

English:

Polyelectrolyte complex coacervation is an associative phase separation that occurs when oppositely charged polyelectrolytes (PE) form a polymer-dense phase, the complex coacervate (CC), in equilibrium with a polymer-lean supernatant (SN). Owing to the reversible nature of macroion pairing, CC offers recyclable alternatives to conventional polymer-based materials. However, challenges in controlling their phase behavior limit large-scale applications.

This thesis investigated the relationship between phase behavior and mechanical properties across different synthetic PE systems. For strong linear PEs, an underexplored high-PE-concentration region of the phase diagram was examined, allowing construction of a comprehensive phase diagram spanning two-phase to one-phase regions. Rheological analysis using time-PE superposition revealed correlations between phase behavior and viscoelasticity. While salt addition is generally known to dissociate macroion pairs and results in a one-phase system, this work also probed the less studied high-salt region for a copolymer-based system. For weakly charged linear PEs, increasing salt concentration was found to drive associative toward segregative phase separation, progressively dehydrating the polymer-rich phase and excluding hydrophilic PE into the polymer-lean phase. Finally, branched weak PE was employed to assess the mechanical properties of dehydrated CC. Overall, this study identifies key parameters for tuning CC properties, deepens the understanding of the complex coacervation mechanism, and expands the potential of sustainable CC-based materials.

Française:

La coacervation complexe de polyélectrolytes est une séparation de phase associative qui se produit lorsque des polyélectrolytes (PE) de charges opposées forment une phase dense en polymères, appelée coacervat complexe (CC), en équilibre avec une phase pauvre en polymères, le surnageant (SN). En raison du caractère réversible de l'appariement des macroions, les CC représentent une alternative recyclable aux matériaux polymères conventionnels. Toutefois, le contrôle ou prédiction de la séparation de phase demeure un défi qui limite leur mise en œuvre à grande échelle.

Cette thèse explore la relation entre le diagramme de phase et les propriétés mécaniques de différents systèmes de PE synthétiques. Pour les PE linéaires forts, une région peu étudiée du diagramme de phase, correspondant à des concentrations élevées en PE, a été examinée, permettant l'établissement d'un diagramme complet allant de la région biphasique à la région monophasique. L'analyse rhéologique par superposition temps-PE a révélé des corrélations entre le diagramme de phase et les propriétés viscoélastiques. Alors que l'ajout de sel est généralement connu pour dissocier les macroions et conduire à un système monophasé, ce travail s'est également intéressé à la région aux fortes concentrations salines pour des copolymères, jusque-là peu explorée. Pour les PE linéaires faiblement chargés, l'augmentation de la concentration en sel entraîne une transition de la séparation de phase associative vers une séparation ségrégative, déshydratant progressivement la phase riche en polymères et excluant les PE hydrophiles vers la phase pauvre en polymères. Enfin, des PE faiblement chargés et ramifiés ont été utilisés afin d'évaluer les propriétés mécaniques des CC déshydratés. Dans l'ensemble, ce travail identifie

plusieurs paramètres permettant d'ajuster les propriétés des CC, approfondit la compréhension des mécanismes de coacervation complexe et élargit le champ d'application potentiel des matériaux durables à base de CC.