

Vers une compréhension de la croissance et de la structure des films multicouches de polyélectrolytes

David POINTU et Gero DECHER

Université Louis Pasteur (ULP) et Institut Charles Sadron (UPR 022)
6, rue Boussingault, F-67083 Strasbourg Cedex

Tel.: (+33) 3 88 41 4066, FAX: (+33) 3 88 41 4099
E-Mail: decher@ics.u-strasbg.fr WWW: <http://www-ics.u-strasbg.fr/present-a/decher-a.html>

Introduction

La fabrication des films moléculaires couche par couche intéresse le monde scientifique depuis les années 1930, lorsque K. Blodgett et I. Langmuir ont introduit le transfert de monocouches insolubles à la surface de l'eau vers des supports solides [1]. Dans les années 1970, H. Kuhn et ses collègues ont démontré que dans les films LB contenant des donneurs et des accepteurs de colorants dans différentes couches, l'énergie de transfert était dépendante de la distance, selon la loi de Förster [2] et que la nano-manipulation des molécules était possible [3]. Plus tard J. Sagiv et ses collaborateurs ont cherché à surmonter plusieurs inconvénients des films LB en fabriquant des films multicouches par chimisorption en utilisant la chimie des silanes [4]. Parallèlement T. Mallouk et ses collègues utilisaient l'auto-assemblage de dérivés de métaux de transition avec des molécules bis-phosphonates en s'appuyant de belle manière sur les études et les connaissances de la chimie cristalline [5]. Toutefois ces différentes approches avaient des limitations, comme celle de ne pouvoir travailler qu'avec certaines classes de molécules, ou d'utiliser un équipement complexe, ou encore d'obtenir des films dont le réarrangement après fabrication était erratique.

Au début des années 1980, nous avons commencé à explorer l'adsorption séquentielle de composés anioniques et cationiques en solution aqueuse [6]. Il est vite apparu que cette approche pouvait être étendue à des polymères artificiels (Fig. 1) [7], l'ADN [8], des protéines [9-11], l'argile inorganique en nano-feuillet [10, 12], des matériaux inorganiques et des colloïdes [13-16], aussi bien qu'à tout autre "édifice" de construction. Ceci a donc permis la fabrication par notre équipe, ainsi que par d'autres équipes, de films hybrides composés de différents matériaux très variés. En conséquence de quoi ce thème a fait l'objet de plusieurs études complètes dans les années passées [17-21].

La fabrication de films multicouches a été relativement simple, sinon facile, avec une grande variété de polyélectrolytes et autres matériaux (Fig. 2). La méthode a donc été rapidement

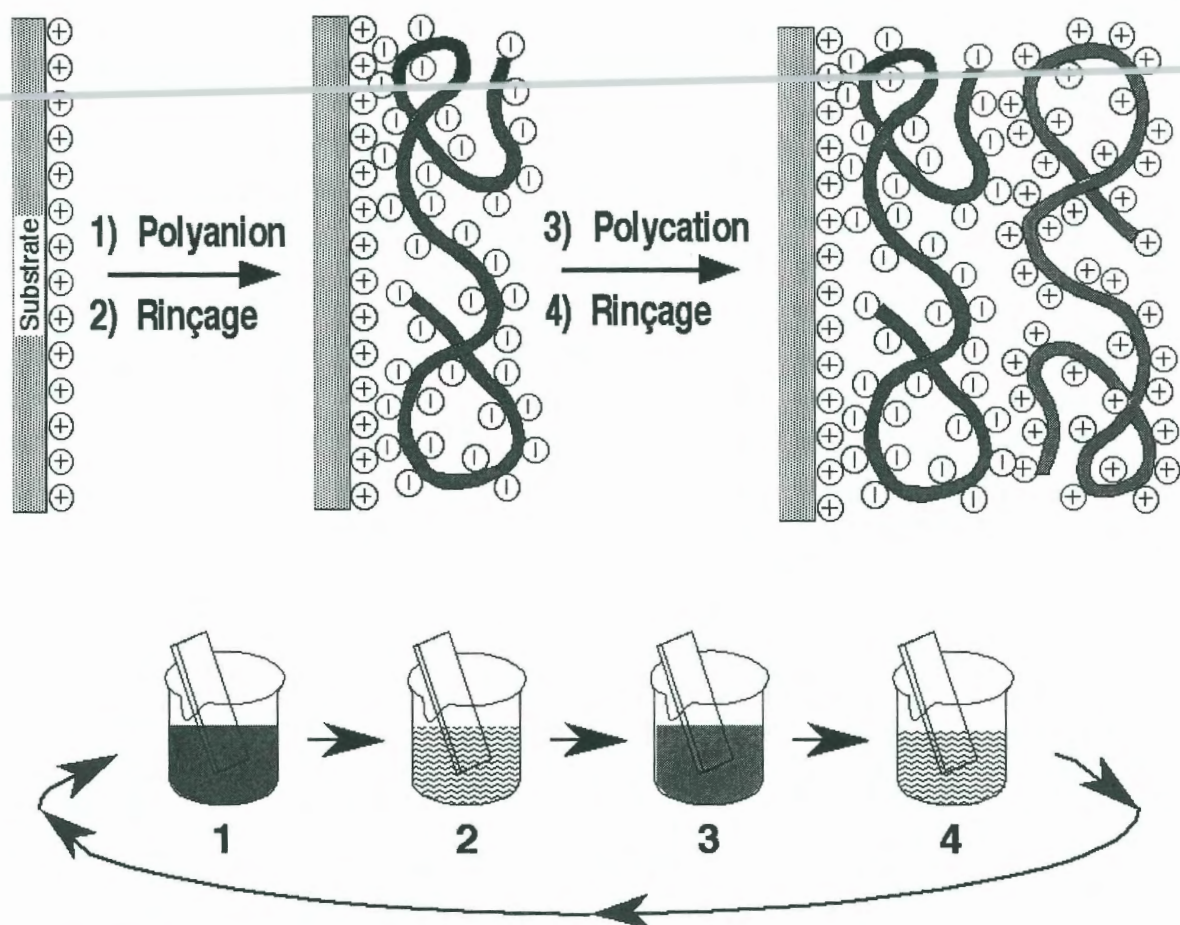


Fig. 1 Fabrication de films multicouches par adsorption consécutive et étapes de rinçages sur une surface chargée positivement (contre-ions omis pour plus de clarté). Si l'adsorption séquentielle de polyanions et de polycations est répétée nous obtenons le film multicouches.

adaptée dans plusieurs laboratoires et environ 130 publications reprenant ce principe sont apparues dans la littérature. Cependant ceci ne doit pas faire oublier qu'une explication de la croissance et de la structure des dits - films a été difficile à obtenir. Le recoupement des données obtenues par réflectivité de rayons X et de neutrons, par spectroscopie XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), par marquage radioactif de contre-ions, par des mesures de potentiel zêta, par la connaissance de systèmes classiques de complexes de polyélectrolytes en volume, ainsi que d'autres méthodes a permis d'obtenir une vision cohérente du processus, que nous discuterons dans le prochain paragraphe. Fondamentalement ce processus tient compte de l'observation de l'interpénétration des couches, des profils individuels des couches, de la stoechiométrie des groupements chargés, de la charge de surface et de la présence des contre-ions. Ce qui suit s'applique uniquement pour des homopolymères simples, flexibles et fortement chargés.

Le modèle de zone pour des films multicouches de polyélectrolytes

La figure d'un film multicouches composé de deux polyélectrolytes, un homopolymère anionique et un homopolymère cationique, est celle d'un film que l'on peut sous-diviser en

jeu. Le processus décrit ici est supposé valide pour des polyions simples et relativement flexibles et serait plus compliqué si les polymères employés ne pouvaient pas former un complexe de stœchiométrie 1:1.

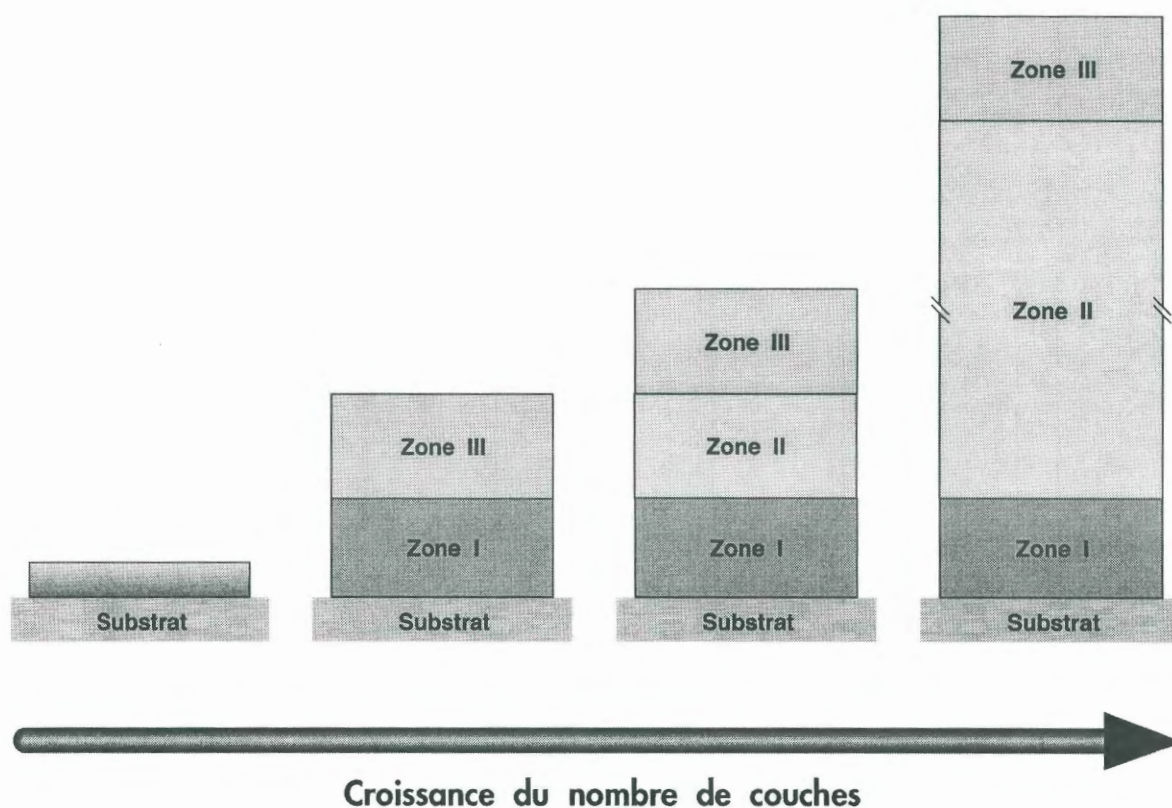


Fig. 3 Le modèle de zone pour les multicouches de polyélectrolytes. De la première paire de couche (à gauche) jusqu'à l'obtention du film contenant plusieurs dizaines de couches (à droite).

Au cours de la fabrication du film multicouches, la situation sera différente. Initialement les premières couches déposées vont sans doute conduire à un état dans lequel les zones I et III n'auront pas atteint leur épaisseur finale et la transition entre ces deux zones sera immédiate (sans formation de zone II) ou bien avec la création d'une zone II très petite. Il semble probable que la zone II ne se forme que lorsque les zones I et III ont atteint leur composition et leur épaisseur finales. Quand de nouvelles couches sont adsorbées, l'épaisseur des zones I et III restera la même et celle de la zone II augmentera. Voici comment nous pensons que cela se produit : une nouvelle couche s'adsorbe à la surface de la zone III, mais n'augmente pas le nombre de couches dans cette zone. En effet la couche la plus proche de l'interface (diffuse) entre les zones II et III se trouve alors trop loin de la surface pour être influencée par celle-ci. Elle contribue donc à la zone massique. Ainsi nous voyons que de nouvelles couches adsorbées déplacent vers le haut l'interface entre les deux zones, plutôt que de provoquer une augmentation d'épaisseur de la zone III.

Il est aussi intéressant de discuter les différences physico-chimiques des trois zones. Bien que certaines propriétés soient difficiles à prédire dû à un manque de données expérimentales sur la structure exacte et la composition des zones, nous pouvons nous appuyer sur les

suppositions discutées précédemment. Nous considérons l'état d'électroneutralité atteint dans la zone II (complexe de polyanions et polycations de stœchiométrie 1:1) et l'existence de faibles gradients de charges provoquée par un excès de charge (neutralisé par des contre-ions) dans les zones I et III. Le gradient d'excès de charge dans la zone III commencera à l'interface avec la zone II et se terminera à la surface, l'interface représente alors le dernier plan coplanaire à la surface et au substrat dans lequel la neutralité de charge est atteinte. Dans cette définition, le plan n'est pas net, mais apparaît plutôt comme diffus eu égard à la nature des interfaces qui sont plutôt rugueuses. Le gradient d'excès de charge dans la zone I commencera à l'interface avec la zone II et se terminera probablement à la surface du substrat. Ce gradient devrait être moins important que celui de la zone III, voire nul. Si ce dernier est nul, cela signifie que la zone I présente une structure différente de celle de la zone II, mais pas une composition chimique différente.

Il est difficile de discuter la nature d'un gradient de structure, néanmoins nous pensons que s'il s'agissait d'un gradient chimique, cela conduirait à une différence nette dans le comportement physico-chimique. Le cas extrême peut être représenté ainsi : la zone II est essentiellement une zone où l'électroneutralité est atteinte et son comportement peut être représenté par celui d'un polyzwitterion, alors que les régions où règnent un excès de charge se comportent plus comme un seul polyélectrolyte. Les différences entre ces comportements dépendront du nombre et de la longueur des segments des polyions qui portent les contre-ions. L'une des plus importantes différences est la tendance de ces espèces au gonflement/dégonflement en présence de sel. Alors que dans l'eau ultra-pure les polyions gonflent, ils se replient dans des solutions salées dû à l'écrantage des charges présentes le long du polymère. Le comportement d'un complexe neutre de polymères devrait être proche de celui d'un polyzwitterion qui gonflerait en présence de sel et dégonflerait dans l'eau pure. Cependant il ne faut pas oublier que dans le cas d'un polyzwitterion les groupements chargés positivement et négativement se trouvent sur le même polymère, alors que dans un complexe formé de polyions, les groupes chargés sont connectés via différentes chaînes. Ainsi les interactions électrostatiques intra-chaînes sont répulsives et celles inter-chaînes attractives. Dans un polyzwitterion les interactions intra et inter-chaînes sont similaires. Le gonflement d'un complexe polyionique dans une solution salée est alors expliqué par le fait que les ions présents dans le sel peuvent dissocier les liaisons ioniques entre les polyanions et les polycations et réduire ainsi le nombre de points d'attache entre les chaînes et accroître la mobilité des segments de chaînes.

Les phénomènes de gonflement décrit ci-dessus ont déjà été observés expérimentalement. Il a été montré que des films composés de seulement 6 couches de poly(styrène sulphonate) (PSS) et de poly(allylamine) (PAH) (nombre total de couche = 6, architecture du film : (PSS/PAH)₃), adsorbées à partir de solution contenant 2 M de NaCl, devraient gonfler de 18% après immersion dans le sel. Après rinçage dans l'eau ultra-pure l'épaisseur du film revient à celle mesurée initialement [22]. Le phénomène de gonflement/dégonflement se déroule lorsque

que le film est dans l'eau, or nous mesurons l'épaisseur du film à l'état sec. Il n'est donc plus possible de faire de distinction entre le gonflement de la zone II et le dégonflement de la zone III qui a lieu, car en l'absence de solvant les chaînes des polyions s'affaissent. A partir de nos expériences nous pouvons dire que des films composés uniquement de 6 couches montrent un comportement de gonflement comme nous le présentions pour la zone II. Ceci montre de façon intéressante que l'épaisseur relative aux zones I et III peut être faible et que, dans cet échantillon, la zone II est déjà détectable.

Résumé et conclusions

Le modèle abordé ci-dessus concorde avec toutes les données disponibles à l'heure actuelle pour les films multicouches composés de polyions simples. Cependant la différenciation en 3 zones de ces films reste une proposition, car il n'y a pas encore de données directes permettant d'accéder à cette structure. Nous espérons que ce nouveau modèle pourra contribuer à une meilleure compréhension de la croissance et de la structure d'un film multicouches de polymères et qu'il aidera à trouver plus rapidement des conditions d'adsorption pour la fabrication de films contenant de nouveaux polyions.

Références bibliographiques

1. Blodgett KB, Langmuir I: **Build-Up Films of Barium Stearate and Their Optical Properties.** *Phys. Rev.* 1937, **51**:964-982.
2. Kuhn H, Möbius D: **Systeme aus monomolekularen Schichten - Zusammenbau und chemisches Verhalten.** *Angew. Chem.* 1971, **83**:672-690.
3. Inacker O, Kuhn H, Möbius D, Debuch G: **Manipulation in Molecular Dimensions.** *Z. physik. Chem. Neue Folge* 1976, **101**:337-360.
4. Netzer L, Iscovici R, Sagiv J: **Adsorbed Monolayers versus Langmuir-Blodgett Monolayers - Why and How ? I: From Monolayer to Multilayer by Adsorption.** *Thin Solid Films* 1983, **99**:235-241.
5. Lee H, Kopley LJ, Hong H-G, Mallouk TE: **Inorganic Analogues of Langmuir-Blodgett Films: Adsorption of Ordered Zirconium 1,10-Decanebisphosphonate Multilayers on Silicon.** *J. Am. Chem. Soc.* 1987, **110**:618-620.
6. Decher G, Hong J-D: **Buildup of Ultrathin Multilayer Films by a Self-Assembly Process: I. Consecutive Adsorption of Anionic and Cationic Bipolar Amphiphiles.** *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1991, **46**:321-327.
7. Decher G, Hong J-D, Schmitt J: **Buildup of Ultrathin Multilayer Films by a Self-Assembly Process: III. Consecutively Alternating Adsorption of Anionic and Cationic Polyelectrolytes on Charged Surfaces.** *Thin Solid Films* 1992, **210/211**:831-835.
8. Lvov Y, Decher G, Sukhorukov G: **Assembly of Thin Films by Means of Successive Deposition of Alternate Layers of DNA and Poly(allylamine).** *Macromolecules* 1993, **26**:5396-5399.
9. Hong J-D, Lowack K, Schmitt J, Decher G: **Layer-by-Layer Deposited Multilayer Assemblies of Polyelectrolytes and Proteins: From Ultrathin Films to Protein Arrays.** *Progr. Colloid Polym. Sci.* 1993, **93**:98-102.

10. Keller SW, Kim H-N, Mallouk TE: **Layer-by-Layer Assembly of Intercalation Compounds and Heterostructures on Surfaces: Towards Molecular "Beaker" Epitaxy.** *J. Am. Chem. Soc.* 1994, **116**:8817-8818.
11. Kong W, Zhang X, Gao ML, Zhou H, Li W, Shen J: **A new kind of immobilized enzyme multilayer based on cationic and anionic interaction.** *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1994, **15**:405-409.
12. Kleinfeld ER, Ferguson GS: **Stepwise Formation of Multilayered Nanostructural Films from Macromolecular Precursors.** *Science* 1994, **265**:370-373.
13. Gao M, Gao M, Zhang X, Yang Y, Yang B, Shen J: **Constructing PbI₂ Nanoparticles into a Multilayer Structure using the Molecular Deposition (MD) Method.** *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994, 2777-2778.
14. Kotov NA, Dékány I, Fendler JH: **Layer-by-Layer Self-Assembly of Polyélectrolyte-Semiconductor Nanoparticle Composite Films.** *J. Phys. Chem.* 1995, **99**:13065-13069.
15. Feldheim DL, Grabar KC, Natan MJ, Mallouk TE: **Electron Transfer in Self-Assembled Inorganic Polyélectrolyte/Metal Nanoparticle Heterostructures.** *J. Am. Chem. Soc.* 1996, **118**:7640-7641.
16. Schmitt J, Decher G, Dressick WJ, Brandow SL, Geer RE, Shashidhar R, Calvert JM: **Metal Nanoparticle/Polymer Superlattice Films: Fabrication and Control of Layer Structure.** *Adv. Mater.* 1997, **9**:61-65.
17. Decher G **Multilayer Films (Polyélectrolytes).** In: Vol. 6, *The Polymeric Materials Encyclopedia: Synthesis, Properties, and Applications* (Salamone JC, Eds.), Boca Raton: CRC Press Inc.; 1996: 4540-4546.
18. Decher G **Layered Nanoarchitectures via Directed Assembly of Anionic and Cationic Molecules.** In: *Comprehensive Supramolecular Chemistry.*, Vol. 9, *Templating, Self-Assembly and Self-Organization* (Sauvage J-P, Hosseini MW, Eds.), Oxford: Pergamon Press; 1996: 507-528.
19. Knoll W: **Self-assembled microstructures at Interfaces.** *Curr. Opinion in Coll. & Interface Sci.* 1996, **1**:137-143.
20. Laschewsky A: **Ultrathin Polymer Coatings by Self-organization Techniques.** *Europ. Chem. Chronicle* 1997, **2**:13-24.
21. Decher G: **Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites.** *Science* 1997, **277**:1232-1237.
22. Sukhorukov, G. B.; Schmitt, J.; Decher, G.: **Reversible Swelling of Polyanion/Polycation Multilayer Films in Solutions of Different Ionic Strength.** *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1996, **100**, 948-953.