| Loyers des locaux INSERM | 100 € / m2 | 15 | 3 | | 0,1 | 450 |
| Loyers des locaux CNRS | 100 € / m2 | 50 | 3 | | 1 | 15000 |
| Sous-total Infrastructures | | | | | | 15450 |
| Matériel (amortissements) | Taux | Prix d'achat | | | | Totaux |
| QCM | 0,6 | 60000 | | | | 36000 |
| Ordinateur et potentiostat | 1 | 1000 | | | | 1000 |
| Ordinateur de bureau | 0 | 1000 | | | | 0 |
| Logiciels de bureau | 1 | 500 | | | | 500 |
| Sous-total Matériel | | | | | | 37500 |

| Déplacements | Trajet | Hebergement et frais | |
|---|--------|-------------------------|---------------|
| Missions en France | 100 | 300 | 400 |
| Missions à l'étranger | 300 | 1400 | 1700 |
| Congrès en France | 0 | 0 | 0 |
| Congrès à l'étranger | 3500 | 3000 | 6500 |
| Sous-total Déplacements | | | 8600 |
| Formation | | | |
| Formations | 3000 | | 3000 |
| Autres frais (Inscription à l'Université) | 1200 | | 1200 |
| Sous-total Formation | | | 4200 |
| Charges exceptionnelles | 1000 | | 1000 |
| Sous-total Charges exceptionnelles | | | 1000 |
| TOTAL | | | 325706 |

Principaux financeurs du projet



III- Compétences, savoir-faire, qualités professionnelles et personnelles

III.1- Savoir faire scientifiques et techniques

En chimie des polymères, j'ai appris à caractériser les principaux composés utilisés dans le domaine des revêtements. Je sais quel type de polymère utiliser selon l'application visée, et j'ai appris à modifier les caractéristiques mécaniques des films par traitements physiques ou chimiques. Au cours de ma thèse j'ai aussi appris à utiliser et entretenir l'ensemble des appareils nécessaires à la caractérisation des films polymères : Microbalance à Cristal de Quartz (QCM), microscope à force atomique (AFM), voltamétrie cyclique (VC) et spectroscopie UV-visible. J'ai rédigé des protocoles et formé du personnel à ces techniques.

Dans le cadre de mes activités de moniteur, j'ai aussi enseigné à des étudiants de master l'utilisation d'appareils de chimie analytique : chromatographie liquide (HPLC) ou en phase gazeuse (GC) et spectrométrie de masse.

III.2- Connaissance

Mon expertise en élaboration et réticulation de films, acquise pendant ma thèse, est applicable à l'ensemble des processus de modification de surface ainsi qu'au contrôle des réactions aux interfaces. Ma connaissance des polymères est également utile dans les domaines de la formulation des matériaux et de la vectorisation notamment.

III.3- Savoir faire transversaux

a) Travail en équipe

Détaché au sein de deux groupes de recherche, j'ai développé une dynamique de travail collectif entre ces deux équipes. Les collaborations externes et internationales ont aussi été l'occasion de coordonner mon travail avec d'autres doctorants et d'autres manières de faire.

b) Management de projet

La thèse a été l'occasion de définir un agenda d'avancement du projet sur 3 ans, et de le coordonner entre les différents collaborateurs. Il a fallu respecter les échéances, assurer le suivi du cahier des charges, et évaluer la qualité des résultats à chaque étape d'avancement du projet. Fixer des objectifs clairs et réguliers a aussi permis de maintenir la motivation des collaborateurs impliqués dans le projet.

c) Communication

J'ai eu l'occasion d'effectuer des communications scientifiques devant des publics variés (chercheurs, étudiants, lycéens-collégiens, écoliers de primaire et maternelle) à travers les conférences, et les interventions en milieu scolaire. Participant régulier et organisateur (2010) du stand de mon laboratoire pour la Fête de la Science, j'ai appris à varier les supports d'information (poster, diaporama, expériences, oraux). Le processus de suivi de mon projet a aussi été l'occasion de prendre la parole et animer les réunions. Enfin, mes aptitudes à communiquer en anglais ont été grandement améliorées grâce au cadre international de la thèse.

La rédaction de mon manuscrit de thèse, de mes rapports et de mes articles a été l'occasion de développer des compétences de communications écrites dans un cadre rigoureux et synthétique.

d) Pédagogie

J'ai enseigné la physique et la chimie, en travaux pratiques et en travaux dirigés aux niveaux L1, L2, L3 et M1. Je suis intervenu dans des programmes d'étude aux aspirations diverses (chimie, physique, biologie, géologie, enseignement) et j'ai appris à adapter mon approche pédagogique aux sensibilités des étudiants.

J'ai encadré et formé des stagiaires (IUT, seconde année d'école d'ingénieur) sur d'autres sujets de recherche que le mien.

e) Veille technologique

Mon sujet de recherche donne une large part à la prospection. J'ai donc effectué une veille technologique quotidienne au sujet de l'assemblage de revêtements par chimie click ou par stimulus externe. Plus ponctuellement, j'ai exploré les domaines d'applications possibles afin d'optimiser nos décisions lors de la valorisation des résultats : notamment au sujet de la purification de l'eau, de la fabrication de super-condensateurs et de la réalisation de piles à combustible.

f) Valorisation

J'ai cherché à valoriser au maximum les résultats obtenus à travers la rédaction d'articles, la participation à des conférences et la définition de domaines d'applications.

g) Gestion logistique et financière

J'ai effectué mes commandes de matériels et consommables et développé des stratégies de recyclage (nettoyage des substrats par exemple) pour diminuer ce poste de dépense. J'ai organisé mes missions à l'étranger (5 déplacements) : trajet, hébergement, optimisation du travail sur place.

III.4- Qualités

| Ce que je fais plutôt mieux que les autres | Ce que les autres font plutôt mieux |
|--|---|
| Pragmatisme | Patience |
| Adaptabilité | Suivre rigoureusement un protocole |
| Sortir du cadre, être créatif | Ménager, diminuer la pression |
| Persévérance, détermination | Aspect administratif |
| Mobiliser les ressources | Réorienter rapidement un sujet |
| Questionner et se remettre en question | Tenir un cadre défini |
| Autonomie | Effectuer des tâches répétitives |
| Etre sûr de soi | Décrire ses activités |
| Analyser, conseiller | Se tenir disponible |
| Rebondir | Cloisonner les projets |
| Communiquer ses résultats, valoriser | Se consacrer entièrement à un seul projet |

IV- Résultats, impact de la thèse

IV.1- Pour le laboratoire et les partenaires du projet

Cette thèse a mené à la publication de 4 articles dans des journaux internationaux de premier plan, tandis que 3 autres sont en rédaction. Les partenaires du projet ont pu bénéficier d'une grande visibilité grâce à la réalisation de la couverture intérieure de la revue *Angewandte Chemie*, et aux communications extérieures que j'ai réalisés. J'ai ainsi présenté mes travaux au sein de 4 communications orales (à Shanghai (Chine), San Francisco (USA), Lodz (Pologne) et Montréal (Canada)), et 3 affiches à Strasbourg. L'une d'entre elle a reçu le prix des posters de l'E-MRS.

IV.2- En termes de résultats

Le travail de thèse a posé les bases d'un nouveau concept d'assemblage de revêtements de surface possédant une robustesse accrue et immobilisant moins longtemps l'expérimentateur. Les 2 principaux verrous technologiques (stabilité mécaniques et temps d'assemblage) retardant l'émergence de revêtements « intelligents » dans la vie quotidienne sont ainsi partiellement levés. L'utilisation de la chimie click (qui connaît un développement fulgurant) pour assembler les films, ouvre également un large champ de fonctionnalisation supplémentaire des revêtements après leur assemblage. Les premiers succès enregistrés sur cet axe de recherche encouragent les partenaires du projet à approfondir cette thématique à l'avenir. L'exportation de cette approche vers d'autres groupes de recherche constitue un nouveau challenge, afin de permettre à des idées nouvelles de développer cette voie de recherche.

IV.3- Pour moi-même

En me donnant l'occasion de gérer un projet sur 3 ans, la thèse m'a permis d'acquérir des compétences organisationnelles, managériales et de communications nouvelles. Au point de vue scientifique, j'ai beaucoup appris sur le domaine des polymères, et j'ai complété mes connaissances sur la physique et la chimie aux interfaces. Plus que tout, la thèse m'a appris à prendre une vision distanciée et globale sur les problématiques (scientifiques ou non), ce qui a considérablement accru ma zone de crédibilité.

IV.4- Projets personnels

A l'issu de cette thèse, de nombreuses options d'orientations professionnelles s'offrent à moi.

Dans le domaine public

Post-doctorat : pour devenir maître de conférences ou chargé de recherche. Mon parcours et mon goût pour l'enseignement peuvent naturellement déboucher sur un poste d'enseignant chercheur. Cependant, dans cette optique une expérience post-doctorale à l'étranger semble nécessaire (bien que j'ai déjà étudié à l'étranger un an). La perspective d'un post-doctorat de 1 ou 2 ans ne me dérange pas, mais l'enchaînement des contrats précaires si. L'idée est donc d'effectuer un séjour post-doctoral sans hypothéquer mes chances d'embauche ailleurs. En conséquence, j'envisage de m'orienter vers un sujet de post-doctorat à l'étranger « appliqué » (dans le domaine de l'énergie par exemple) me permettant d'obtenir des compétences techniques nouvelles et recherchées sur le marché. L'équipe d'accueil doit également posséder une notoriété suffisante afin d'optimiser mes chances d'obtenir un poste dans les secteurs publics et privés au retour en France.

Dans le domaine privé

Ingénieur de recherche (dans le domaine privé) : Dans le domaine des traitements de surface (Saint-Gobain, BASF), de la vectorisation (entreprises pharmaceutiques), ou des interfaces électriques et polymères (Henkel), je peux potentiellement prétendre à exercer un poste d'ingénieur de recherche. Mes compétences transversales et techniques me permettront de comprendre rapidement les enjeux scientifiques tout en pilotant efficacement le projet de l'entreprise. Dans cette optique, ma formation et mon expérience actuelle devraient suffire pour obtenir un poste. La perspective d'effectuer une première mission à l'étranger n'est pas un problème. Je suis actuellement en veille quant à l'opportunité de tels postes au sein des grandes entreprises du secteur. Je vais valider cette hypothèse de travail lors d'une rencontre avec un ingénieur de recherche de ma connaissance.

Hypothèse coaxiale

Ingénieur conseil scientifique : Au sein d'une entreprise ou d'une collectivité. Le poste s'éloigne de la recherche mais correspond à mon goût du conseil et de la résolution des problèmes grâce à la prospective. Ma zone de crédibilité aux interfaces entre plusieurs domaines constituera un atout pour cette hypothèse d'orientation. L'une des voies d'entrée dans les entreprises de ce domaine pourrait être le *volontariat international en entreprise*. Ce poste pourrait ainsi s'inscrire dans une collectivité territoriale pour la promotion scientifique, au sein d'un pôle de compétitivité ou dans une structure plus générale de valorisation de la science comme, par exemple, la Fondation Européenne de la Science.

Annexe B : liste des Publications et Communications

Publications

G. Rydzek, J. S. Thomann, N. B. Ameer, L. Jierry, P. Mésini, A. Ponche, C. Contal, A. E. El Haitami, J.-C. Voegel, B. Senger, P. Schaaf, B. Frisch, F. Boulmedais, *Polymer Multilayer Films Obtained by Electrochemically Catalyzed Click Chemistry*, **Langmuir** 2010, 26, 2816-2824.

G. Rydzek, L. Jierry, A. Parat, J.-S Thomann, J.-C Voegel, B. Senger, J. Hemmerlé, A. Ponche, B. Frisch, P. Schaaf, F. Boulmedais, *Electrochemically Triggered Assembly of Films : A One-Pot Morphogen-Driven Buildup* , **Angew. Chem., Int. Ed.**, 2011, 50, 19, 4374-4377

G. Rydzek, L. Jierry, A. Parat, J.-S Thomann, J.-C Voegel, B. Senger, J. Hemmerlé, A. Ponche, B. Frisch, P. Schaaf, F. Boulmedais, *One-pot morphogen driven self-constructing films based on non-covalent host-guest interactions*, **Soft Matter**, 2012, 8, 446-453

G. Rydzek, P. Schaaf, J.-C. Voegel, L. Jierry, F. Boulmedais, *Strategies for covalently reticulated polymer multilayers*, **Soft Matter**, 2012 ASAP

G. Rydzek, P. Polavarapu, C. Rios, J.N. Tisserant, J.C. Voegel, B. Senger, P. Lavalley, B. Frisch, P. Schaaf, F. Boulmedais, L. Jierry, *Morphogen-driven self-construction of covalent films built from polyelectrolytes and homobifunctional spacers : buildup and pH response*, **Soft Matter**, 2012 ASAP

Communications

Oraux

Polymer multilayer films obtained by electrochemically catalyzed click-chemistry, invitation du prof. Winnik de l'Université de Montréal, août 2010, Montréal (Canada).

Polymer multilayer films obtained by electrochemically catalyzed click-chemistry, congrès "ISP polyelectrolyte 2010", Octobre 2010, Shanghai (Chine).

Electrochemically triggered self-constructing films : a one pot buildup, Workshop ICS-INSERM-ETH, Novembre 2010, Sultz les bains (France).

Electrochemically triggered film assembly : from a step by step to a one pot process, congrès "Polymers for advanced technology", Octobre 2011, Lodz (Pologne).

Electrochemically triggered film assembly based on host guest interactions, Workshop ICS-INSERM-ETH, Novembre 2011, Titisee (Allemagne).

One pot morphogen driven self-constructed films based on non-covalent host-guest interactions, MRS spring meeting, Avril 2012, San Francisco (USA).

Affiches

Electrochemically triggered self-constructed films : a one pot buildup, 4ème Journée Scientifique du Pôle Matériaux et Nanosciences Alsace Matériaux pour un développement durable, mars 2011, Strasbourg (France).

Electrochemically triggered self-constructed films : a one pot buildup, **Symposium 2011 : “20 years Layer-by-layer Assembly : New Frontiers for Fundamental Science and for Applications”**, mars 2011, Strasbourg (France).

One pot morphogen driven self-constructed films based on non-covalent host-guest interactions, **EMRS spring meeting**, Mai 2012, Strasbourg (France).

Bibliographie

- [Amirpour 2001] M. Amirpour, P. Ghosh, W. Lackowski, R. Crooks et M. Pishko. *Mammalian Cell Cultures on Micropatterned Surfaces of Weak-Acid, Polyelectrolyte Hyperbranched Thin Films on Gold*. *Analytical Chemistry*, vol. 73, pages 1560–1566, 2001. (Cité en page 34.)
- [Anzai 1999] J. Anzai, Y. Kobayashi, N. Nakamura, M. Nishimura et T. Hoshi. *Layer-by-layer construction of multilayer thin films composed of avidin and biotin-labeled poly(amine)s*. *Langmuir*, vol. 15, pages 221–226, 1999. (Cité en pages 13 et 155.)
- [Anzai 2000] J. Anzai et Y. Kobayashi. *Construction of multilayer thin films of enzymes by means of sugar-lectin interactions*. *Langmuir*, vol. 16, pages 2851–2856, 2000. (Cité en page 13.)
- [Arys 1998] X. Arys, A. Jonas, B. Laguitton, R. Legras, A. Laschewsky et E. Wischerhoff. *Structural studies on thin organic coatings built by repeated adsorption of polyelectrolytes*. *Progress in Organic Coatings*, vol. 34, pages 108–118, 1998. (Cité en page 10.)
- [Atkins 2007] P. Atkins et J. D. Paula. *Physical chemistry* (seventh edition). Freeman and Company, 2007. (Cité en page 74.)
- [Avrameas 1969] S. Avrameas et T. Ternynck. *The cross-linking of proteins with glutaraldehyde and its use for the preparation of immunoadsorbents*. *Immunochemistry*, vol. 6, pages 53–66, 1969. (Cité en page 27.)
- [Bard 2001] A. Bard et L. Faulkner. *Electrochemical methods : Fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2001. (Cité en pages 74 et 76.)
- [Barringer 2009] J. Barringer, J. Messman, A. Banaszek, H. Meyer et S. Kilbey. *Immobilization of Biomolecules on Poly(vinylidimethylazlactone)-Containing Surface Scaffolds*. *Langmuir*, vol. 25, pages 262–268, 2009. (Cité en page 40.)
- [Bartels 2011] J. Bartels, P. Imbesi, J. Finlay, C. Fidge, J. Ma, J. Seppala, A. Nyström, M. Mackay, J. Callow, M. Callow et K. Wooley. *Antibiofouling Hybrid Dendritic Boltorn/Star PEG Thiol-ene Cross-Linked Networks*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 3, pages 2118–2129, 2011. (Cité en page 18.)

- [Becer 2009] C. Becer, R. Hoogenboom et U. Schubert. *Click Chemistry beyond Metal Catalyzed Cycloaddition*. Angewandte Chemie International Edition, vol. 48, pages 4900–4908, 2009. (Cité en page 18.)
- [Bergbreiter 2007] D. Bergbreiter et B. Chance. *Click-Based Covalent Layer-by-Layer Assembly on Polyethylene Using Water-Soluble Polymeric Reagents*. Macromolecules, vol. 40, pages 5337–5343, 2007. (Cité en page 48.)
- [Bernsmann 2008] F. Bernsmann, L. Richert, B. Senger, P. Lavalley, J. Voegel, P. Schaaf et V. Ball. *Use of dopamine polymerisation to produce free-standing membranes from (PLL-HA)_n exponentially growing multilayer films*. Soft Matter, vol. 4, pages 1621–1624, 2008. (Cité en page 26.)
- [Beyer 1996] D. Beyer, T. M. Bohanon, W. Knoll, H. Ringsdorf, G. Elender et E. Sackmann. *Surface Modification via Reactive Polymer Interlayers*. Langmuir, vol. 12, pages 2514–2518, 1996. (Cité en pages 33 et 34.)
- [Biallozor 2005] S. Biallozor et A. Kupniewska. *Conducting polymers electrodeposited on active metals*. Synthetic Metals, vol. 155, pages 443–449, 2005. (Cité en page 59.)
- [Bigi 2002] A. Bigi, G. Cojazzi, S. Panzavolta, N. Roveri et K. Rubini. *Stabilization of gelatin films by crosslinking with genipin*. Biomaterials, vol. 23, pages 4827–4832, 2002. (Cité en page 31.)
- [Blacklock 2010] J. Blacklock, T. K. Sievers, H. Handa, Y. You, D. Oupick y, G. Mao et H. Mohwald. *Cross-Linked Bioreducible Layer-by-Layer Films for Increased Cell Adhesion and Transgene Expression*. Journal of Physical Chemistry B, vol. 114, pages 5283–5291, 2010. (Cité en page 31.)
- [Bock 2006] V. D. Bock, H. Hiemstra et J. H. V. Maarseveen. *CuI-Catalyzed Alkyne-Azide Click Cycloadditions from a Mechanistic and Synthetic Perspective*. European Journal of Organic Chemistry, vol. 2006, pages 51–68, 2006. (Cité en page 45.)
- [Boudou 2009] T. Boudou, T. Crouzier, R. Auz ly-Velty, K. Glinel et C. Picart. *Internal Composition versus the Mechanical Properties of Polyelectrolyte Multilayer Films : The Influence of Chemical Cross-Linking*. Langmuir, vol. 25, pages 13809–13819, 2009. (Cité en page 29.)

- [Boulmedais 2006] F. Boulmedais, C. Tang, B. Keller et J. Voros. *Controlled electrodisolution of polyelectrolyte multilayers : A platform technology towards the surface-initiated delivery of drugs*. *Advanced Functional Materials*, vol. 16, pages 63–70, 2006. (Cité en page 55.)
- [Bourdillon 1994] C. Bourdillon, C. Demaille, J. Moiroux et J. Saveant. *Step-by-Step Immunological Construction of a Fully Active Multilayer Enzyme Electrode*. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 116, pages 10328–10329, 1994. (Cité en page 13.)
- [Broderick 2011] A. H. Broderick, S. M. Azarin, M. E. Buck, S. P. Palecek et D. M. Lynn. *Fabrication and Selective Functionalization of Amine-Reactive Polymer Multilayers on Topographically Patterned Microwell Cell Culture Arrays*. *Biomacromolecules*, vol. 12, pages 1998–2007, 2011. (Cité en pages 40 et 51.)
- [Brusatori 2003] M. Brusatori, Y. Tie et P. Van Tassel. *Protein Adsorption Kinetics under an Applied Electric Field : an Optical Waveguide Lightmode Spectroscopy Study*. *Langmuir*, vol. 19, pages 5089–5097, 2003. (Cité en page 56.)
- [Brust 1998] M. Brust, D. Bethell, C. Kiely et D. Schiffrin. *Self-assembled gold nanoparticle thin films with nonmetallic optical and electronic properties*. *Langmuir*, vol. 14, pages 5425–5429, 1998. (Cité en page 171.)
- [Brynda 1996] E. Brynda et M. Houska. *Multiple alternating molecular layers of albumin and heparin on solid surfaces*. *Journal of colloid and interface science*, vol. 183, pages 18–25, 1996. (Cité en page 27.)
- [Brynda 1998] E. Brynda et M. Houska. *Preparation of organized protein multilayers*. *Macromolecular rapid communications*, vol. 19, pages 173–176, 1998. (Cité en page 27.)
- [Buck 2007] M. Buck, J. Zhang et D. Lynn. *Layer-by-Layer Assembly of Reactive Ultrathin Films Mediated by Click-Type Reactions of Poly(2-Alkenyl Azlactones)*. *Advanced Materials*, vol. 19, pages 3951–3955, 2007. (Cité en pages 39 et 40.)
- [Buck 2009] M. Buck, A. Breitbach, S. Belgrade, H. Blackwell et D. Lynn. *Chemical Modification of Reactive Multilayered Films Fabricated from Poly(2-alkenyl azlactones) : Design of Surfaces that Prevent or Promote Mammalian Cell*

- Adhesion and Bacterial Biofilm Growth*. Biomacromolecules, vol. 10, pages 1564–1574, 2009. (Cité en page 40.)
- [Buck 2010a] M. Buck et D. Lynn. *Free-Standing and Reactive Thin Films Fabricated by Covalent Layer-by-Layer Assembly and Subsequent Lift-Off of Azlactone-Containing Polymer Multilayers*. Langmuir, vol. 26, pages 16134–16140, 2010. (Cité en page 41.)
- [Buck 2010b] M. Buck et D. Lynn. *Functionalization of Fibers Using Azlactone-Containing Polymers : Layer-by-Layer Fabrication of Reactive Thin Films on the Surfaces of Hair and Cellulose-Based Materials*. ACS Applied Materials & Interfaces, vol. 2, pages 1421–1429, 2010. (Cité en page 40.)
- [Buck 2010c] M. Buck et D. Lynn. *Reactive Layer-by-Layer Assembly of Suspended Thin Films and Semipermeable Membranes at Interfaces Created Between Aqueous and Organic Phases*. Advanced Materials, vol. 22, pages 994–998, 2010. (Cité en page 41.)
- [Buck 2010d] M. Buck, S. Schwartz et D. Lynn. *Superhydrophobic Thin Films Fabricated by Reactive Layer-by-Layer Assembly of Azlactone-Functionalized Polymers*. Chemistry of Materials, vol. 22, pages 6319–6327, 2010. (Cité en page 40.)
- [Calvo 2000] E. Calvo, F. Battaglini, C. Danilowicz, A. Wolosiuk et M. Otero. *Layer-by-layer electrostatic deposition of biomolecules on surfaces for molecular recognition, redox mediation and signal generation*. Faraday Discussions, vol. 116, pages 47–65, 2000. (Cité en pages 52 et 54.)
- [Calvo 2002] E. Calvo et A. Wolosiuk. *Donnan permselectivity in layer-by-layer self-assembled redox polyelectrolyte thin films*. Journal of the American Chemical Society, vol. 124, pages 8490–8497, 2002. (Cité en pages 52 et 54.)
- [Cao 2001a] T. Cao, J. Chen, C. Yang et W. Cao. *Fabrication of a Stable Layer-by-Layer Thin Film Based on Diazo-resin and Phenolic Hydroxy-Containing Polymers via H-Bonding*. Macromolecular Rapid Communications, vol. 22, pages 181–184, 2001. (Cité en page 17.)
- [Cao 2001b] T. Cao, S. Yang, Y. Yang, C. Huang et W. Cao. *Photoelectric Conversion Property of Covalent-Attached Multilayer Self-Assembled Films Fab-*

- ricated from Diazo-resin and Fullerol*. Langmuir, vol. 17, pages 6034–6036, 2001. (Cité en page 17.)
- [Cao 2002] T. Cao, L. Wei, S. Yang, M. Zhang, C. Huang et W. Cao. *Self-Assembly and Photovoltaic Property of Covalent-Attached Multilayer Film Based on Highly Sulfonated Polyaniline and Diazo-resin*. Langmuir, vol. 18, pages 750–753, 2002. (Cité en page 17.)
- [Caruso 1998] F. Caruso, D. Furlong, K. Ariga, I. Ichinose et T. Kunitake. *Characterization of polyelectrolyte-protein multilayer films by atomic force microscopy, scanning electron microscopy, and Fourier transform infrared reflection-absorption spectroscopy*. Langmuir, vol. 14, pages 4559–4565, 1998. (Cité en page 7.)
- [Casas Solvas 2009] J. Casas Solvas, E. Ortiz Salmeron, I. Fernandez, L. Garcia Fuentes, F. Santoyo Gonzalez et A. Vargas Berenguel. *Ferrocene-beta-Cyclodextrin Conjugates : Synthesis, Supramolecular Behavior, and Use as Electrochemical Sensors*. Chemistry - A European Journal, vol. 15, pages 8146–8162, 2009. (Cité en page 70.)
- [Chan 2002] E. W. L. Chan, D. Lee, M. Ng, G. Wu, K. Y. C. Lee et L. Yu. *A Novel Layer-by-Layer Approach to Immobilization of Polymers and Nanoclusters*. Journal of the American Chemical Society, vol. 124, pages 12238–12243, 2002. (Cité en page 37.)
- [Chan 2004] T. R. Chan, R. Hilgraf, K. B. Sharpless et V. V. Fokin. *Polytriazoles as Copper(I)-Stabilizing Ligands in Catalysis*. Organic Letters, vol. 6, pages 2853–2855, 2004. (Cité en page 44.)
- [Chandrawati 2009] R. Chandrawati, B. Stadler, A. Postma, L. A. Connal, S. Chong, A. N. Zelikin et F. Caruso. *Cholesterol-mediated anchoring of enzyme-loaded liposomes within disulfide-stabilized polymer carrier capsules*. Biomaterials, vol. 30, pages 5988–5998, 2009. (Cité en page 25.)
- [Chaubaroux 2012] C. Chaubaroux, E. Vrana, C. Debry, P. Schaaf, B. Senger, J. Voegel, Y. Haikel, C. Ringwald, J. Hemmerlé, P. Lavalle et F. Boulmedais. *Collagen-Based Fibrillar Multilayer Films Cross-Linked by a Natural Agent*. Biomacromolecules, 2012. (Cité en page 31.)

- [Chegel 2002] V. I. Chegel, O. A. Raitman, O. Lioubashevski, Y. Shirshov, E. Katz et I. Willner. *Redox-Switching of Electrorefractive, Electrochromic, and Conductivity Functions of Cu II /Polyacrylic Acid Films Associated with Electrodes*. *Advanced Materials*, vol. 14, pages 1549–1553, 2002. (Cité en page 99.)
- [Chen 1999a] J. Chen et W. Cao. *Fabrication of a covalently attached self-assembly multilayer film via H-bonding attraction and subsequent UV-irradiation*. *Chemical Communications*, pages 1711–1712, 1999. (Cité en page 17.)
- [Chen 1999b] J. Chen, L. Huang, L. Ying, G. Luo, X. Zhao et W. Cao. *Self-assembly ultrathin films based on diazoresins*. *Langmuir*, vol. 15, pages 7208–7212, 1999. (Cité en page 16.)
- [Chen 2010] R. T. Chen, B. W. Muir, G. K. Such, A. Postma, R. A. Evans, S. M. Pereira, K. M. McLean et F. Caruso. *Surface Click Chemistry on Brominated Plasma Polymer Thin Films*. *Langmuir*, vol. 26, pages 3388–3393, 2010. (Cité en page 48.)
- [Choi 2005] J. Choi et M. F. Rubner. *Influence of the degree of ionization on weak polyelectrolyte multilayer assembly*. *Macromolecules*, vol. 38, pages 116–124, 2005. (Cité en page 10.)
- [Chong 2009a] S. Chong, A. Sexton, R. De Rose, S. J. Kent, A. N. Zelikin et F. Caruso. *A paradigm for peptide vaccine delivery using viral epitopes encapsulated in degradable polymer hydrogel capsules*. *Biomaterials*, vol. 30, pages 5178–5186, 2009. (Cité en page 25.)
- [Chong 2009b] S. Chong, R. Chandrawati, B. Städler, J. Park, J. Cho, Y. Wang, Z. Jia, V. Bulmus, T. P. Davis, A. N. Zelikin et F. Caruso. *Stabilization of Polymer-Hydrogel Capsules via Thiol-Disulfide Exchange*. *Small*, vol. 5, pages 2601–2610, 2009. (Cité en page 25.)
- [Ciampi 2008] S. Ciampi, G. Le Saux, J. B. Harper et J. J. Gooding. *Optimization of click chemistry of ferrocene derivatives on acetylene-functionalized silicon(100) surfaces*. *Electroanalysis*, vol. 20, pages 1513–1519, 2008. (Cité en page 121.)
- [Cleland 1964] W. W. Cleland. *Dithiothreitol, a New Protective Reagent for SH Groups*. *Biochemistry*, vol. 3, pages 480–482, 1964. (Cité en page 25.)

- [Cochin 1999] D. Cochin et A. Laschewsky. *Layer-by-layer self-assembly of hydrophobically modified polyelectrolytes*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 200, pages 609–615, 1999. (Cité en page 12.)
- [Collin 2004] D. Collin, P. Lavalle, J. Garza, J. Voegel, P. Schaaf et P. Martinoty. *Mechanical properties of cross-linked hyaluronic acid/poly-(L-lysine) multilayer films*. *Macromolecules*, vol. 37, pages 10195–10198, 2004. (Cité en page 29.)
- [Collman 2006] J. P. Collman, N. K. Devaraj, T. P. A. Eberspacher et C. E. D. Chidsey. *Mixed Azide-Terminated Monolayers : A Platform for Modifying Electrode Surfaces*. *Langmuir*, vol. 22, pages 2457–2464, 2006. (Cité en pages 62 et 96.)
- [Connal 2009] L. A. Connal, C. R. Kinnane, A. N. Zelikin et F. Caruso. *Stabilization and Functionalization of Polymer Multilayers and Capsules via Thiol-Ene Click Chemistry*. *Chemistry of Materials*, vol. 21, pages 576–578, 2009. (Cité en page 18.)
- [Crespo-Biel 2005] O. Crespo-Biel, B. Dordi, D. N. Reinhoudt et J. Huskens. *Supramolecular Layer-by-Layer Assembly : Alternating Adsorptions of Guest- and Host-Functionalized Molecules and Particles Using Multivalent Supramolecular Interactions*. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, pages 7594–7600, 2005. (Cité en page 14.)
- [Dai 2002a] J. Dai et M. Bruening. *Catalytic nanoparticles formed by reduction of metal ions in multilayered polyelectrolyte films*. *Nano Letters*, vol. 2, pages 497–501, 2002. (Cité en page 21.)
- [Dai 2002b] J. Dai, A. M. Balachandra, J. I. Lee et M. L. Bruening. *Controlling Ion Transport through Multilayer Polyelectrolyte Membranes by Derivatization with Photolabile Functional Groups*. *Macromolecules*, vol. 35, pages 3164–3170, 2002. (Cité en page 21.)
- [Dai 2005] X. Dai, Y. Zhang, Y. Guan, S. Yang et J. Xu. *Mechanical properties of polyelectrolyte multilayer self-assembled films*. *Thin Solid Films*, vol. 474, pages 159–164, 2005. (Cité en page 21.)
- [De Geest 2008] B. G. De Geest, W. Van Camp, F. E. Du Prez, S. C. De Smedt, J. Demeester et W. E. Hennink. *Degradable Multilayer Films and Hol-*

- low Capsules via a Click Strategy*. *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 29, pages 1111–1118, 2008. (Cité en page 38.)
- [Decher 1991] G. Decher et J. Hong. *Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process. 1. Consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces*. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia*, vol. 46, pages 321–327, 1991. (Cité en page 6.)
- [Decher 1992] G. Decher, J. Hong et J. Schmitt. *Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process. 3. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces*. *Thin Solid Films*, vol. 210, pages 831–835, 1992. (Cité en page 6.)
- [Decher 1997] G. Decher. *Fuzzy Nanoassemblies : Toward Layered Polymeric Multicomposites*. *Science*, vol. 277, pages 1232–1237, 1997. (Cité en pages xiii, 6 et 7.)
- [Delcorte 1996] A. Delcorte, P. Bertrand, X. Arys, A. Jonas, E. Wischerhoff, B. Mayer et A. Laschewsky. *ToF-SIMS study of alternate polyelectrolyte thin films : Chemical surface characterization and molecular secondary ions sampling depth*. *Surface Science*, vol. 366, pages 149–165, 1996. (Cité en page 12.)
- [Delcorte 1997] A. Delcorte, P. Bertrand, E. Wischerhoff et A. Laschewsky. *Adsorption of polyelectrolyte multilayers on polymer surfaces*. *Langmuir*, vol. 13, pages 5125–5136, 1997. (Cité en page 12.)
- [DeLongchamp 2004] D. M. DeLongchamp et P. T. Hammond. *High-Contrast Electrochromism and Controllable Dissolution of Assembled Prussian Blue/Polymer Nanocomposites*. *Advanced Functional Materials*, vol. 14, pages 224–232, 2004. (Cité en page 51.)
- [Demortiere 2011] A. Demortiere, P. Panissod, B. P. Pichon, G. Pourroy, D. Guillon, B. Donnio et S. Begin-Colin. *Size-dependent properties of magnetic iron oxide nanocrystals*. *Nanoscale*, vol. 3, page 225, 2011. (Cité en page 173.)
- [Devaraj 2006] N. K. Devaraj, P. H. Dinolfo, C. E. D. Chidsey et J. P. Collman. *Selective Functionalization of Independently Addressed Microelectrodes by Electrochemical Activation and Deactivation of a Coupling Catalyst*. *Journal of*

- the American Chemical Society, vol. 128, pages 1794–1795, 2006. (Cité en pages 62 et 96.)
- [Ding 2009] Z. Ding, Y. Guan, Y. Zhang et X. X. Zhu. *Layer-by-layer multilayer films linked with reversible boronate ester bonds with glucose-sensitivity under physiological conditions*. *Soft Matter*, vol. 5, page 2302, 2009. (Cité en page 38.)
- [Doblhofer 1991] K. Doblhofer et C. Zhong. *The mecanisme of electrochemical charge-transfer reactions on conducting polymer-films*. *Synthetic Metals*, vol. 43, pages 2865–2870, 1991. (Cité en page 52.)
- [Doblhofer 1994] K. Doblhofer et M. Vorotyntsev. In *electroactive polymer electrochemistry. part 1. fundamentals*. New York, Plenum Press, 1994. (Cité en page 52.)
- [Dontsova 2011] D. Dontsova, V. Keller, N. Keller, P. Steffanut, O. Felix et G. Decher. *Photocatalytically Active Polyelectrolyte/Nanoparticle Films for the Elimination of a Model Odorous Gas*. *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 32, pages 1145–1149, 2011. (Cité en page 172.)
- [Duan 2007] L. Duan, Q. He, X. Yan, Y. Cui, K. Wang et J. Li. *Hemoglobin protein hollow shells fabricated through covalent layer-by-layer technique*. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, vol. 354, pages 357–362, 2007. (Cité en page 28.)
- [Dubacheva 2010] G. V. Dubacheva, P. Dumy, R. Auzély, P. Schaaf, F. Boulmedais, L. Jierry, L. Coche-Guerente et P. Labbé. *Unlimited growth of host-guest multilayer films based on functionalized neutral polymers*. *Soft Matter*, vol. 6, page 3747, 2010. (Cité en pages 14 et 156.)
- [Duparc 2010] O. H. Duparc. *Pierre Auger - Lise Meitner. Contributions Comparées À l'effet Auger*. *Reflents de la Physique*, vol. 18, pages 23–25, 2010. (Cité en page 92.)
- [El Haitami 2010] A. E. El Haitami, J. Thomann, L. Jierry, A. Parat, J. Voegel, P. Schaaf, B. Senger, F. Boulmedais et B. Frisch. *Covalent Layer-by-Layer Assemblies of Polyelectrolytes and Homobifunctional Spacers*. *Langmuir*, vol. 26, pages 12351–12357, 2010. (Cité en pages 48, 49, 69, 96, 134, 136 et 138.)

- [Elbert 1999] D. L. Elbert, C. B. Herbert et J. A. Hubbell. *Thin Polymer Layers Formed by Polyelectrolyte Multilayer Techniques on Biological Surfaces*. Langmuir, vol. 15, pages 5355–5362, 1999. (Cité en page 8.)
- [Elbert 2001] D. L. Elbert et J. A. Hubbell. *Conjugate Addition Reactions Combined with Free-Radical Cross-Linking for the Design of Materials for Tissue Engineering*. Biomacromolecules, vol. 2, pages 430–441, 2001. (Cité en page 34.)
- [Elsner 2006] N. Elsner, V. Kozlovskaya, S. A. Sukhishvili et A. Fery. *pH-Triggered softening of crosslinked hydrogen-bonded capsules*. Soft Matter, vol. 2, page 966, 2006. (Cité en page 31.)
- [Engler 2004] A. J. Engler, L. Richert, J. Y. Wong, C. Picart et D. E. Discher. *Surface probe measurements of the elasticity of sectioned tissue, thin gels and polyelectrolyte multilayer films : Correlations between substrate stiffness and cell adhesion*. Surface Science, vol. 570, pages 142–154, 2004. (Cité en page 30.)
- [Farhat 2001] T. Farhat et J. Schlenoff. *Ion transport and equilibria in polyelectrolyte multilayers*. Langmuir, vol. 17, pages 1184–1192, 2001. (Cité en page 53.)
- [Fendler 1996] J. H. Fendler. *Self-assembled nanostructured materials*. Chemistry of Materials, vol. 8, pages 1616–1624, 1996. (Cité en page 116.)
- [Feng 2006] X. Feng, R. Pelton et M. Leduc. *Mechanical properties of polyelectrolyte complex films based on polyvinylamine and carboxymethyl cellulose*. Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 45, pages 6665–6671, 2006. (Cité en page 27.)
- [Feng 2009] Z. Feng, G. Fan, H. Wang, C. Gao et J. Shen. *Polyphosphazene Microcapsules Fabricated through Covalent Assembly*. Macromolecular Rapid Communications, vol. 30, pages 448–452, 2009. (Cité en page 42.)
- [Flessner 2011] R. M. Flessner, C. M. Jewell, D. G. Anderson et D. M. Lynn. *Degradable Polyelectrolyte Multilayers that Promote the Release of siRNA*. Langmuir, vol. 27, pages 7868–7876, 2011. (Cité en page 38.)
- [Fliege 1984] W. Fliege, R. Grashey et R. Huisgen. *1,3-Dipolar cyclo-additions. 91. The chemistry of N-methyl-C-phenylnitrilimine*. Chemische Berichte-Recueil, vol. 117, pages 1194–1214, 1984. (Cité en pages xiv et 44.)

- [Fragoso 2009] A. Fragoso, B. Sanroma, M. Ortiz et C. K. O'Sullivan. *Layer-by-layer self-assembly of peroxidase on gold electrodes based on complementary cyclodextrin-adamantane supramolecular interactions*. *Soft Matter*, vol. 5, pages 400–406, 2009. (Cité en page 172.)
- [Francius 2006] G. Francius, J. Hemmerlé, J. Ohayon, P. Schaaf, J. Voegel, C. Piccart et B. Senger. *Effect of crosslinking on the elasticity of polyelectrolyte multilayer films measured by colloidal probe AFM*. *Microscopy Research and Technique*, vol. 69, pages 84–92, 2006. (Cité en page 29.)
- [Fromherz 1980] P. Fromherz. *Assembling of Proteins at Lipid Monolayers, in : Electron Microscopy at Molecular Dimensions*. *Electron Microscopy at Molecular Dimensions*. Eds. W. Baumeister and W. Vogell, pages 338–349, 1980. (Cité en page 6.)
- [Fu 2002] Y. Fu, H. Xu, S. Bai, D. Qiu, J. Sun, Z. Wang et X. Zhang. *Fabrication of a stable polyelectrolyte/Au nanoparticles multilayer film*. *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 23, pages 256–259, 2002. (Cité en page 16.)
- [Ghosh 1999] P. Ghosh, M. L. Amirpour, W. M. Lackowski, M. V. Pishko et R. M. Crooks. *A Simple Lithographic Approach for Preparing Patterned, MicronâS-scale Corrals for Controlling Cell Growth*. *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 38, pages 1592–1595, 1999. (Cité en page 34.)
- [Gill 2010] R. Gill, M. Mazhar, O. Félix et G. Decher. *Covalent Layer-by-Layer Assembly and Solvent Memory of Multilayer Films from Homobifunctional Poly(dimethylsiloxane)*. *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, pages 6116–6119, 2010. (Cité en page 42.)
- [Giménez-Romero 2006] D. Giménez-Romero, C. Gabrielli, J. J. García-Jareño, H. Perrot et F. Vicente. *Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study of Copper Electrochemical Reaction in Acid Medium Containing Chlorides*. *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, page J32, 2006. (Cité en pages 62, 63 et 98.)
- [Glinel 2002] K. Glinel, A. Moussa, A. M. Jonas et A. Laschewsky. *Influence of polyelectrolyte charge density on the formation of multilayers of strong polyelectrolytes at low ionic strength*. *Langmuir*, vol. 18, pages 1408–1412, 2002. (Cité en page 10.)

- [Godinez 1995] L. Godinez, S. Patel, C. Criss et A. Kaifer. *Calorimetric studies on the complexation of several ferricene derivatives by alpha-cyclodextrin and beta-cyclodextrin – effects of urea on the thermodynamic parameters*. Journal of Physical Chemistry, vol. 99, pages 17449–17455, 1995. (Cité en page 13.)
- [Goelander 1982] C. Goelander, H. Arwin, J. Eriksson, I. Lundstrom et R. Larsson. *Heparin surface film formation through adsorption of colloidal particles studied by ellipsometry and scanning electron microscopy*. Colloids and Surfaces, vol. 5, pages 1–16, 1982. (Cité en page 6.)
- [Graf 2011] N. Graf, F. Albertini, T. Petit, E. Reimhult, J. Voeroes et T. Zambelli. *Electrochemically Stimulated Release from Liposomes Embedded in a Polyelectrolyte Multilayer*. Advanced Functional Materials, vol. 21, pages 1666–1672, 2011. (Cité en page 56.)
- [Grieshaber 2008] D. Grieshaber, J. Voeroes, T. Zambelli, V. Ball, P. Schaaf, J. Voegel et F. Boulmedais. *Swelling and Contraction of Ferrocyanide-Containing Polyelectrolyte Multilayers upon Application of an Electric Potential*. Langmuir, vol. 24, pages 13668–13676, 2008. (Cité en pages 54 et 55.)
- [Grujicic 2002] D. Grujicic et B. Pesic. *Electrodeposition of copper : the nucleation mechanisms*. Electrochimica Acta, vol. 47, pages 2901–2912, 2002. (Cité en pages xv et 61.)
- [Guillaume-Gentil 2010a] O. Guillaume-Gentil, D. Abbruzzese, E. Thomasson, J. Voeroes et T. Zambelli. *Chemically Tunable Electrochemical Dissolution of Noncontinuous Polyelectrolyte Assemblies : An In Situ Study Using EC-AFM*. Acs Applied Materials & Interfaces, vol. 2, pages 3525–3531, 2010. (Cité en page 56.)
- [Guillaume-Gentil 2010b] O. Guillaume-Gentil, N. Graf, F. Boulmedais, P. Schaaf, J. Voeroes et T. Zambelli. *Global and local view on the electrochemically induced degradation of polyelectrolyte multilayers : from dissolution to delamination*. Soft Matter, vol. 6, pages 4246–4254, 2010. (Cité en page 56.)
- [Guillaume-Gentil 2011] O. Guillaume-Gentil, M. Gabi, M. Zenobi-Wong et J. Voeroes. *Electrochemically switchable platform for the micro-patterning and release of heterotypic cell sheets*. Biomedical Microdevices, vol. 13, pages 221–230, 2011. (Cité en page 56.)

- [Han 1999] S. Han et B. Lindholm-Sethson. *Electrochemistry at ultrathin polyelectrolyte films self-assembled at planar gold electrodes*. *Electrochimica Acta*, vol. 45, pages 845–853, 1999. (Cité en pages 53 et 54.)
- [Hao 2000] E. C. Hao et T. Q. Lian. *Buildup of polymer/Au nanoparticle multilayer thin films based on hydrogen bonding*. *Chemistry of Materials*, vol. 12, pages 3392–3396, 2000. (Cité en page 172.)
- [Harris 1999] J. J. Harris, P. M. DeRose et M. L. Bruening. *Synthesis of Passivating, Nylon-Like Coatings through Cross-Linking of Ultrathin Polyelectrolyte Films*. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 121, pages 1978–1979, 1999. (Cité en page 20.)
- [Harris 2000a] J. Harris et M. Bruening. *Electrochemical and in situ ellipsometric investigation of the permeability and stability of layered polyelectrolyte films*. *Langmuir*, vol. 16, pages 2006–2013, 2000. (Cité en page 53.)
- [Harris 2000b] J. Harris, J. Stair et M. Bruening. *Layered polyelectrolyte films as selective, ultrathin barriers for anion transport*. *Chemistry of Materials*, vol. 12, pages 1941–1946, 2000. (Cité en page 53.)
- [Hashmi 2004] A. S. K. Hashmi, J. P. Weyrauch, W. Frey et J. W. Bats. *Gold Catalysis :â Mild Conditions for the Synthesis of Oxazoles from N-Propargylcarboxamides and Mechanistic Aspects*. *Organic Letters*, vol. 6, pages 4391–4394, 2004. (Cité en page 70.)
- [Heggli 2003] M. Heggli, N. Tirelli, A. Zisch et J. A. Hubbell. *Michael-Type Addition as a Tool for Surface Functionalization*. *Bioconjugate Chemistry*, vol. 14, pages 967–973, 2003. (Cité en page 35.)
- [Hillberg 2009] A. L. Hillberg, C. A. Holmes et M. Tabrizian. *Effect of genipin cross-linking on the cellular adhesion properties of layer-by-layer assembled polyelectrolyte films*. *Biomaterials*, vol. 30, pages 4463–4470, 2009. (Cité en page 31.)
- [Hiller 2002] J. Hiller, J. D. Mendelsohn et M. F. Rubner. *Reversibly erasable nanoporous anti-reflection coatings from polyelectrolyte multilayers*. *Nature Materials*, vol. 1, pages 59–63, 2002. (Cité en pages 21 et 22.)
- [Himo 2005] F. Himo, T. Lovell, R. Hilgraf, V. V. Rostovtsev, L. Noodleman, K. B. Sharpless et V. V. Fokin. *Copper(I)-Catalyzed Synthesis of Azoles. DFT*

- Study Predicts Unprecedented Reactivity and Intermediates*. Journal of the American Chemical Society, vol. 127, pages 210–216, 2005. (Cité en page 44.)
- [Hodak 1997] J. Hodak, R. Etchenique, E. Calvo, K. Singhal et P. Bartlett. *Layer-by-layer self-assembly of glucose oxidase with a poly(allylamine)ferrocene redox mediator*. Langmuir, vol. 13, pages 2708–2716, 1997. (Cité en page 52.)
- [Hollas 2004] J. M. Hollas. Modern spectroscopy (fourth edition). Wiley, 2004. (Cité en pages 89 et 90.)
- [Hong 1993] J. Hong, K. Lowack, J. Schmitt, G. Decher, P. Laggnier et O. Glatter. *Trends in Colloid and Interface Science VII*. In Trends in Colloid and Interface Science, volume 93 of *Progress in Colloid and Polymer Science*, pages 98–102. Springer Berlin / Heidelberg, 1993. (Cité en pages 13 et 155.)
- [Hook 1998] F. Hook, M. Rodahl, P. Brzezinski et B. Kasemo. *Measurements using the quartz crystal microbalance technique of ferritin monolayers on methylthiolated gold : Dependence of energy dissipation and saturation coverage on salt concentration*. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 208, pages 63–67, 1998. (Cité en page 79.)
- [Hou 2005] Y. Hou, H. Kondoh, M. Shimojo, E. O. Sako, N. Ozaki, T. Kogure et T. Ohta. *Inorganic Nanocrystal Self-Assembly via the Inclusion Interaction of beta-Cyclodextrins :â Toward 3D Spherical Magnetite*. Journal of Physical Chemistry B, vol. 109, pages 4845–4852, 2005. (Cité en page 173.)
- [Hu 2011] X. Hu et J. Ji. *Covalent Layer-by-Layer Assembly of Hyperbranched Polyether and Polyethyleneimine : Multilayer Films Providing Possibilities for Surface Functionalization and Local Drug Delivery*. Biomacromolecules, 2011. (Cité en page 42.)
- [Huang 2008] C. Huang, G. Jiang et R. Advincula. *Electrochemical Cross-Linking and Patterning of Nanostructured Polyelectrolyte-Carbazole Precursor Ultrathin Films*. Macromolecules, vol. 41, pages 4661–4670, 2008. (Cité en page 23.)
- [Huang 2009] C. Huang et F. Chang. *Using Click Chemistry To Fabricate Ultrathin Thermoresponsive Microcapsules through Direct Covalent Layer-by-Layer Assembly*. Macromolecules, vol. 42, pages 5155–5166, 2009. (Cité en page 50.)

- [Huang 2011] C. Huang, C. Hong, F. Ko et F. Chang. *Fabrication of vesicle-like dual-responsive click capsules by direct covalent layer-by-layer assembly*. *Soft Matter*, vol. 7, pages 10850–10855, 2011. (Cité en page 50.)
- [Hübsch 2004] E. Hübsch, V. Ball, B. Senger, G. Decher, J. Voegel et P. Schaaf. *Controlling the Growth Regime of Polyelectrolyte Multilayer Films : Changing from Exponential to Linear Growth by Adjusting the Composition of Polyelectrolyte Mixtures*. *Langmuir*, vol. 20, pages 1980–1985, 2004. (Cité en page 10.)
- [Hübsch 2005] E. Hübsch, G. Fleith, J. Fatisson, P. Labbe, J. Voegel, P. Schaaf et V. Ball. *Multivalent ion/polyelectrolyte exchange processes in exponentially growing multilayers*. *Langmuir*, vol. 21, pages 3664–3669, 2005. (Cité en page 53.)
- [Huck 1999] W. T. S. Huck, L. Yan, A. Stroock, R. Haag et G. M. Whitesides. *Patterned Polymer Multilayers as Etch Resists*. *Langmuir*, vol. 15, pages 6862–6867, 1999. (Cité en page 33.)
- [Huisgen 1963] R. Huisgen. *1,3-Dipolare Cycloadditionen Rückschau und Ausblick*. *Angewandte Chemie*, vol. 75, pages 604–637, 1963. (Cité en page 44.)
- [Hülser 1990] P. Hülser et F. Beck. *Electrodeposition of polypyrrole layers on aluminium from aqueous electrolytes*. *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 20, pages 596–605, 1990. (Cité en page 59.)
- [Hunter 1993] G. K. Hunter et H. A. Goldberg. *Nucleation of Hydroxyapatite by Bone Sialoprotein*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 90, pages 8562–8565, 1993. (Cité en page 116.)
- [Iler 1966] R. Iler. *Multilayers of colloidal particles*. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 21, page 569, 1966. (Cité en pages xiii et 6.)
- [Izquierdo 2005] A. Izquierdo, S. S. Ono, J. C. Voegel, P. Schaaf et G. Decher. *Dipping versus spraying : Exploring the deposition conditions for speeding up layer-by-layer assembly*. *Langmuir*, vol. 21, pages 7558–7567, 2005. (Cité en page 8.)
- [Jia 2010] Y. Jia, J. Fei, Y. Cui, Y. Yang, L. Gao et J. Li. *pH-responsive polysaccharide microcapsules through covalent bonding assembly*. *Chemical Communications*, vol. 47, pages 1175–1177, 2010. (Cité en page 37.)

- [Jiang 2008] Y. Jiang, Y. Shen et P. Wu. *Self-assembly of multilayer films containing gold nanoparticles via hydrogen bonding*. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 319, pages 398–405, 2008. (Cité en page 172.)
- [Jierry 2010] L. Jierry, N. Ben Ameer, J. Thomann, B. Frisch, E. Gonthier, J. Voegel, B. Senger, G. Decher, O. Felix, P. Schaaf, P. Mesini et F. Boulmedais. *Influence of Cu(I)-Alkyne pi-Complex Charge on the Step-by-Step Film Buildup through Sharpless Click Reaction*. Macromolecules, vol. 43, pages 3994–3997, 2010. (Cité en pages 45, 47, 48, 67, 68, 96 et 134.)
- [Jomaa 2005] H. W. Jomaa et J. B. Schlenoff. *Salt-induced polyelectrolyte interdiffusion in multilayered films : A neutron reflectivity study*. Macromolecules, vol. 38, pages 8473–8480, 2005. (Cité en page 10.)
- [Kai 2011] S. Kai, M. Ashaduzzaman, S. Uemura et M. Kunitake. *Composite Polymer Materials Consisting of Nanofilms Formed by Click Reaction between Polymers at an Oil-Water Interface*. Chemistry Letters, vol. 40, pages 270–272, 2011. (Cité en page 48.)
- [Kaifer 1999] A. E. Kaifer. *Interplay between molecular recognition and redox chemistry*. Accounts of Chemical Research, vol. 32, pages 62–71, 1999. (Cité en page 164.)
- [Kajiwara 1992] K. Kajiwara et S. Rossmurphy. *Polymers - synthetic gels on the move*. Nature, vol. 355, pages 208–209, 1992. (Cité en pages 66, 111, 130, 141 et 164.)
- [Kamphuis 2010] M. M. J. Kamphuis, A. P. R. Johnston, G. K. Such, H. H. Dam, R. A. Evans, A. M. Scott, E. C. Nice, J. K. Heath et F. Caruso. *Targeting of Cancer Cells Using Click-Functionalized Polymer Capsules*. Journal of the American Chemical Society, vol. 132, pages 15881–15883, 2010. (Cité en page 49.)
- [Kanazawa 1979] K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, R. H. Geiss, W. D. Gill, J. F. Kwak, J. A. Logan, J. F. Rabolt et G. B. Street. *Organic metals : polypyrrole, a stable synthetic metallic polymer*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, pages 854–855, 1979. (Cité en page 59.)
- [Kang 2009] S. M. Kang, J. Rho, I. S. Choi, P. B. Messersmith et H. Lee. *Norepinephrine : Material-Independent, Multifunctional Surface Modification*

- Reagent*. Journal of the American Chemical Society, vol. 131, pages 13224–13225, 2009. (Cité en page 26.)
- [Kepler 1994] G. M. Kepler et S. Fraden. *Attractive potential between confined colloids at low ionic strength*. Physical Review Letters, vol. 73, pages 356–359, 1994. (Cité en page 58.)
- [Khare 1995] A. Khare et N. Peppas. *Swelling Deswelling of Anionic Copolymer Gels*. Biomaterials, vol. 16, pages 559–567, 1995. (Cité en page 150.)
- [Kharlampieva 2003] E. Kharlampieva et S. A. Sukhishvili. *Ionization and pH Stability of Multilayers Formed by Self-Assembly of Weak Polyelectrolytes*. Langmuir, vol. 19, pages 1235–1243, 2003. (Cité en page 11.)
- [Khopade 2003] A. J. Khopade et F. Caruso. *Surface-Modification of Polyelectrolyte Multilayer-Coated Particles for Biological Applications*. Langmuir, vol. 19, pages 6219–6225, 2003. (Cité en page 27.)
- [Khutoryanskaya 2010] O. V. Khutoryanskaya, M. Potgieter et V. V. Khutoryanskiy. *Multilayered hydrogel coatings covalently-linked to glass surfaces showing a potential to mimic mucosal tissues*. Soft Matter, vol. 6, page 551, 2010. (Cité en page 22.)
- [Killops 2008] K. L. Killops, L. M. Campos et C. J. Hawker. *Robust, Efficient, and Orthogonal Synthesis of Dendrimers via Thiol-ene Click Chemistry*. Journal of the American Chemical Society, vol. 130, pages 5062–5064, 2008. (Cité en page 18.)
- [Kim 2002] H. S. Kim, B. H. Sohn, W. Lee, J. K. Lee, S. J. Choi et S. J. Kwon. *Multifunctional layer-by-layer self-assembly of conducting polymers and magnetic nanoparticles*. Thin Solid Films, vol. 419, pages 173–177, 2002. (Cité en page 171.)
- [Kim 2007] J. Kim, B. K. Wacker et D. L. Elbert. *Thin Polymer Layers Formed Using Multiarm Poly(ethylene glycol) Vinylsulfone by a Covalent Layer-by-Layer Method*. Biomacromolecules, vol. 8, pages 3682–3686, 2007. (Cité en page 34.)
- [Kim 2009] B. Kim, R. C. Smith, Z. Poon et P. T. Hammond. *MAD (Multiagent Delivery) Nanolayer : Delivering Multiple Therapeutics from Hierarchically*

- Assembled Surface Coatings*. Langmuir, vol. 25, pages 14086–14092, 2009. (Cité en page 38.)
- [Kinnane 2009a] C. R. Kinnane, G. K. Such, G. Antequera-García, Y. Yan, S. J. Dodds, L. M. Liz-Marzan et F. Caruso. *Low-Fouling Poly(N-vinyl pyrrolidone) Capsules with Engineered Degradable Properties*. Biomacromolecules, vol. 10, pages 2839–2846, 2009. (Cité en page 50.)
- [Kinnane 2009b] C. R. Kinnane, K. Wark, G. K. Such, A. P. R. Johnston et F. Caruso. *Peptide-Functionalized, Low-Biofouling Click Multilayers for Promoting Cell Adhesion and Growth*. Small, vol. 5, pages 444–448, 2009. (Cité en page 47.)
- [Kinnane 2011] C. R. Kinnane, G. K. Such et F. Caruso. *Tuning the Properties of Layer-by-Layer Assembled Poly(acrylic acid) Click Films and Capsules*. Macromolecules, vol. 44, pages 1194–1202, 2011. (Cité en page 46.)
- [Klitzing 1996] R. v. Klitzing et H. Mohwald. *A Realistic Diffusion Model for Ultrathin Polyelectrolyte Films*. Macromolecules, vol. 29, pages 6901–6906, 1996. (Cité en page 110.)
- [Kobayashi 1990] N. Kobayashi et M. Opallo. *Disposition of Ferrocenes in Beta-Cyclodextrin or Gamma-Cyclodextrin*. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, pages 477–479, 1990. (Cité en page 168.)
- [Kogan 1994] I. Kogan, V. Abalyaeva et G. Gedrovich. *Electrochemical synthesis of polyaniline on tantalum and stainless-steel electrodes*. Synthetic Metals, vol. 63, pages 153–156, 1994. (Cité en page 59.)
- [Kohli 1998] P. Kohli, K. K. Taylor, J. J. Harris et G. J. Blanchard. *Assembly of Covalently-Coupled Disulfide Multilayers on Gold*. Journal of the American Chemical Society, vol. 120, pages 11962–11968, 1998. (Cité en page 41.)
- [Kohli 2000a] P. Kohli et G. J. Blanchard. *Applying Polymer Chemistry to Interfaces : Layer-by-Layer and Spontaneous Growth of Covalently Bound Multilayers*. Langmuir, vol. 16, pages 4655–4661, 2000. (Cité en page 34.)
- [Kohli 2000b] P. Kohli et G. J. Blanchard. *Design and Demonstration of Hybrid Multilayer Structures : Layer-by-Layer Mixed Covalent and Ionic Interlayer Linking Chemistry*. Langmuir, vol. 16, pages 8518–8524, 2000. (Cité en page 34.)

- [Kolb 2001] H. C. Kolb, M. G. Finn et K. B. Sharpless. *Click Chemistry : Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions*. Angewandte Chemie International Edition, vol. 40, pages 2004–2021, 2001. (Cité en pages 33, 43 et 95.)
- [Kollman 1977] P. Kollman. *A general analysis of noncovalent intermolecular interactions*. Journal of the American Chemical Society, vol. 99, pages 4875–4894, 1977. (Cité en page 11.)
- [Kologo 2007] S. Kologo, M. Eyraud, L. Bonou, F. Vacandio et Y. Massiani. *Voltametry and EQCM study of copper oxidation in acidic solution in presence of chloride ions*. Electrochimica Acta, vol. 52, pages 3105–3113, 2007. (Cité en pages 62, 63 et 98.)
- [Koltover 2000] I. Koltover, K. Wagner et C. R. Safinya. *DNA Condensation in Two Dimensions*. Proceedings of the National Academy of Sciences, vol. 97, pages 14046–14051, 2000. (Cité en pages 58 et 59.)
- [Kotov 1995] N. Kotov, I. Dekany et J. Fendler. *Layer-by-Layer Self-Assembly of Polyelectrolyte-Semiconductor Nanoparticle Composite Films*. Journal of Physical Chemistry, vol. 99, pages 13065–13069, 1995. (Cité en page 171.)
- [Kotov 1999] N. Kotov. *Layer-by-layer self-assembly : The contribution of hydrophobic interactions*. Nanostructured Materials, vol. 12, pages 789–796, 1999. (Cité en page 12.)
- [Kozlovskaya 2005] V. Kozlovskaya, E. Kharlampieva, M. L. Mansfield et S. A. Sukhishvili. *Poly(methacrylic acid) Hydrogel Films and Capsules : Response to pH and Ionic Strength, and Encapsulation of Macromolecules*. Chemistry of Materials, vol. 18, pages 328–336, 2005. (Cité en page 31.)
- [Krasemann 1999] L. Krasemann et B. Tieke. *Selective Ion Transport across Self-Assembled Alternating Multilayers of Cationic and Anionic Polyelectrolytes*. Langmuir, vol. 16, pages 287–290, 1999. (Cité en pages xiv et 53.)
- [Krivopalov 2005] V. Krivopalov et O. Shkurko. *1,2,3-triazole and its derivatives. Development of methods for the formation of the triazole ring*. Uspekhi Khimii, vol. 74, pages 369–410, 2005. (Cité en page 44.)
- [Ku 2008] S. Ku, K. Wong et A. J. Bard. *Surface Patterning with Fluorescent Molecules Using Click Chemistry Directed by Scanning Electrochemical Mi-*

- croscopy*. Journal of the American Chemical Society, vol. 130, pages 2392–2393, 2008. (Cité en page 63.)
- [Kunitake 1992] T. Kunitake. *Synthetic Bilayer-Membranes - Molecular Design, Self-Organization, and Application*. Angewandte Chemie-International Edition, vol. 31, pages 709–726, 1992. (Cité en page 116.)
- [Kurkuri 2004] M. Kurkuri et T. Aminabhavi. *Poly(vinyl alcohol) and poly(acrylic acid) sequential interpenetrating network pH-sensitive microspheres for the delivery of diclofenac sodium to the intestine*. Journal of Controlled Release, vol. 96, pages 9–20, 2004. (Cité en pages 66, 111, 130, 141 et 164.)
- [Kwon 1994] I. C. Kwon, Y. H. Bae et S. W. Kim. *Heparin release from polymer complex*. Journal of Controlled Release, vol. 30, pages 155–159, 1994. (Cité en page 55.)
- [Lackowski 1999] W. M. Lackowski, P. Ghosh et R. M. Crooks. *Micron-Scale Patterning of Hyperbranched Polymer Films by Micro-Contact Printing*. Journal of the American Chemical Society, vol. 121, pages 1419–1420, 1999. (Cité en page 34.)
- [Ladam 2000] G. Ladam, P. Schaad, J. C. Voegel, P. Schaaf, G. Decher et F. Cuisinier. *In Situ Determination of the Structural Properties of Initially Deposited Polyelectrolyte Multilayers*. Langmuir, vol. 16, pages 1249–1255, 2000. (Cité en page 7.)
- [Láng 2002] G. G. Láng, M. Ujvári et G. Horányi. *New EQCM, voltammetric and radiotracer evidences proving the role of Cu(I) ions in the behavior of the Cu(II)–Cu system*. Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 522, pages 179–188, 2002. (Cité en pages 62, 63 et 98.)
- [Larsen 1997] A. E. Larsen et D. G. Grier. *Like-charge attractions in metastable colloidal crystallites*. Nature, vol. 385, pages 230–233, 1997. (Cité en page 57.)
- [Laschewsky 1997] A. Laschewsky, E. Wischerhoff, P. Bertrand et A. Delcorte. *Polyelectrolyte multilayers containing photoreactive groups*. Macromolecular Chemistry and Physics, vol. 198, pages 3239–3253, 1997. (Cité en page 19.)
- [Laurent 1997] D. Laurent et J. Schlenoff. *Multilayer assemblies of redox polyelectrolytes*. Langmuir, vol. 13, pages 1552–1557, 1997. (Cité en page 51.)

- [Lavallo 2003] P. Lavallo, C. Picart, J. Mutterer, C. Gergely, H. Reiss, J. Voegel, B. Senger et P. Schaaf. *Modeling the Buildup of Polyelectrolyte Multilayer Films Having Exponential Growth*. Journal of Physical Chemistry B, vol. 108, pages 635–648, 2003. (Cité en pages xiii, 8 et 9.)
- [Lavallo 2005] P. Lavallo, F. Boulmedais, V. Ball, J. Mutterer, P. Schaaf et J. Voegel. *Free standing membranes made of biocompatible polyelectrolytes using the layer by layer method*. Journal of Membrane Science, vol. 253, pages 49–56, 2005. (Cité en page 31.)
- [Lee 1999] J. W. Lee, S. Y. Kim, S. S. Kim, Y. M. Lee, K. H. Lee et S. J. Kim. *Synthesis and characteristics of interpenetrating polymer network hydrogel composed of chitosan and poly(acrylic acid)*. Journal of Applied Polymer Science, vol. 73, pages 113–120, 1999. (Cité en pages 66, 111, 130, 141 et 164.)
- [Lee 2001] S. Lee, J. Hong, C. Kim, K. Kim, J. Koo et K. Lee. *Layer-by-layer deposited multilayer assemblies of ionene-type polyelectrolytes based on the spin-coating method*. Macromolecules, vol. 34, pages 5358–5360, 2001. (Cité en page 8.)
- [Lee 2004] D. Lee, B. Chang, G. M. Morales, Y. A. Jang, M. Ng, S. T. Heller et L. Yu. *Functional Polymers for Layer-by-Layer Construction of Multilayers via Chemoselective Immobilization*. Macromolecules, vol. 37, pages 1849–1856, 2004. (Cité en page 38.)
- [Lee 2005] D. Lee, M. F. Rubner et R. E. Cohen. *Formation of Nanoparticle-Loaded Microcapsules Based on Hydrogen-Bonded Multilayers*. Chemistry of Materials, vol. 17, pages 1099–1105, 2005. (Cité en page 31.)
- [Lee 2007] H. Lee, S. M. Dellatore, W. M. Miller et P. B. Messersmith. *Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings*. Science, vol. 318, pages 426–430, 2007. (Cité en page 25.)
- [Lefort 2010] M. Lefort, G. Popa, E. Seyrek, R. Szamocki, O. Felix, J. Hemmerle, L. Vidal, J. Voegel, F. Boulmedais, G. Decher et P. Schaaf. *Spray-On Organic/Inorganic Films : A General Method for the Formation of Functional Nano- to Microscale Coatings*. Angewandte Chemie-International Edition, vol. 49, pages 10110–10113, 2010. (Cité en page 8.)

- [Lefort 2011] M. Lefort, F. Boulmedais, L. Jierry, E. Gonthier, J. C. Voegel, J. Hemmerle, P. Lavallo, A. Ponche et P. Schaaf. *Simultaneous Spray Coating of Interacting Species : General Rules Governing the Poly(styrene sulfonate)/Poly(allylamine) System*. Langmuir, vol. 27, pages 4653–4660, 2011. (Cité en page 8.)
- [Lehaf 2011] A. M. Leahaf, M. D. Moussallem et J. B. Schlenoff. *Correlating the Compliance and Permeability of Photo-Cross-Linked Polyelectrolyte Multilayers*. Langmuir, vol. 27, pages 4756–4763, 2011. (Cité en page 19.)
- [Leung 2011] M. K. M. Leung, G. K. Such, A. P. R. Johnston, D. P. Biswas, Z. Zhu, Y. Yan, J. Lutz et F. Caruso. *Assembly and Degradation of Low Fouling Click-Functionalized Poly(ethylene glycol)-Based Multilayer Films and Capsules*. Small, vol. 7, pages 1075–1085, 2011. (Cité en page 50.)
- [Li 2004] B. Li et D. T. Haynie. *Multilayer Biomimetics :à Reversible Covalent Stabilization of a Nanostructured Biofilm*. Biomacromolecules, vol. 5, pages 1667–1670, 2004. (Cité en page 24.)
- [Li 2005] Q. Li, J. F. Quinn et F. Caruso. *Nanoporous Polymer Thin Films via Polyelectrolyte Templating*. Advanced Materials, vol. 17, pages 2058–2062, 2005. (Cité en page 30.)
- [Li 2011] M. Li, S. Ishihara, M. Akada, M. Liao, L. Sang, J. P. Hill, V. Krishnan, Y. Ma et K. Ariga. *Electrochemical-Coupling Layer-by-Layer (ECC-LbL) Assembly*. Journal of the American Chemical Society, vol. 133, pages 7348–7351, 2011. (Cité en pages 42 et 56.)
- [Liang 2004] Z. Liang et Q. Wang. *Multilayer Assembly and Patterning of Poly(p-phenylenevinylenes) via Covalent Coupling Reactions*. Langmuir, vol. 20, pages 9600–9606, 2004. (Cité en page 35.)
- [Liang 2011] K. Liang, G. K. Such, Z. Zhu, Y. Yan, H. Lomas et F. Caruso. *Charge-Shifting Click Capsules with Dual-Responsive Cargo Release Mechanisms*. Advanced Materials, vol. 23, pages 273–277, 2011. (Cité en page 50.)
- [Lin 2007] Q. Lin, D. Gourdon, C. Sun, N. Holtén-Andersen, T. H. Anderson, J. H. Waite et J. N. Israelachvili. *Adhesion mechanisms of the mussel foot proteins mfp-1 and mfp-3*. Proceedings of the National Academy of Sciences, vol. 104, pages 3782–3786, 2007. (Cité en page 25.)

- [Liu 2003a] A. Liu et J. Anzai. *Ferrocene-containing polyelectrolyte multilayer films : Effects of electrochemically inactive surface layers on the redox properties*. Langmuir, vol. 19, pages 4043–4046, 2003. (Cité en page 52.)
- [Liu 2003b] A. Liu, Y. Kashiwagi et J. Anzai. *Polyelectrolyte multilayer films containing ferrocene : Effects of polyelectrolyte type and ferrocene contents in the film on the redox properties*. Electroanalysis, vol. 15, pages 1139–1142, 2003. (Cité en page 52.)
- [Lu 2006] C. Lu, I. Doench, M. Nolte et A. Fery. *Au nanoparticle-based multilayer ultrathin films with covalently linked nanostructures : Spraying layer-by-layer assembly and mechanical property characterization*. Chemistry of Materials, vol. 18, pages 6204–6210, 2006. (Cité en page 16.)
- [Lu 2007] Z. Lu, C. M. Li, Q. Zhou, Q. Bao et X. Cui. *Covalently linked DNA/protein multilayered film for controlled DNA release*. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 314, pages 80–88, 2007. (Cité en pages 35 et 36.)
- [Lvov 1993] Y. Lvov, G. Decher et H. Mohwald. *Assembly, structural characterization, and thermal behavior of layer-by-layer deposited ultrathin films of poly(vinyl sulfate) and poly(allylamine)*. Langmuir, vol. 9, pages 481–486, 1993. (Cité en page 6.)
- [Lvov 1995] Y. Lvov, K. Ariga, I. Ichinose et T. Kunitake. *Layer-by-layer architectures of concanavalin A by means of electrostatic and biospecific interactions*. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, pages 2313–2314, 1995. (Cité en page 13.)
- [Ma 2006] Y. Ma, L. Qian, H. Huang et X. Yang. *Buildup of gold nanoparticle multilayer thin films based on the covalent-bonding interaction between boronic acids and polyols*. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 295, pages 583–588, 2006. (Cité en pages 38 et 172.)
- [Major 2001] J. S. Major et G. J. Blanchard. *Covalently Bound Polymer Multilayers for Efficient Metal Ion Sorption*. Langmuir, vol. 17, pages 1163–1168, 2001. (Cité en page 33.)

- [Major 2002a] J. S. Major et G. J. Blanchard. *Acid-Enhanced Interfacial Polymer Layer Growth*. Chemistry of Materials, vol. 14, pages 4320–4327, 2002. (Cité en pages 34 et 38.)
- [Major 2002b] J. S. Major et G. J. Blanchard. *Strategies for Covalent Multilayer Growth. 1. Polymer Design and Characterization*. Chemistry of Materials, vol. 14, pages 2567–2573, 2002. (Cité en pages 34 et 38.)
- [Manna 2010] U. Manna, J. Dhar, R. Nayak et S. Patil. *Multilayer single-component thin films and microcapsules via covalent bonded layer-by-layer self-assembly*. Chemical Communications, vol. 46, pages 2250–2252, 2010. (Cité en page 37.)
- [Matsue 1985] T. Matsue, D. Evans, T. Osa et N. Kobayashi. *Electron-Transfer Reactions Associated with Host Guest Complexation - Oxidation of Ferrocenecarboxylic Acid in the Presence of Beta-Cyclodextrin*. Journal of the American Chemical Society, vol. 107, pages 3411–3417, 1985. (Cité en page 164.)
- [McAloney 2001] R. A. McAloney, M. Sinyor, V. Dudnik et M. C. Goh. *Atomic Force Microscopy Studies of Salt Effects on Polyelectrolyte Multilayer Film Morphology*. Langmuir, vol. 17, pages 6655–6663, 2001. (Cité en page 8.)
- [Meldal 2008] M. Meldal et C. W. Tornøe. *Cu-catalyzed azide-alkyne cycloaddition*. Chemical Reviews, vol. 108, pages 2952–3015, 2008. (Cité en page 161.)
- [Mendelsohn 2000] J. D. Mendelsohn, C. J. Barrett, V. V. Chan, A. J. Pal, A. M. Mayes et M. F. Rubner. *Fabrication of Microporous Thin Films from Polyelectrolyte Multilayers*. Langmuir, vol. 16, pages 5017–5023, 2000. (Cité en page 21.)
- [Mi 2001] F. Mi, Y. Tan, H. Liang, R. Huang et H. Sung. *In vitro evaluation of a chitosan membrane cross-linked with genipin*. Journal of Biomaterials Science-Polymer Edition, vol. 12, pages 835–850, 2001. (Cité en page 31.)
- [Michael 1893] A. Michael. *Ueber die Einwirkung von Diazobenzolimid auf Acetylen-dicarbonsäuremethylester*. Journal für Praktische Chemie, vol. 48, pages 94–95, 1893. (Cité en page 44.)
- [Millar 2002] S. E. Millar. *Molecular Mechanisms Regulating Hair Follicle Development*. Journal of Investigative Dermatology, vol. 118, pages 216–225, 2002. (Cité en page 116.)

- [Mjahed 2010] H. Mjahed, J. Voegel, A. Chassepot, B. Senger, P. Schaaf, F. Boulmedais et V. Ball. *Turbidity diagrams of polyanion/polycation complexes in solution as a potential tool to predict the occurrence of polyelectrolyte multilayer deposition*. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 346, pages 163–171, 2010. (Cité en page 10.)
- [Muller 1993] W. Muller, H. Ringsdorf, E. Rump, G. Wildburg, X. Zhang, L. Angermaier, W. Knoll, M. Liley et J. Spinke. *Attempts to mimic docking processes of the immune-system – recognition-induced formation of protein multilayers*. Science, vol. 262, pages 1706–1708, 1993. (Cité en page 13.)
- [NaegeliI 1986] R. NaegeliI, J. Redepenning et F. Anson. *Influence of supporting electrolyte concentration and composition on formal potentials and entropies of redox couples incorporated in nation coatings on electrodes*. Journal of Physical Chemistry, vol. 90, pages 6227–6232, 1986. (Cité en page 52.)
- [Neiadas 1958] E. Neiadas et L. Robert. *Mechanism of reduction of copper by ascorbic and hydroxylamine acids in presence and in absence of proteins*. Comptes rendus hebdomadaires des seances de l'Academie des sciences, vol. 246, pages 2543–5, 1958. (Cité en page 96.)
- [Nellen 1996] D. Nellen, R. Burke, G. Struhl et K. Basler. *Direct and Long-Range Action of a DPP Morphogen Gradient*. Cell, vol. 85, pages 357–368, 1996. (Cité en page 116.)
- [Ng 2011] S. L. Ng, G. K. Such, A. P. Johnston, G. Antequera-García et F. Caruso. *Controlled release of DNA from poly(vinylpyrrolidone) capsules using cleavable linkers*. Biomaterials, vol. 32, pages 6277–6284, 2011. (Cité en page 50.)
- [Ngankam 2005] A. P. Ngankam et P. R. Van Tassel. *In Situ Layer-by-Layer Film Formation Kinetics under an Applied Voltage Measured by Optical Waveguide Lightmode Spectroscopy*. Langmuir, vol. 21, pages 5865–5871, 2005. (Cité en pages 56 et 57.)
- [Ngankam 2007] A. P. Ngankam et P. R. Van Tassel. *Continuous polyelectrolyte adsorption under an applied electric potential*. Proceedings of the National Academy of Sciences, vol. 104, pages 1140–1145, 2007. (Cité en page 57.)

- [Nicol 2003] E. Nicol, J. Habib-Jiwan et A. M. Jonas. *Polyelectrolyte Multilayers as Nanocontainers for Functional Hydrophilic Molecules*. *Langmuir*, vol. 19, pages 6178–6186, 2003. (Cité en page 110.)
- [Niu 2007] J. Niu, F. Shi, Z. Liu, Z. Wang et X. Zhang. *Reversible Disulfide Cross-Linking in Layer-by-Layer Films : Preassembly Enhanced Loading and pH/Reductant Dually Controllable Release*. *Langmuir*, vol. 23, pages 6377–6384, 2007. (Cité en page 25.)
- [Ochs 2008] C. J. Ochs, G. K. Such, B. Stadler et F. Caruso. *Low-Fouling, Bio-functionalized, and Biodegradable Click Capsules*. *Biomacromolecules*, vol. 9, pages 3389–3396, 2008. (Cité en page 49.)
- [Ochs 2010a] C. J. Ochs, G. K. Such et F. Caruso. *Modular Assembly of Layer-by-Layer Capsules with Tailored Degradation Profiles*. *Langmuir*, vol. 27, pages 1275–1280, 2010. (Cité en page 50.)
- [Ochs 2010b] C. J. Ochs, G. K. Such, Y. Yan, M. P. van Koeverden et F. Caruso. *Biodegradable Click Capsules with Engineered Drug-Loaded Multilayers*. *ACS Nano*, vol. 4, pages 1653–1663, 2010. (Cité en page 49.)
- [Ochs 2011] C. J. Ochs, T. Hong, G. K. Such, J. Cui, A. Postma et F. Caruso. *Dopamine-Mediated Continuous Assembly of Biodegradable Capsules*. *Chemistry of Materials*, vol. 23, pages 3141–3143, 2011. (Cité en page 26.)
- [Olsen 2009] C. Olsen et P. R. Van Tassel. *Polyelectrolyte adsorption kinetics under an applied electric potential : Strongly versus weakly charged polymers*. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 329, pages 222–227, 2009. (Cité en page 57.)
- [Olugebefola 2006] S. C. Olugebefola, S. Ryu, A. J. Nolte, M. F. Rubner et A. M. Mayes. *Photo-cross-linkable Polyelectrolyte Multilayers for 2-D and 3-D Patterning*. *Langmuir*, vol. 22, pages 5958–5962, 2006. (Cité en page 20.)
- [Olugebefola 2008] S. C. Olugebefola, W. A. Kuhlman, M. F. Rubner et A. M. Mayes. *Photopatterned Nanoporosity in Polyelectrolyte Multilayer Films*. *Langmuir*, vol. 24, pages 5172–5178, 2008. (Cité en page 20.)
- [Ott 2010a] P. Ott, J. Gensel, S. Roesler, K. Trenkenschuh, D. Andreeva, A. Laschewsky et A. Fery. *Cross-Linkable Polyelectrolyte Multilayer Films of*

- Tailored Charge Density*. Chemistry of Materials, vol. 22, pages 3323–3331, 2010. (Cité en page 31.)
- [Ott 2010b] P. Ott, K. Trenkenschuh, J. Gensel, A. Fery et A. Laschewsky. *Free-Standing Membranes via Covalent Cross-Linking of Polyelectrolyte Multilayers with Complementary Reactivity*. Langmuir, vol. 26, pages 18182–18188, 2010. (Cité en page 31.)
- [Panchagnula 2002] V. Panchagnula, C. V. Kumar et J. F. Rusling. *Ultrathin Layered Myoglobin-Polyion Films Functional and Stable at Acidic pH Values*. Journal of the American Chemical Society, vol. 124, pages 12515–12521, 2002. (Cité en page 28.)
- [Park 2004a] J. Park, K. An, Y. Hwang, J. Park, H. Noh, J. Kim, J. Park, N. Hwang et T. Hyeon. *Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals*. Nature Materials, vol. 3, pages 891–895, 2004. (Cité en page 173.)
- [Park 2004b] M. Park, S. Deng et R. C. Advincula. *pH-Sensitive Bipolar Ion-Permeable Ultrathin Films*. Journal of the American Chemical Society, vol. 126, pages 13723–13731, 2004. (Cité en page 19.)
- [Park 2005] M. Park, S. Deng et R. C. Advincula. *Sustained Release Control via Photo-Cross-Linking of Polyelectrolyte Layer-by-Layer Hollow Capsules*. Langmuir, vol. 21, pages 5272–5277, 2005. (Cité en page 19.)
- [Park 2007] M. Park, D. Lee, Y. Liang, G. Lin et L. Yu. *Defect-Free Polymer Multilayers Prepared via Chemoselective Immobilization*. Langmuir, vol. 23, pages 4367–4372, 2007. (Cité en page 38.)
- [Parnell 2009] A. J. Parnell, S. J. Martin, C. C. Dang, M. Geoghegan, R. A. Jones, C. J. Crook, J. R. Howse et A. J. Ryan. *Synthesis, characterization and swelling behaviour of poly(methacrylic acid) brushes synthesized using atom transfer radical polymerization*. Polymer, vol. 50, pages 1005–1014, 2009. (Cité en page 150.)
- [Pastoriza Santos 2001] I. Pastoriza Santos, B. Schoeler et F. Caruso. *Core-Shell Colloids and Hollow Polyelectrolyte Capsules Based on Diazo-resins*. Advanced Functional Materials, vol. 11, pages 122–128, 2001. (Cité en page 16.)
- [Pavoor 2004] P. V. Pavoor, A. Bellare, A. Strom, D. Yang et R. E. Cohen. *Mechanical Characterization of Polyelectrolyte Multilayers Using Quasi-Static*

- Nanoindentation*. *Macromolecules*, vol. 37, pages 4865–4871, 2004. (Cité en page 21.)
- [Peng 2011] C. Peng, Y. Zhang, W. Tong et C. Gao. *Influence of Folate Conjugation on the Cellular Uptake Degree of Poly(allylamine hydrochloride) Microcapsules*. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 121, pages 3710–3716, 2011. (Cité en page 37.)
- [Phelps 2011] J. A. Phelps, S. Morisse, M. Hindié, M. Degat, E. Pauthe et P. R. Van Tassel. *Nanofilm Biomaterials : Localized Cross-Linking To Optimize Mechanical Rigidity and Bioactivity*. *Langmuir*, vol. 27, pages 1123–1130, 2011. (Cité en pages 30 et 35.)
- [Picart 2001] C. Picart, P. Lavalle, P. Hubert, F. J. G. Cuisinier, G. Decher, P. Schaaf et J. Voegel. *Buildup Mechanism for Poly(l-lysine)/Hyaluronic Acid Films onto a Solid Surface*. *Langmuir*, vol. 17, pages 7414–7424, 2001. (Cité en page 8.)
- [Picart 2002] C. Picart, J. Mutterer, L. Richert, Y. Luo, G. D. Prestwich, P. Schaaf, J. C. Voegel et P. Lavalle. *Molecular Basis for the Explanation of the Exponential Growth of Polyelectrolyte Multilayers*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 99, pages 12531–12535, 2002. (Cité en page 8.)
- [Picart 2005] C. Picart, R. Elkaim, L. Richert, F. Audoin, Y. Arntz, M. Da Silva Cardoso, P. Schaaf, J. Voegel et B. Frisch. *Primary Cell Adhesion on RGD-Functionalized and Covalently Crosslinked Thin Polyelectrolyte Multilayer Films*. *Advanced Functional Materials*, vol. 15, pages 83–94, 2005. (Cité en page 30.)
- [Pichon 2011] B. P. Pichon, P. Louet, O. Felix, M. Drillon, S. Begin-Colin et G. Decher. *Magnetotunable Hybrid Films of Stratified Iron Oxide Nanoparticles Assembled by the Layer-by-Layer Technique*. *Chemistry of Materials*, vol. 23, pages 3668–3675, 2011. (Cité en page 172.)
- [Poptoshev 2004] E. Poptoshev, B. Schoeler et F. Caruso. *Influence of solvent quality on the growth of polyelectrolyte multilayers*. *Langmuir*, vol. 20, pages 829–834, 2004. (Cité en page 10.)
- [Porcel 2005] C. Porcel, A. Izquierdo, V. Ball, G. Decher, J. Voegel et P. Schaaf. *Ultrathin coatings and (poly(glutamic acid)/polyallylamine) films deposited*

- by continuous and simultaneous spraying*. Langmuir, vol. 21, pages 800–802, 2005. (Cité en page 8.)
- [Porcel 2006] C. Porcel, P. Lavalle, V. Ball, G. Decher, B. Senger, J. Voegel et P. Schaaf. *From exponential to linear growth in polyelectrolyte multilayers*. Langmuir, vol. 22, pages 4376–4383, 2006. (Cité en page 10.)
- [Potter 2007] J. D. Potter. *Morphogens, morphostats, microarchitecture and malignancy*. Nature Reviews Cancer, vol. 7, pages 464–474, 2007. (Cité en page 116.)
- [Poulston 1996] S. Poulston, P. Parlett, P. Stone et M. Bowker. *Surface oxidation and reduction of CuO and Cu₂O studied using XPS and XAES*. Surface and Interface Analysis, vol. 24, pages 811–820, 1996. (Cité en page 103.)
- [Pozos Vázquez 2009] C. Pozos Vázquez, T. Boudou, V. Dulong, C. Nicolas, C. Piccart et K. Glinel. *Variation of Polyelectrolyte Film Stiffness by Photo-Cross-Linking : A New Way To Control Cell Adhesion*. Langmuir, vol. 25, pages 3556–3563, 2009. (Cité en page 20.)
- [Promnimit 2008] S. Promnimit, S. H. M. Jafri, D. Sweatman et J. Dutta. *Conduction Properties of Layer-by-Layer Self-Assembled Multilayer Nanoparticulate Structures*. Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics, vol. 3, pages 184–189, 2008. (Cité en page 171.)
- [Prucker 1999] O. Prucker, C. A. Naumann, J. Rühle, W. Knoll et C. W. Frank. *Photochemical Attachment of Polymer Films to Solid Surfaces via Monolayers of Benzophenone Derivatives*. Journal of the American Chemical Society, vol. 121, pages 8766–8770, 1999. (Cité en page 19.)
- [Qin 2005] S. Qin, D. Qin, W. Ford, Y. Zhang et N. Kotov. *Covalent cross-linked polymer/single-wall carbon nanotube multilayer films*. Chemistry of Materials, vol. 17, pages 2131–2135, 2005. (Cité en page 16.)
- [Quinn 2007] J. F. Quinn, A. P. R. Johnston, G. K. Such, A. N. Zelikin et F. Caruso. *Next generation, sequentially assembled ultrathin films : beyond electrostatics*. Chemical Society Reviews, vol. 36, page 707, 2007. (Cité en page 11.)
- [Recksiedler 2006] C. L. Recksiedler, B. A. Deore et M. S. Freund. *A Novel Layer-by-Layer Approach for the Fabrication of Conducting Polymer/RNA Multilayer*

- Films for Controlled Release*. Langmuir, vol. 22, pages 2811–2815, 2006. (Cité en pages 39 et 56.)
- [Rekharsky 1998] M. Rekharsky et Y. Inoue. *Complexation thermodynamics of cyclodextrins*. Chemical Reviews, vol. 98, pages 1875–1917, 1998. (Cité en pages 13 et 162.)
- [Ren 1992] S. Ren et D. Barkey. *Electrochemically Prepared Poly(3-methylthiophene) Films for Passivation of 430 Stainless Steel*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 139, pages 1021–1026, 1992. (Cité en page 59.)
- [Ren 2006] K. Ren, J. Ji et J. Shen. *Tunable DNA release from cross-linked ultrathin DNA/PLL multilayered films*. Bioconjugate Chemistry, vol. 17, pages 77–83, 2006. (Cité en page 27.)
- [Ren 2008] K. Ren, T. Crouzier, C. Roy et C. Picart. *Polyelectrolyte multilayer films of controlled stiffness modulate myoblast cell differentiation*. Advanced Functional Materials, vol. 18, pages 1378–1389, 2008. (Cité en page 30.)
- [Richert 2003] L. Richert, F. Boulmedais, P. Lavalle, J. Mutterer, E. Ferreux, G. Decher, P. Schaaf, J. Voegel et C. Picart. *Improvement of Stability and Cell Adhesion Properties of Polyelectrolyte Multilayer Films by Chemical Cross-Linking*. Biomacromolecules, vol. 5, pages 284–294, 2003. (Cité en pages 28, 29 et 30.)
- [Richert 2004] L. Richert, A. J. Engler, D. E. Discher et C. Picart. *Elasticity of Native and Cross-Linked Polyelectrolyte Multilayer Films*. Biomacromolecules, vol. 5, pages 1908–1916, 2004. (Cité en page 29.)
- [Rivoal 2005] J.-C. Rivoal et C. Frétiigny. *Microscopie à force atomique (afm)*. Techniques de l'ingénieur R 1 394, 2005. (Cité en page 86.)
- [Rodahl 1996a] M. Rodahl et B. Kasemo. *On the measurement of thin liquid overlayers with the quartz-crystal microbalance*. Sensors and Actuators a-Physical, vol. 54, pages 448–456, 1996. (Cité en page 79.)
- [Rodahl 1996b] M. Rodahl et B. Kasemo. *A simple setup to simultaneously measure the resonant frequency and the absolute dissipation factor of a quartz crystal microbalance*. Review of Scientific Instruments, vol. 67, pages 3238–3241, 1996. (Cité en page 79.)

- [Rodionov 2007] V. O. Rodionov, S. I. Presolski, D. Díaz Díaz, V. V. Fokin et M. G. Finn. *Ligand-Accelerated Cu-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition : A Mechanistic Report*. Journal of the American Chemical Society, vol. 129, pages 12705–12712, 2007. (Cité en page 44.)
- [Rohde 2006] R. D. Rohde, H. D. Agnew, W. Yeo, R. C. Bailey et J. R. Heath. *A non-oxidative approach toward chemically and electrochemically functionalizing Si(111)*. Journal of the American Chemical Society, vol. 128, pages 9518–9525, 2006. (Cité en page 121.)
- [Rostovtsev 2002] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin et K. B. Sharpless. *A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process : Copper(I)-Catalyzed Regioselective ligation of Azides and Terminal Alkynes*. Angewandte Chemie, vol. 114, pages 2708–2711, 2002. (Cité en pages xiv et 44.)
- [Russell 2000] R. J. Russell, K. Sirkar et M. V. Pishko. *Preparation of Nanocomposite Poly(allylamine)-Poly(ethylene glycol) Thin Films Using Michael Addition*. Langmuir, vol. 16, pages 4052–4054, 2000. (Cité en page 34.)
- [Ruths 2000] J. Ruths, F. Essler, G. Decher et H. Riegler. *Polyelectrolytes I : à Polyanion/Polycation Multilayers at the Air/Monolayer/Water Interface as Elements for Quantitative Polymer Adsorption Studies and Preparation of Hetero-superlattices on Solid Surfaces*. Langmuir, vol. 16, pages 8871–8878, 2000. (Cité en page 8.)
- [Rydzek 2010] G. Rydzek, J. Thomann, N. Ben Ameer, L. Jierry, P. Mésini, A. Ponche, C. Contal, A. E. El Haitami, J. Voegel, B. Senger, P. Schaaf, B. Frisch et F. Boulmedais. *Polymer Multilayer Films Obtained by Electrochemically Catalyzed Click Chemistry*. Langmuir, vol. 26, pages 2816–2824, 2010. (Cité en page 66.)
- [Rydzek 2011] G. Rydzek, L. Jierry, A. Parat, J. Thomann, J. Voegel, B. Senger, J. Hemmerlé, A. Ponche, B. Frisch, P. Schaaf et F. Boulmedais. *Electrochemically Triggered Assembly of Films : A One-Pot Morphogen-Driven Buildup Electrochemically Triggered Film Formation by Click Chemistry*. Angewandte Chemie International Edition, vol. 50, pages 4374–4377, 2011. (Cité en page 67.)

- [Salloum 2004] D. Salloum et J. Schlenoff. *Rectified ion currents through ultrathin polyelectrolyte complex : Toward chemical transistors*. Electrochemical and Solid State Letters, vol. 7, pages 45–47, 2004. (Cité en page 53.)
- [Salomaeki 2005] M. Salomaeki, I. A. Vinokurov et J. Kankare. *Effect of Temperature on the Buildup of Polyelectrolyte Multilayers*. Langmuir, vol. 21, pages 11232–11240, 2005. (Cité en page 10.)
- [Sauerbrey 1959] G. Sauerbrey. *Verwendung von Schwingquartzen zur Waegung duenner Schichten und zur Mikrowaegung*. Zeitschrift fuer Physik, vol. 155, pages 206–222, 1959. (Cité en page 78.)
- [Saurer 2011] E. M. Saurer, R. M. Flessner, M. E. Buck et D. M. Lynn. *Fabrication of covalently crosslinked and amine-reactive microcapsules by reactive layer-by-layer assembly of azlactone-containing polymer multilayers on sacrificial microparticle templates*. Journal of Materials Chemistry, vol. 21, page 1736, 2011. (Cité en page 40.)
- [Schirmeisen 1989] M. Schirmeisen et F. Beck. *Electrocoating of iron and other metals with polypyrrole*. Journal of Applied Electrochemistry, vol. 19, pages 401–409, 1989. (Cité en page 59.)
- [Schlenoff 1998] J. Schlenoff, D. Laurent, H. Ly et J. Stepp. *Redox-active polyelectrolyte multilayers*. Advanced Materials, vol. 10, pages 347–349, 1998. (Cité en page 51.)
- [Schlenoff 2000] J. Schlenoff, S. Dubas et T. Farhat. *Sprayed polyelectrolyte multilayers*. Langmuir, vol. 16, pages 9968–9969, 2000. (Cité en page 8.)
- [Schmitt 1997] J. Schmitt, G. Decher, W. J. Dressick, S. L. Brandow, R. E. Geer, R. Shashidhar et J. M. Calvert. *Metal nanoparticle/polymer superlattice films : Fabrication and control of layer structure*. Advanced Materials, vol. 9, page 61â65, 1997. (Cité en page 171.)
- [Schneider 2006] A. Schneider, G. Francius, R. Obeid, P. Schwinte, J. Hemmerle, B. Frisch, P. Schaaf, J. Voegel, B. Senger et C. Picart. *Polyelectrolyte multilayers with a tunable Young's modulus : Influence of film stiffness on cell adhesion*. Langmuir, vol. 22, pages 1193–1200, 2006. (Cité en page 30.)

- [Schuetz 2003] P. Schuetz et F. Caruso. *Copper-Assisted Weak Polyelectrolyte Multilayer Formation on Microspheres and Subsequent Film Crosslinking*. *Advanced Functional Materials*, vol. 13, pages 929–937, 2003. (Cité en page 31.)
- [Seo 2010] J. Seo, P. Schattling, T. Lang, F. Jochum, K. Nilles, P. Theato et K. Char. *Covalently Bonded Layer-by-Layer Assembly of Multifunctional Thin Films Based on Activated Esters*. *Langmuir*, vol. 26, pages 1830–1836, 2010. (Cité en page 35.)
- [Serizawa 2002] T. Serizawa, K. Nanameki, K. Yamamoto et M. Akashi. *Thermoresponsive Ultrathin Hydrogels Prepared by Sequential Chemical Reactions*. *Macromolecules*, vol. 35, pages 2184–2189, 2002. (Cité en page 33.)
- [Serizawa 2004] T. Serizawa, D. Matsukuma, K. Nanameki, M. Uemura, F. Kurusu et M. Akashi. *Stepwise Preparation and Characterization of Ultrathin Hydrogels Composed of Thermoresponsive Polymers*. *Macromolecules*, vol. 37, pages 6531–6536, 2004. (Cité en page 33.)
- [Shi 2002] F. Shi, B. Dong, D. Qiu, J. Sun, T. Wu et X. Zhang. *Layer-by-Layer Self-Assembly of Reactive Polyelectrolytes for Robust Multilayer Patterning*. *Advanced Materials*, vol. 14, pages 805–809, 2002. (Cité en page 17.)
- [Shi 2007] F. Shi, Z. Liu, G. Wu, M. Zhang, H. Chen, Z. Wang, X. Zhang et I. Willner. *Surface imprinting in layer-by-layer nanostructured films*. *Advanced Functional Materials*, vol. 17, pages 1821–1827, 2007. (Cité en page 17.)
- [Shimazaki 1997] Y. Shimazaki, M. Mitsuishi, S. Ito et M. Yamamoto. *Preparation of the Layer-by-Layer Deposited Ultrathin Film Based on the Charge-Transfer Interaction*. *Langmuir*, vol. 13, pages 1385–1387, 1997. (Cité en pages 12 et 13.)
- [Shiraishi 2006] Y. Shiraishi, Y. Tokitoh et T. Hirai. *pH- and H₂O-driven triple-mode pyrene fluorescence*. *Organic Letters*, vol. 8, pages 3841–3844, 2006. (Cité en page 69.)
- [Silva 2005] T. Silva, V. Garcia-Morales, C. Moura, J. Manzanares et F. Silva. *Electrochemical impedance spectroscopy of polyelectrolyte multilayer modified gold electrodes : Influence of supporting electrolyte and temperature*. *Langmuir*, vol. 21, pages 7461–7467, 2005. (Cité en page 53.)

- [Soares 2002] D. M. Soares, S. Wasle, K. G. Weil et K. Doblhofer. *Copper ion reduction catalyzed by chloride ions*. Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 532, pages 353–358, 2002. (Cité en pages 61, 62, 63 et 98.)
- [Sohn 2002] B. H. Sohn, T. H. Kim et K. Char. *Process-dependent photocatalytic properties of polymer thin films containing TiO₂ nanoparticles : Dip vs spin self-assembly methods*. Langmuir, vol. 18, pages 7770–7772, 2002. (Cité en page 172.)
- [Stockton 1997] W. B. Stockton et M. F. Rubner. *Molecular-Level Processing of Conjugated Polymers. 4. Layer-by-Layer Manipulation of Polyaniline via Hydrogen-Bonding Interactions*. Macromolecules, vol. 30, pages 2717–2725, 1997. (Cité en page 11.)
- [Such 2006] G. K. Such, J. F. Quinn, A. Quinn, E. Tjipto et F. Caruso. *Assembly of Ultrathin Polymer Multilayer Films by Click Chemistry*. Journal of the American Chemical Society, vol. 128, pages 9318–9319, 2006. (Cité en pages 45, 46 et 96.)
- [Such 2007] G. K. Such, E. Tjipto, A. Postma, A. P. R. Johnston et F. Caruso. *Ultrathin, Responsive Polymer Click Capsules*. Nano Letters, vol. 7, pages 1706–1710, 2007. (Cité en pages 49 et 96.)
- [Sukhishvili 2002] S. A. Sukhishvili et S. Granick. *Layered, Erasable Polymer Multilayers Formed by Hydrogen-Bonded Sequential Self-Assembly*. Macromolecules, vol. 35, pages 301–310, 2002. (Cité en page 11.)
- [Sun 1998] J. Sun, T. Wu, Y. Sun, Z. Wang, X. Zhang Jiacong Shen, J. Sun et W. Cao. *Fabrication of a covalently attached multilayer via photolysis of layer-by-layer self-assembled films containing diazo-resins*. Chemical Communications, pages 1853–1854, 1998. (Cité en page 16.)
- [Sun 2000] J. Sun, T. Wu, F. Liu, Z. Wang, X. Zhang et J. Shen. *Covalently attached multilayer assemblies by sequential adsorption of polycationic diazo-resins and polyanionic poly(acrylic acid)*. Langmuir, vol. 16, pages 4620–4624, 2000. (Cité en pages xiii, 16 et 17.)
- [Suzuki 2002] I. Suzuki, Y. Egawa, Y. Mizukawa, T. Hoshi et J. Anzai. *Construction of positively-charged layered assemblies assisted by cyclodextrin complexation*. Chemical Communications, pages 164–165, 2002. (Cité en pages 14 et 155.)

- [Szarpak 2008] A. Szarpak, I. Pignot-Paintrand, C. Nicolas, C. Picart et R. Auzely-Velty. *Multilayer assembly of hyaluronic acid/poly(allylamine) : Control of the buildup for the production of hollow capsules*. *Langmuir*, vol. 24, pages 9767–9774, 2008. (Cité en page 31.)
- [Takita 2007] R. Takita, K. Yoshida et J.-i. Anzai. *Redox properties of ferricyanide ion on layer-by-layer deposited poly(glutamic acid) film-coated electrodes and its use for electrocatalytic sensing of ascorbic acid*. *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 121, pages 54–60, 2007. (Cité en pages 53 et 54.)
- [Tang 2008] Y. Tang, G. Liu, C. Yu, X. Wei et G. Zhang. *Chemical Oscillation Induced Periodic Swelling and Shrinking of a Polymeric Multilayer Investigated with a Quartz Crystal Microbalance*. *Langmuir*, vol. 24, pages 8929–8933, 2008. (Cité en pages 47 et 121.)
- [Taranekar 2005] P. Taranekar, A. Baba, T. M. Fulghum et R. Advincula. *Conjugated Polymer Network Films from Precursor Polymers : Electrocopolymerization of a Binary Electroactive Monomer Composition*. *Macromolecules*, vol. 38, pages 3679–3687, 2005. (Cité en pages 23 et 56.)
- [Teng 2007] Z. Teng, Z. Wang, C. Gao et J. Shen. *Direct covalent assembly to fabricate microcapsules with ultrathin walls and high mechanical strength*. *Advanced Materials*, vol. 19, pages 3687–3691, 2007. (Cité en page 42.)
- [Tengvall 2003] P. Tengvall, E. Jansson, A. Askendal, P. Thomsen et C. Gretzer. *Preparation of multilayer plasma protein films on silicon by EDC/NHS coupling chemistry*. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, vol. 28, pages 261–272, 2003. (Cité en page 28.)
- [Tian 2006] Y. Tian, Q. He, C. Tao, Y. Cui, S. Ai et J. Li. *Fabrication of polyethyleneimine and poly(styrene-alt-maleic anhydride) nanotubes through covalent bond*. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 6, pages 2072–2076, 2006. (Cité en page 42.)
- [Tong 2005a] W. Tong et C. Gao. *Stable microcapsules assembled stepwise from weak polyelectrolytes followed by thermal crosslinking*. *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 16, pages 827–833, 2005. (Cité en page 21.)

- [Tong 2005b] W. Tong, C. Gao et H. Mohwald. *Manipulating the Properties of Polyelectrolyte Microcapsules by Glutaraldehyde Cross-Linking*. Chemistry of Materials, vol. 17, pages 4610–4616, 2005. (Cité en page 28.)
- [Tong 2006a] W. Tong, C. Gao et H. Mohwald. *Single Polyelectrolyte Microcapsules Fabricated By Glutaraldehyde-Mediated Covalent Layer-By-Layer Assembly*. Macromolecular Rapid Communications, vol. 27, pages 2078–2083, 2006. (Cité en page 36.)
- [Tong 2006b] W. Tong, C. Gao et H. Mohwald. *Stable weak polyelectrolyte microcapsules with pH-responsive permeability*. Macromolecules, vol. 39, pages 335–340, 2006. (Cité en page 28.)
- [Tong 2008a] W. Tong, C. Gao et H. Moehwald. *pH-responsive protein microcapsules fabricated via glutaraldehyde mediated covalent layer-by-layer assembly*. Colloid and Polymer Science, vol. 286, pages 1103–1109, 2008. (Cité en page 37.)
- [Tong 2008b] W. Tong, C. Gao et H. Moehwald. *Poly(ethyleneimine) microcapsules : glutaraldehyde-mediated assembly and the influence of molecular weight on their properties*. Polymers for Advanced Technologies, vol. 19, pages 817–823, 2008. (Cité en page 37.)
- [Toomey 2004] R. Toomey, D. Freidank et J. Ruhe. *Swelling behavior of thin, surface-attached polymer networks*. Macromolecules, vol. 37, pages 882–887, 2004. (Cité en page 19.)
- [Toprak 2007] M. S. Toprak, B. J. McKenna, J. H. Waite et G. D. Stucky. *Control of size and permeability of nanocomposite microspheres*. Chemistry of Materials, vol. 19, pages 4263–4269, 2007. (Cité en page 28.)
- [Tornøe 2002] C. W. Tornøe, C. Christensen et M. Meldal. *Peptidotriazoles on Solid Phase : [1,2,3]-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides*. The Journal of Organic Chemistry, vol. 67, pages 3057–3064, 2002. (Cité en pages xiv, 44 et 95.)
- [Toulemon 2011] D. Toulemon, B. P. Pichon, X. Cattoen, M. W. C. Man et S. Begin-Colin. *2D assembly of non-interacting magnetic iron oxide nanoparticles via "click" chemistry*. Chemical Communications, vol. 47, pages 11954–11956, 2011. (Cité en page 172.)

- [Tsakova 2011] V. Tsakova, S. Ivanov, U. Lange, A. Stoyanova, V. Lyutov et V. M. Mirsky. *Electroanalytical applications of nanocomposites from conducting polymers and metallic nanoparticles prepared by layer-by-layer deposition*. Pure and Applied Chemistry, vol. 83, pages 345–358, 2011. (Cité en page 171.)
- [Turing 1952] A. M. Turing. *The Chemical Basis of Morphogenesis*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences, vol. 237, pages 37–72, 1952. (Cité en page 116.)
- [Ugo 1989] P. Ugo et F. Anson. *Poly(2-vinylpyrazine) as a soluble polymeric ligand and as an electrode coating – reactions with pentacyanoferrate(II)*. Analytical Chemistry, vol. 61, pages 1799–1805, 1989. (Cité en page 52.)
- [Ulman 1996] A. Ulman. *Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers*. Chemical Reviews, vol. 96, pages 1533–1554, 1996. (Cité en page 116.)
- [Van Tassel 2012] P. R. Van Tassel. *Polyelectrolyte adsorption and layer-by-layer assembly : Electrochemical control*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, vol. 17, pages 106–113, 2012. (Cité en pages 57 et 58.)
- [Vernitskaya 1997] T. Vernitskaya et O. Efimov. *Polypyrrole : A conducting polymer (synthesis, properties, and applications)*. Uspekhi Khimii, vol. 66, pages 489–505, 1997. (Cité en page 59.)
- [Vestberg 2007] R. Vestberg, M. Malkoch, M. Kade, P. Wu, V. V. Fokin, K. Barry Sharpless, E. Drockenmuller et C. J. Hawker. *Role of architecture and molecular weight in the formation of tailor-made ultrathin multilayers using dendritic macromolecules and click chemistry*. Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry, vol. 45, pages 2835–2846, 2007. (Cité en page 47.)
- [Voinova 1999] M. V. Voinova, M. Rodahl, M. Jonson et B. Kasemo. *Viscoelastic Acoustic Response of Layered Polymer Films at Fluid-Solid Interfaces : Continuum Mechanics Approach*. Physica Scripta, vol. 59, pages 391–396, 1999. (Cité en pages 80, 81, 83, 112, 124, 125, 126, 127, 133, 136, 141, 143, 157, 161, 162, 167, 176 et 179.)
- [Vuillaume 2002] P. Y. Vuillaume, A. M. Jonas et A. Laschewsky. *Ordered Polyelectrolyte Multilayers. 5. Photo-Cross-Linking of Hybrid Films Containing an*

- Unsaturated and Hydrophobized Poly(diallylammonium) Salt and Exfoliated Clay*. *Macromolecules*, vol. 35, pages 5004–5012, 2002. (Cité en page 20.)
- [Vuillaume 2003] P. Y. Vuillaume, K. Glinel, A. M. Jonas et A. Laschewsky. *Ordered polyelectrolyte "Multilayers". 6. Effect of molecular parameters on the formation of hybrid multilayers based on poly(diallylammonium) salts and exfoliated clay*. *Chemistry of Materials*, vol. 15, pages 3625–3631, 2003. (Cité en page 7.)
- [Waenkaew 2007] P. Waenkaew, P. Taranekar, S. Phanichphant et R. C. Advincula. *Electro-Copolymerization of Layer-by-Layer Deposited Polythiophene and Polycarbazole Precursor Ultrathin Films*. *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 28, pages 1522–1527, 2007. (Cité en pages 23 et 56.)
- [Waenkaew 2011] P. Waenkaew, S. Phanichphant et R. C. Advincula. *Electropolymerization of layer-by-layer precursor polymer films*. *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 22, pages 753–758, 2011. (Cité en pages 23 et 56.)
- [Wang 1997] L. Y. Wang, Z. Q. Wang, X. Zhang et J. C. Shen. *A new approach for the fabrication of an alternating multilayer film of poly(4-vinylpyridine) and poly(acrylic acid) based on hydrogen bonding*. *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 18, pages 509–514, 1997. (Cité en page 11.)
- [Wang 2008] Z. Wang, H. Zhu, D. Li et X. Yang. *Preparation and application of single polyelectrolyte microcapsules possessing tunable autofluorescent properties*. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 329, pages 58–66, 2008. (Cité en page 37.)
- [Wang 2009] M. Wang, M. R. Das, M. Li, R. Boukherroub et S. Szunerits. *"Clicking" Thiophene on Diamond Interfaces. Preparation of a Conducting Polythiophene/Diamond Hybrid Material*. *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, pages 17082–17086, 2009. (Cité en page 121.)
- [Welsh 2004] E. R. Welsh, C. L. Schauer, J. P. Santos et R. R. Price. *In Situ Cross-Linking of Alternating Polyelectrolyte Multilayer Films*. *Langmuir*, vol. 20, pages 1807–1811, 2004. (Cité en page 33.)
- [Whitesides 2002] G. M. Whitesides et M. Boncheva. *Beyond Molecules : Self-Assembly of Mesoscopic and Macroscopic Components*. *Proceedings of the*

- National Academy of Sciences, vol. 99, pages 4769–4774, 2002. (Cité en page 115.)
- [Wong 2007] I. Y. Wong, M. J. Footer et N. A. Melosh. *Dynamic control of biomolecular activity using electrical interfaces*. *Soft Matter*, vol. 3, pages 267–274, 2007. (Cité en pages 60 et 116.)
- [Wong 2008] I. Y. Wong, M. J. Footer et N. A. Melosh. *Electronically Activated Actin Protein Polymerization and Alignment*. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, pages 7908–7915, 2008. (Cité en pages 60 et 116.)
- [Wood 2005] K. C. Wood, J. Q. Boedicker, D. M. Lynn et P. T. Hammond. *Tunable Drug Release from Hydrolytically Degradable Layer-by-Layer Thin Films*. *Langmuir*, vol. 21, pages 1603–1609, 2005. (Cité en pages 38 et 56.)
- [Wood 2008] K. C. Wood, N. S. Zacharia, D. J. Schmidt, S. N. Wrightman, B. J. Andaya et P. T. Hammond. *Electroactive controlled release thin films*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 105, pages 2280–2285, 2008. (Cité en page 56.)
- [Wu 2006] Z. Wu, J. Walish, A. Nolte, L. Zhai, R. E. Cohen et M. F. Rubner. *Deformable antireflection coatings from polymer and nanoparticle multilayers*. *Advanced Materials*, vol. 18, pages 2699–+, 2006. (Cité en page 172.)
- [Wu 2011] J. Wu, L. Zhang, Y. Wang, Y. Long, H. Gao, X. Zhang, N. Zhao, Y. Cai et J. Xu. *Mussel-Inspired Chemistry for Robust and Surface-Modifiable Multilayer Films*. *Langmuir*, vol. 27, pages 13684–13691, 2011. (Cité en pages xiii, 25 et 26.)
- [Xie 1999] S. Xie, F. Svec et J. M. J. Fréchet. *Design of reactive porous polymer supports for high throughput bioreactors : Poly(2-vinyl-4,4-dimethylazlactone-co-acrylamide-co-ethylene dimethacrylate) monoliths*. *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 62, pages 30–35, 1999. (Cité en page 39.)
- [Xiong 1998] H. Xiong, M. Cheng, Z. Zhou, X. Zhang et J. Shen. *A New Approach to the Fabrication of a Self-Organizing Film of Heterostructured Polymer/Cu(2)S Nanoparticles*. *Advanced Materials*, vol. 10, pages 529–532, 1998. (Cité en page 11.)
- [Xu 2010] L. Q. Xu, F. Yao, G. D. Fu et E. T. Kang. *Interpenetrating Network Hydrogels via Simultaneous "Click Chemistry" and Atom Transfer Radical*

- Polymerization*. Biomacromolecules, vol. 11, pages 1810–1817, 2010. (Cité en pages 69 et 138.)
- [Yan 2010a] Y. Yan, A. P. R. Johnston, S. J. Dodds, M. M. J. Kamphuis, C. Ferguson, R. G. Parton, E. C. Nice, J. K. Heath et F. Caruso. *Uptake and Intracellular Fate of Disulfide-Bonded Polymer Hydrogel Capsules for Doxorubicin Delivery to Colorectal Cancer Cells*. ACS Nano, vol. 4, pages 2928–2936, 2010. (Cité en page 25.)
- [Yan 2010b] Y. Yan, C. J. Ochs, G. K. Such, J. K. Heath, E. C. Nice et F. Caruso. *Bypassing Multidrug Resistance in Cancer Cells with Biodegradable Polymer Capsules*. Advanced Materials, vol. 22, pages 5398–5403, 2010. (Cité en page 49.)
- [Yang 2002] S. Y. Yang et M. F. Rubner. *Micropatterning of Polymer Thin Films with pH-Sensitive and Cross-linkable Hydrogen-Bonded Polyelectrolyte Multilayers*. Journal of the American Chemical Society, vol. 124, pages 2100–2101, 2002. (Cité en page 22.)
- [Ye 2005] S. Ye, C. Wang, X. Liu et Z. Tong. *Multilayer nanocapsules of polysaccharide chitosan and alginate through layer-by-layer assembly directly on PS nanoparticles for release*. Journal of Biomaterials Science-Polymer Edition, vol. 16, pages 909–923, 2005. (Cité en page 28.)
- [Yu 2001] H. H. Yu, H. B. Wu, X. F. Li, Y. Z. Zhu et D. S. Jiang. *Self-assembly and optical properties of silica nanoparticulate thin films*. Acta Physico-Chimica Sinica, vol. 17, pages 1057–1061, 2001. (Cité en page 171.)
- [Yu 2002] H. H. Yu et D. S. Jiang. *Gold nanoparticulate thin films fabricated by the electrostatic self-assembly process*. Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition, vol. 17, pages 38–41, 2002. (Cité en page 172.)
- [Yu 2011a] Y. Yu, H. Zhang et S. Cui. *Fabrication of robust multilayer films by triggering the coupling reaction between phenol and primary amine groups with visible light irradiation*. Nanoscale, vol. 3, pages 3819–3824, 2011. (Cité en page 20.)
- [Yu 2011b] Y. Yu, H. Zhang, C. Zhang et S. Cui. *Facile fabrication of robust multilayer films : visible light-triggered chemical cross-linking by the catalysis of a*

- ruthenium(ii) complex*. Chemical Communications, vol. 47, pages 929–931, 2011. (Cité en page 20.)
- [Zahn 2010] R. Zahn, F. Boulmedais, J. Voeroes, P. Schaaf et T. Zambelli. *Ion and Solvent Exchange Processes in PGA/PAH Polyelectrolyte Multilayers Containing Ferrocyanide*. Journal of Physical Chemistry B, vol. 114, pages 3759–3768, 2010. (Cité en page 54.)
- [Zelikin 2006a] A. N. Zelikin, Q. Li et F. Caruso. *Degradable Polyelectrolyte Capsules Filled with Oligonucleotide Sequences*. Angewandte Chemie International Edition, vol. 45, pages 7743–7745, 2006. (Cité en page 25.)
- [Zelikin 2006b] A. N. Zelikin, J. F. Quinn et F. Caruso. *Disulfide Cross-Linked Polymer Capsules : En Route to Biodeconstructible Systems*. Biomacromolecules, vol. 7, pages 27–30, 2006. (Cité en page 24.)
- [Zelikin 2007] A. N. Zelikin, A. L. Becker, A. P. R. Johnston, K. L. Wark, F. Turatti et F. Caruso. *A General Approach for DNA Encapsulation in Degradable Polymer Microcapsules*. ACS Nano, vol. 1, pages 63–69, 2007. (Cité en page 25.)
- [Zelikin 2008] A. N. Zelikin, Q. Li et F. Caruso. *Disulfide-Stabilized Poly(methacrylic acid) Capsules : Formation, Cross-Linking, and Degradation Behavior*. Chemistry of Materials, vol. 20, pages 2655–2661, 2008. (Cité en page 25.)
- [Zhang 2005a] F. Zhang, Z. Jia et M. P. Srinivasan. *Application of Direct Covalent Molecular Assembly in the Fabrication of Polyimide Ultrathin Films*. Langmuir, vol. 21, pages 3389–3395, 2005. (Cité en page 33.)
- [Zhang 2005b] Y. Zhang, Y. Guan et S. Zhou. *Single Component Chitosan Hydrogel Microcapsule from a Layer-by-Layer Approach*. Biomacromolecules, vol. 6, pages 2365–2369, 2005. (Cité en page 28.)
- [Zhang 2009a] H. Zhang, J. Shen, Z. Liu, Y. Bai, W. An et A. Hao. *Controllable vesicles based on unconventional cyclodextrin inclusion complexes*. Carbohydrate Research, vol. 344, pages 2028–2035, 2009. (Cité en page 168.)
- [Zhang 2009b] X. Zhang, S. Rehm, M. M. Safont-Sempere et F. Wuerthner. *Vesicular perylene dye nanocapsules as supramolecular fluorescent pH sensor systems*. Nature Chemistry, vol. 1, pages 623–629, 2009. (Cité en page 142.)

- [Zhang 2011] G. Zhang, L. Dai et S. Ji. *Dynamic Pressure-Driven Covalent Assembly of Inner Skin Hollow Fiber Multilayer Membrane*. *Aiche Journal*, vol. 57, pages 2746–2754, 2011. (Cité en page 37.)
- [Zhao 2007] Q. Zhao, B. Han, Z. Wang, C. Gao, C. Peng et J. Shen. *Hollow chitosan-alginate multilayer microcapsules as drug delivery vehicle : doxorubicin loading and in vitro and in vivo studies*. *Nanomedicine-Nanotechnology Biology and Medicine*, vol. 3, pages 63–74, 2007. (Cité en page 28.)
- [Zhong 2006] Y. Zhong, B. Li et D. T. Haynie. *Control of stability of polypeptide multilayer nanofilms by quantitative control of disulfide bond formation*. *Nanotechnology*, vol. 17, pages 5726–5734, 2006. (Cité en page 25.)
- [Zhou 1996] Y. Zhou, M. L. Bruening, D. E. Bergbreiter, R. M. Crooks et M. Wells. *Preparation of Hyperbranched Polymer Films Grafted on Self-Assembled Monolayers*. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 118, pages 3773–3774, 1996. (Cité en pages 34 et 35.)

Résumé :

Les multicouches de polyélectrolytes, systèmes auto-assemblés par adsorptions successives de polycations et polyanions, peinent à trouver des applications concrètes en raison de leur fragilité mécanique et du temps nécessaire à leur assemblage.

Pour améliorer leur tenue mécanique, nous avons développé une méthode d'assemblage couche-par-couche par liaisons covalentes de films polymères. Des films formés de polymères portant des groupements alcynes et azides ont ainsi été réticulés par une réaction click catalysée par les ions Cu^+ obtenus par voie électrochimique.

Pour améliorer le mode d'assemblage, l'auto-construction en une seule étape de films par approche morphogénique, a été développée. Cette approche, confinée à la surface et caractérisée par la présence en solution de l'ensemble des constituants, marque une rupture. Elle permet ainsi un contrôle spatial de l'assemblage des films et la combinaison de plusieurs modes d'interactions pendant leur assemblage. Des films dont la cohésion repose sur des interactions covalentes, hôtes-invités et supramoléculaires, ont ainsi été assemblés.

L'introduction de nanoparticules métalliques dans les films (multicouches et auto-construits) a également été effectuée dans le but de développer des électrodes de grande surface spécifique.

Mots clés : Chimie click, interface, électrochimie, film de polyélectrolytes, approche morphogénique, matériaux adaptatifs, interactions hôte-invité.

Polymer film construction by electrochemically triggered click chemistry

Abstract :

Polyelectrolyte multilayer films, built by alternated adsorption of polycations and polyanions, face two main challenges : their construction process is tedious and their mechanical stability is poor.

We developed a layer-by-layer strategy to improve the film stability by covalent reticulation of the polymers chains by click chemistry. Polymers bearing alkyne and azide functions were reticulated by triggering electrochemically the production of Cu^+ catalyst ions.

A one pot morphogen driven self-construction strategy was also developed to improve the buildup process of the films. In this case, all the constituents are simultaneously present in solution while the film grows up only at the electrode. Films based on covalent, host-guest and supramolecular interactions were obtained and the possibility of combining different interactions was also demonstrated.

Nanoparticles were also included in layer-by-layer and self-constructed films in order to improve the electrode specific area.

Keywords : Click chemistry, polyelectrolyte film, electrochemistry, stimuli responsive materials, morphogenic approach, host-guest interactions.
