
Complexes de polyélectrolytes

DIRECTEUR DE THESE : MICHEL RAWISO

INSTITUT CHARLES SADRON (CNRS-UDS) 23 RUE DU LOESS, BP 84047, STRASBOURG
CEDEX 2, FRANCE

TEL : 03 88 41 40 94 ; Email : michel.rawiso@ics-cnrs.unistra.fr

Nous nous intéressons aux systèmes multichargés. Dans ce cadre, nous proposons d'aborder l'étude de complexes formés par des polyélectrolytes de charges opposées modèles. Un des objectifs est de comparer les propriétés de ces complexes en solutions aqueuses et aux interfaces, en particulier au sein des films minces assemblés couche-par-couche. En dépit des nombreuses applications industrielles et des avancées de plusieurs groupes internationaux, ces complexes soulèvent encore des questions de recherche fondamentale. Nous souhaitons ainsi étudier les influences du degré de polymérisation et du degré d'hydrophobie de l'un des polyélectrolytes sur la structure et la dynamique des complexes ainsi que sur la croissance et la stabilité des films multicouches. En faisant varier le degré de polymérisation, on prévoit en particulier d'obtenir des complexes réversibles (faibles degrés de polymérisation) ou irréversibles (forts degrés de polymérisation). Toutefois, nous souhaitons aussi étudier en détail l'effet de la rigidité intrinsèque d'un des polyélectrolytes. Nous pensons en effet, notamment sur la base d'études en solution concentrée (P. Lorchat, M. Rawiso) et de compréhension théorique (A. Johner, S. Obhukov) récentes, que ce paramètre joue un rôle cardinal.

Nous considérerons des polyélectrolytes modèles, fortement chargés avec une distribution de charge gelée. Le polyanion est un poly(styrène sulfoné) (NaPSS, sous forme sel de sodium) ; le polycation, le poly(chlorure de diallyldiméthylammonium) (PDADMAC, sous forme sel de chlorure). Ces deux polyélectrolytes ont des longueurs de persistance non électrostatiques distinctes, respectivement de 10 Å et 35 Å. Ils présentent également les avantages d'avoir des taux de charge indépendants du pH, avec des charges effectives fixées par le phénomène de condensation de Manning-Oosawa, et d'être facilement deutérables, ce qui permet d'augmenter la résolution chimique lorsque l'on utilise les techniques de diffusion et de réflectivité de neutrons, c'est-à-dire d'obtenir des informations structurales sur chacun des deux constituants des complexes. De surcroît, on peut changer l'hydrophobie du polyanion (NaPSS) en considérant différents taux de sulfonation ($0.3 < \tau_s < 1$). Les synthèses du NaPSS et du PDADMAC ont été réalisées récemment dans le laboratoire de J.-M. Catala. Le doctorant établira des diagrammes de phases, visuellement en distinguant phase sol, coacervats et démixtion. Pour les complexes irréversibles, il utilisera différentes méthodes de préparation. La formation des complexes, leur stabilité et leur structure seront alors étudiées par microcalorimétrie, électro-osmose ou électrophorèse capillaire, diffusion de rayonnement (lumière, rayons X et neutrons) aux petits angles et microscopie électronique après cryofracture. Corrélativement, la structure des films minces assemblés couche par couche sera abordée par réflectivité de rayons X et de neutrons.

Dans une seconde étape, le doctorant s'intéressera à des complexes pour lesquels un des polyélectrolytes est un polyélectrolyte conjugué, avec un squelette polythiophène. Ce polyélectrolyte a évidemment des propriétés optiques, reliées à la structure des électrons π du squelette conjugué, qui dépendent de sa conformation moyenne et qui sont fortement modifiées par de très faibles variations de son environnement. Les techniques d'absorption UV-visible et de fluorescence peuvent ainsi être utilisées pour obtenir des informations sur le phénomène de complexation et explorer une partie du diagramme de phases correspondant à des concentrations plus faibles que celles considérées dans les études menées sur les polyélectrolytes saturés. Elles devraient aussi permettre de suivre la cinétique de formation des multicouches.