Adsorption et rhéologie interfaciale de complexes polyélectrolytes-tensioactifs

Cécile Monteux

▶ **To cite this version:**

Cécile Monteux. Adsorption et rhéologie interfaciale de complexes polyélectrolytes-tensioactifs. Biophysique [physics.bio-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2004. Français. NNT : . tel-00007353

HAL Id: tel-00007353
https://theses.hal.science/tel-00007353

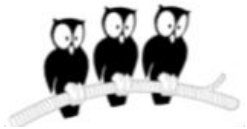
Submitted on 9 Nov 2004

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.

Département de Physique
de l'Ecole Normale Supérieure

LABORATOIRE DE PHYSIQUE STATISTIQUE



Thèse de Doctorat pour obtenir le titre de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS VI
Spécialité : Physique des Liquides

présentée par :

Cécile MONTEUX

ADSORPTION ET RHEOLOGIE INTERFACIALE DE COMPLEXES POLYELECTROLYTES / TENSIOACTIFS

Soutenue le 29 Octobre 2004 devant le jury composé de :

M.	V. BERGERON	
Mme	F. BROCHARD-WYART	Président du jury
M.	P. CLAESSON	Rapporteur
M.	J.-M. di MEGLIO	Rapporteur
M.	J. MEUNIER	
Mme	C. WILLIAMS	
M.	L. VOVELLE	

REMERCIEMENTS

Je souhaite remercier ici un certain nombre de personnes qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail de thèse.

En premier lieu, je souhaite remercier l'ensemble des membres de mon jury de thèse. Les professeurs Per Claesson et Jean-Marc di Meglio ont courageusement accepté d'être les rapporteurs de mon travail. Merci également à Louis Vovelle pour sa présence et l'intérêt qu'il a porté à ce travail. Enfin, un grand merci à Françoise Brochard qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je me souviens encore de ce déjeuner à la cantine de Rhodia à Saint-Fons où j'étais en stage à l'été 2000, et lors duquel Vance Bergeron m'a proposé de faire une thèse avec lui. Je veux le remercier le plus chaleureusement et sincèrement possible pour m'avoir donné cette chance incroyable. Vance est un personnage hors du commun, qui fait des sciences une fête, un art. En sa compagnie, j'ai aussi appris ce qu'est la rigueur, qu'exige un travail scientifique de qualité. Ce fut un apprentissage grisant, parfois pénible, mais je crois vraiment qu'aujourd'hui si je suis parée pour chercher, c'est grâce à lui ! Je n'oublie pas non plus toutes les conversations extraprofessionnelles que nous avons eues au Ninkasi, ou au Café Oz, lors desquelles nous avons décortiqué le monde et les hommes. Ces discussions enflammées où nous allions au bout du bout de tout vont me manquer.

Claudine Williams m'a ouvert les portes du laboratoire des fluides organisés au Collège de France, et je m'y suis toujours sentie en famille. Je la remercie pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail, ainsi que pour sa bienveillance à mon égard et ses conseils avisés, qu'ils soient scientifiques ou autres. Il règne dans ce laboratoire un bien être et une chaleur incroyable. Peut-être est-ce l'étroitesse du labo qui fait que l'on se tient chaud ! Marie-Alice Guédeau-Boudeville, alias Booboo et Raymond Ober en sont des piliers indispensables. Merci à Aurélie Lafuma de m'avoir fait une carte « Collège de France » pour le tennis, grâce à quoi j'ai amélioré mon revers ! Merci à Sébastien Besson de m'avoir tenu au courant de son stage, et pardon à Georges Debregeas qui m'avait prêté sa manip de Couette 2D, et que j'ai réussi à casser en 2 jours. Enfin, merci énormément à Damien Baigl d'avoir sprinté tant de fois entre ses wafers de silicium et le lyophilisateur pour m'aider.

Olivier Anthony a suivi ce travail depuis les labos de Rhodia Recherche à Aubervilliers, qui est la société qui a co-financé ce travail avec le CNRS. Je remercie Olivier pour son accueil, sa bonne humeur, ses idées originales et son aide sur les expériences de potentiométrie. Lorsque je me suis incrustée des semaines entières, j'ai toujours été accueillie avec beaucoup de chaleur. Un conseil : venir le vendredi matin, c'est pain au chocolat et croissants dans l'équipe détergence ! Merci aussi à Patrick de Lanty et Anne-France Léron qui m'ont fait bénéficier de leur expertise sur les mousses.

Au Laboratoire de Physique Statistique de l'ENS à Paris où j'ai débuté ma thèse, je remercie vivement Jacques Meunier et Daniel Bonn de m'avoir accueillie dans leur équipe. Je n'oublie pas Nora Sadaoui et Carole Barrache qui sont toujours là pour faire tourner la boutique. Merci à Salima Rafaï pour son aide avec les expériences d'ellipsométrie. Quant à Julie Drappier, Julien Husson, Volfango Bertola, Sébastien Moulinet et Mathieu Poujade, ils ont été de merveilleux partenaires de pause et de riz cantonnais.

Au laboratoire de Physique de L'ENS à Lyon, où j'ai passé deux ans, je remercie bien évidemment Sergio Ciliberto de m'avoir accueillie dans son laboratoire, et Patrick Ostwald de m'avoir accueillie dans son équipe. A Lyon, nous sommes gâtés : il y a un quintet de secrétaires tournantes, Nadine Clervaux, démantibulée, mais toujours aussi pêchue, la douce Laurence Mauduit, la petite Léa Sire, ainsi que Nora, et Anne Garlot, à qui je pense souvent…Il y a Bertrand Louis-Lucas et Hervé Rota, le duo d'informaticiens de choc : attention, Bertrand c'est plutôt Linux, n'allez pas l'embêter avec du Windows ! Il y a le quatuor des hommes virils : Denis Le Tourneau, Franck Vittoz, Marc Moulin et Djamel Bourraya. A l'atelier de mécanique, ils ne sont pas avares en conseils sur le taraudage et le fraisage, pour accompagner les apprentis mécanos comme moi. Mention spéciale à Denis qui a construit notre beau viscosimètre de surface contre vents et marées ! Il y a aussi Pascal Metz et sa gamelle et son thé au citron, ainsi que Franck le breton, nos deux électroniciens à la pointe de la technologie. Je n'oublie pas les drôles de dames de l'accueil : Elisabeth, et Marie-Noelle, brillante de mille feux quelque soit le temps ! La maison du courrier, c'est la maison du bonheur : les coups de fil de Madame Bonnet, ou de Marie sont toujours annonciateurs de bonnes nouvelles !

Au labo de Physique, je crois que tout le monde a participé d'une manière ou d'une autre à la construction du viscosimètre de surface : il y a les pros du magnétisme : Romain Volk, Hervé Gayvallet (attention à vous s'il n'a pas fait ses 250 km de vélo ce jour là, il peut être féroce !), les

pros d'hydrodynamique et de rhéologie : Jean François Palierne et Eric Freyssingeas. Et puis l'expert en tout : Jean-Christophe Géminard, ainsi que l'expert mondial en optique chic et pas chère, Artyom Petrossyan. Grâce à tous ces talents, j'ai appris énormément de choses pratiques et théoriques. De l'autre côté du chemin, il y a l'enseignement : Jérôme, Didier, chez qui je suis venue piquer pas mal de matériel de TP, pour des essais de principe souvent ratés, et que René vient chaque année reprendre avec son gros chariot. Et puis il y avait ceux de la « bande à Varioptic » de Bruno Berge, qui sont partis à cause de leur croissance exponentielle, et qui n'ont jamais lésiné en conseils : je pense à Gaétan Liogier, Jérôme Peseux, Lisa Saurei, Rémi Anfreville. Je leur souhaite bon vent !

Enfin, je voudrais souligner le travail de Guillaume Laibe, qui a fait son stage de maîtrise avec moi, alors que j'étais en pleine période de rédaction. Un sacré challenge ! Je le remercie pour ses très bons et très loyaux services : il a fait beaucoup de manips, de façon consciencieuse et toujours dans la bonne humeur.

Je voudrais aussi remercier les personnes avec qui j'ai pu partager d'intéressantes collaborations au cours de ma thèse : Gerald Fuller m'a accueillie chaleureusement dans son laboratoire à Stanford pour les expériences de rhéologie de surface. Jay Anseth m'a très gentiment montré le fonctionnement du rhéomètre de surface. A Lyon, Catherine Barentin m'a empêchée de me fourvoyer dans la turbulence 2D, et je la remercie sincèrement pour son aide précieuse en hydrodynamique. Bien sur je n'oublie pas Marie-France Llauro, et Catherine Ladavière qui se sont enflammées pour la RMN 1D, 2D, Carbone et proton et la Maldi-Tof du PSS !

J'en viens maintenant à ceux qui font un travail de fond, tellement important : mes proches. Merci à mes amis, qui ont tous décidé de se marier entre Mars et Juillet 2004, période faste de la rédaction, ce qui m'a fourni des pauses à intervalles réguliers pour lever le nez du guidon ! Quels beaux mariages, j'en suis encore émue. Je remercie aussi mon père, mon premier fan, qui sait apprécier les efforts esthétiques de mes transparents! Je pense aussi chaque jour à ma mère, qui nous a quittés le 14 Janvier 2004.

Enfin, Boris, tu sais combien notre bonheur me porte…Merci pour tout.

INTRODUCTION GENERALE *9*

I. ADSORPTION DE COMPLEXES POLYELECTROLYTES-TENSIOACTIFS *13*

I.A. PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE **13**

I.A.1. Tensioactifs, tension de surface, films de savon 13

I.A.1.a. Définition des tensioactifs et applications 13

I.A.1.b. Tension de surface 14

I.A.1.c. Isothermes d'adsorption 18

I.A.1.d. Micellisation 20

I.A.1.e. Films de savon 22

I.A.2. Polymères et polyelectrolytes 35

I.A.2.a. Polymères et polyélectrolytes en solution 35

I.A.2.b. Aux interfaces 40

I.A.3. Complexes polymères-tensioactifs de charge opposée 48

I.A.3.a. Bilan théorique sur l'association polyélectrolyte-tensioactif dans le volume 48

I.A.3.b. Bilan des résultats expérimentaux en volume 55

I.A.3.c. Interactions polyélectrolyte-tensioactif en surface 59

I.B. SYSTEME PHYSICO-CHIMIQUE **63**

I.B.1. Tensioactifs 63

I.B.2. Polyélectrolyte 63

I.B.2.a. Description 63

I.B.2.b. Purification 64

I.B.3. Caractérisation des PSS 65

I.B.3.a. Pourquoi caractériser nos échantillons ? 65

I.B.3.b. RMN ^{1}H et ^{13}C 66

I.B.3.c. MALDI-TOF-MS 70

I.B.3.d. Analyse élémentaire 72

I.C. TECHNIQUES EXPERIMENTALES **75**

I.C.1. Tension de surface 75

I.C.1.a. Méthode de la goutte pesée 75

I.C.1.b. Méthode de la goutte pendante 76

I.C.2. Ellipsométrie 80

I.C.2.a. Principe 80

I.C.2.b. Montage expérimental 82
I.C.3. Thin-film balance 84
I.C.3.a. Montage expérimental 84
I.C.4. Mesures d'isothermes de fixation avec des électrodes spécifiques 87
I.C.4.a. Montage expérimental 87
I.C.4.b. Fabrication des électrodes spécifiques 88
I.C.4.c. Fabrication des ponts d'Agar-Agar 89
I.C.4.d. Calibration de l'électrode et résultat typique en présence de polymère 89

I.D. ETUDE EXPERIMENTALE DES COMPLEXES C_nTAB/PSS A L'INTERFACE EAU-AIR ET EN VOLUME 93

I.D.1. Complexation du C_{12}TAB et du PSS en fonction de la concentration en tensioactif 93
I.D.1.a. Comportement des complexes C_{12}TAB/PSS 43K à l'interface eau-air 94
I.D.1.b. Complexation du C_{12}TAB et du PSS 43K en solution 104
I.D.1.c. Conclusion sur l'influence de la concentration en tensioactif 109
I.D.2. Influence de la longueur de la queue hydrophobe du tensioactif 111
I.D.2.a. Tensiométrie 111
I.D.2.b. Ellipsométrie 113
I.D.2.c. Etude du drainage des films de savon 114
I.D.2.d. Complexation dans le volume 115
I.D.2.e. Conclusion sur l'influence de l'hydrophobie du tensioactif 117
I.D.3. Influence du ratio molaire [C_nTAB]/[PSS] 119
I.D.3.a. Cas du C_{14}TAB 119
I.D.3.b. Cas du C_{12}TAB 122
I.D.3.c. Discussion sur l'influence du ratio s/p 124
I.D.3.d. Conclusion 126
I.D.4. Influence de la masse moléculaire du polyélectrolyte 127
I.D.4.a. Questions 127
I.D.4.b. Etude à l'interface eau-air 128
I.D.4.c. Complexation en volume 134
I.D.4.d. Conclusion sur l'influence de M_w 137
I.D.4.e. Cas limite : mélanges C_{14}TAB avec des tensioactifs de charges opposée : 138
I.D.5. Cinétique d'adsorption 140
I.D.6. Comparaison entre les complexes tensioactifs / polyelectrolytes et les polyélectrolytes modifiés hydrophobes 141

I.D.6.a. Revue bibliographique sur l'adsorption des polyélectrolytes avec des queues pendantes hydrophobes....142

I.D.6.b. Comparaison entre les polyélectrolytes greffés chimiquement avec des queues pendantes et nos complexes électrostatiques....145

I.D.6.c. Conclusion....147

I.E. CONCLUSION DE LA PARTIE SUR L'ADSORPTION....149

II. RHEOLOGIE INTERFACIALE DE COMPLEXES POLYELECTROLYTES / TENSIOACTIFS – APPLICATION A LA STABILISATION DES MOUSSES....151

II.A. BIBLIOGRAPHIE SUR LA RHEOLOGIE DE SURFACE....153

II.A.1. Définition de la rhéologie de volume et de surface. Historique....153

II.A.2. Rhéologie de surface en dilatation....154

II.A.2.a. Origine qualitative de l'élasticité de surface en dilatation....154

II.A.2.b. Mécanismes dissipatifs en rhéologie de dilatation....155

II.A.2.c. Techniques expérimentales existantes et modes de déformation....158

II.A.2.d. Résultats classiques pour les tensioactifs....158

II.A.3. Rhéologie de cisaillement....159

II.A.3.a. Principe – Nombre de Boussinesq....159

II.A.3.b. Techniques existantes et modes de déformation....161

II.B. METHODES EXPERIMENTALES....165

II.B.1. Rhéologie de surface en compression-dilatation : la goutte pendante oscillante....165

II.B.1.a. Montage expérimental....165

II.B.2. Rhéologie de surface en cisaillement – principe de l'« interfacial stress rheometer »....169

II.B.2.a. Principe....169

II.B.2.b. Domaine de linéarité....170

II.B.3. Mesures de moussabilité et stabilité des mousses....171

II.C. RESULTATS EXPERIMENTAUX....173

II.C.1. Rhéologie de surface....173

II.C.1.a. Rhéologie de surface en cisaillement....173

II.C.1.b. Rhéologie de surface en compression-dilatation....180

II.C.1.c. Discussion sur les résultats de rhéologie de surface....181

II.C.2. Application à la stabilisation des mousses....186

II.C.2.a. Volume de mousse en fonction de la concentration en tensioactif....186

II.C.2.b. Corrélation entre rhéologie de surface et stabilité de la mousse....189

II.D. CONCLUSION DE LA PARTIE SUR LA RHEOLOGIE INTERFACIALE 193

III. CONSTRUCTION D'UN VISCOSIMETRE DE SURFACE A FORCE IMPOSEE 197

III.A.1. Description du montage 197

III.A.2. Méthodes pour l'interprétation des données 201

III.A.2.a. Friction visqueuse correspondant à la sous-phase 202

III.A.2.b. Friction visqueuse correspondant à la surface 204

III.A.2.c. Cinématique du barreau 204

III.A.2.d. Nombres adimensionnels et temps caractéristiques 205

III.A.2.e. Discussion 206

III.A.3. caracterisation et calibration préliminaire du montage 207

III.A.3.a. Mesures du champ magnétique et du gradient de champ magnétique 207

III.A.3.b. Mesure de la force magnétique F_m 209

III.A.3.c. Eau pure 211

III.A.3.d. Eau + glycérol 212

III.A.3.e. Résultat préliminaire avec le SDS/dodecanol 214

III.A.3.f. Résumé et perspectives 215

CONCLUSION GENERALE 217

IV. ANNEXES 221

IV.A. DESCRIPTION TECHNIQUE DE L'INTERFACIAL STRESS RHEOMETER UTILISE A STANFORD 221

IV.A.1. Montage expérimental 221

IV.A.1.a. Aiguille magnétique 221

IV.A.1.b. Canal en verre 221

IV.A.1.c. Bobines de Helmoltz et champ magnétique 222

IV.A.1.d. Détection optique du mouvement de l'aiguille 224

IV.A.2. Description hydrodynamique de l'expérience 225

IV.A.2.a. Ecoulement unidimensionnel dans une couche adsorbée 225

IV.A.2.b. Déplacement d'un cylindre à la surface d'un canal ouvert 226

IV.A.2.c. Calibration 227

IV.A.2.d. Validité de la technique de calibration et de la modélisation hydrodynamique 230

V. REFERENCES 233

INTRODUCTION GENERALE

Ce travail de thèse concerne l'étude de l'adsorption et de la rhéologie interfaciale de couches de polyélectrolytes et de tensioactifs de charge opposée à l'interface eau-air. Pris séparément, les polyélectrolytes ou les tensioactifs présentent des propriétés spécifiques, qui les rendent utiles pour de nombreuses applications. Les polyélectrolytes sont surtout utilisés pour leurs propriétés rhéologiques, comme épaississants ou gélifiants. Les tensioactifs sont principalement utilisés comme détergents ou comme agents moussants et émulsifiants. Une fois mélangés au sein d'une même solution, ces deux molécules peuvent interagir fortement et former des complexes dont les propriétés en solution ou aux interfaces sont uniques ou plus intéressantes que celles des deux composants.

De nombreuses formulations utilisées pour la détergence, la cosmétique et l'agro-alimentaire sont des mélanges de polyélectrolytes et de tensioactifs. Par exemple, les formulations de shampooing ou de gel douche contiennent des tensioactifs chargés négativement, comme le Sodium Laureth Sulfate et des polyélectrolytes chargés positivement, comme les guars hydroxyquaternium, ainsi que de nombreux autres composants (épaississant, détergent, parfum, anti-irritant, etc). De même, les crèmes au chocolat sont composées entre autres de protéines d'œuf et de tensioactifs naturels. Enfin, dans notre corps, les membranes de nos cellules sont composées de tensioactifs, les phospholipides, qui interagissent en permanence avec toutes sortes de polyélectrolytes que sont les protéines, pour se développer et se transformer. Ainsi, les mélanges de polyélectrolytes et de tensioactifs peuvent constituer des systèmes modèles pour l'étude des interactions protéines / membrane. Pour rendre plus performantes des formulations à base de polyélectrolytes et des tensioactifs, en fonction des applications visées, il est important de comprendre comment les tensioactifs et les polyélectrolytes interagissent lorsqu'ils sont dans un même milieu.

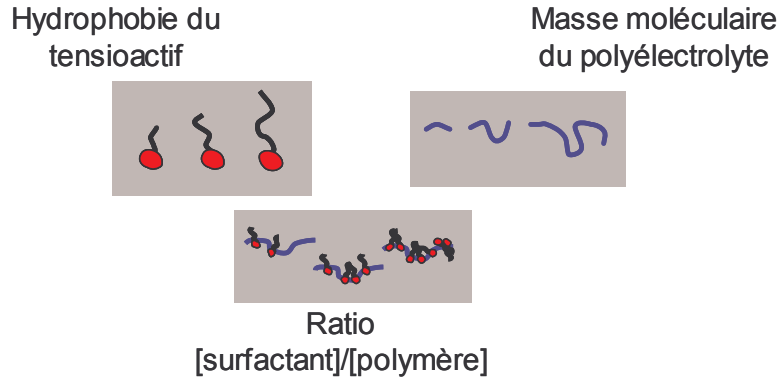
Les polyélectrolytes et les tensioactifs de charge opposée peuvent interagir très fortement et former des *complexes hydrophobes* en solution. Ces complexes peuvent s'adsorber fortement aux interfaces eau-air et eau-huile, en modifiant considérablement le

pouvoir moussant d'une solution. Ils peuvent rendre la mousse bien plus stable que si elle était composée des seules molécules de tensioactifs ou de polyélectrolytes.

La stabilisation des mousses est un enjeu majeur dans les domaines cités précédemment (agro-alimentaire, cosmétique, détergence) mais également pour la récupération contrôlée du pétrole et des minéraux par « flottaison », ou le nettoyage des réacteurs nucléaires. Les mousses peuvent être utilisées car elles permettent de vectoriser une faible quantité de produit actif dans un grand volume : on nettoie les réacteurs nucléaires en injectant une mousse contenant une faible quantité d'eau et de détergent. Après lavage, la mousse est récupérée et « cassée ». Il ne reste alors que peu de produit radioactif à traiter. Une autre particularité des mousses réside dans le fait qu'elles présentent des propriétés mécaniques intéressantes, alors qu'elles sont composées de deux fluides peu visqueux, l'eau et l'air ! Cette particularité est mise à profit pour la récupération contrôlée du pétrole : en effet, une partie non négligeable du pétrole est récupérée en injectant du gaz à haute pression dans les puits, mais ces opérations ont un faible rendement car le gaz s'infiltre dans l'huile à cause de sa faible viscosité par rapport à celle du pétrole. L'injection de mousses permet de résoudre en partie ce problème.

Si la formation de ces complexes en volume a fait l'objet de nombreuses études, leur structure aux interfaces ainsi que les mécanismes d'adsorption et de stabilisation des mousses sont encore mal compris. Ce travail s'inscrit dans ce contexte et a pour but de décrire l'interaction des polyélectrolytes et des tensioactifs de charge opposée en surface.

Notre approche a consisté à mener dans un premier temps une étude systématique afin d'identifier les paramètres qui gouvernent l'interaction polyélectrolyte - tensioactif en surface, et de déterminer dans quelle mesure ils permettent de modifier les caractéristiques de l'adsorption. Comme le montre la figure ci-dessous, nous avons principalement étudié le rôle de trois paramètres :



L'hydrophobie du tensioactif et le ratio des concentrations en tensioactifs et en polyélectrolyte sont deux caractéristiques fondamentales qui permettent de contrôler l'hydrophobie des complexes formés et donc leur solubilité ainsi que leur affinité pour l'interface eau-air. La masse moléculaire du polyélectrolyte est un paramètre qui influence la flexibilité des chaînes et leur capacité à complexer les molécules de tensioactifs.

Afin d'étudier ces paramètres le plus systématiquement possible, nous avons choisi de travailler avec un système extrêmement bien caractérisé, composé d'un polyélectrolyte anionique, le Polystyrène sulfonate de sodium, (PSS), et de tensioactifs cationiques (une série d'Alkyltriméthylammonium bromide, C_nTAB). L'avantage de ce système physico-chimique est qu'il peut être purifié aisément et qu'il permet de faire varier les paramètres clé pouvant influencer l'adsorption de ces complexes aux interfaces, sans avoir recours à la synthèse chimique. Ainsi, on trouve commercialement des PSS de faible indice de polydispersité comprenant entre 1 et plusieurs milliers de monomères. De même, les tensioactifs utilisés, les C_nTAB, existent sous une forme très pure. Leur longueur de chaîne peut varier entre 8 et 18 atomes de carbone.

Dans la première partie de ce travail, nous avons donc cherché à dresser une sorte de diagramme de phase de la surface, en caractérisant les couches adsorbées eau-air en fonction des paramètres cités ci-dessus. Nous avons utilisé les techniques de tensiométrie et d'ellipsométrie qui se sont avérées être des techniques très complémentaires pour l'étude d'une interface eau-air simple. Motivés par l'enjeu de la stabilisation des mousses, nous avons également étudié le comportement des complexes polyélectrolyte-tensioactif dans les films minces de mousse à l'aide de la technique du Plateau Poreux, ou « Thin-Film Balance ». Comme l'adsorption de ces complexes est fortement conditionnée par leur structure en solution, nous avons également étudié l'interaction des C_nTAB et du PSS en volume à l'aide d'une technique potentiométrique utilisant des électrodes spécifiques et nous avons relié ces résultats à ceux concernant la complexation à l'interface eau-air.

La rhéologie des interfaces eau-air qui composent une mousse influence beaucoup sa stabilité. Dans un deuxième temps, nous avons donc étudié les propriétés mécaniques ou « propriétés de rhéologie interfaciale » des couches de C_nTAB/PSS adsorbées à l'interface eau-air. Pour cela, nous avons utilisé deux techniques de rhéologie interfaciale permettant d'étudier la réponse des couches lorsqu'elles sont soumises à deux types de contraintes : la dilatation et le cisaillement. Les mesures de rhéologie en cisaillement ont été effectuées lors d'un séjour dans le laboratoire de G. Fuller à Stanford University (USA). Cette démarche nous a permis de déterminer plus en détail la structure des couches adsorbées à l'interface eau-air et de mettre en évidence certaines conditions requises pour former des couches viscoélastiques à

l'interface. Nous ensuite relié ces résultats à des mesures de stabilité de mousses formées avec les mêmes mélanges de tensioactifs et de polyélectrolytes. La technique de rhéologie de cisaillement s'étant avérée très prometteuse pour caractériser les propriétés mécaniques interfaciales, nous avons décidé dans un troisième temps de construire un montage similaire au laboratoire de Physique de l'ENS Lyon.

Organisation du manuscript :

Dans la première partie du manuscript, le premier chapitre concerne la description des notions de base concernant la tension de surface et les films de savon, une revue sur les propriétés des polymères et des polyélectrolytes en volume et aux interfaces et une revue des résultats théoriques et expérimentaux concernant les mélanges de polyélectrolytes et tensioactifs de charge opposée. Le deuxième chapitre concerne la caractérisation du système physico-chimique choisi. Le troisième chapitre présente les principes et les détails pratiques des techniques expérimentales employées. Enfin, dans le quatrième chapitre nous présentons les résultats expérimentaux obtenus avec ces techniques. Comme nous l'avons déjà mentionné, les paramètres étudiés sont l'hydrophobie du tensioactif, les concentrations respectives de tensioactif et de polyélectrolyte et la longueur des chaînes de polyélectrolyte.

Dans la deuxième partie du manuscript, nous avons étudié les propriétés rhéologiques interfaciales des couches formées par ces complexes polyélectrolyte - tensioactif à l'interface eau-air. Dans le chapitre II.A, nous décrivons des notions de rhéologie interfaciale ainsi que les différentes techniques expérimentales existantes. Dans le chapitre II.B figurent la description des deux techniques expérimentales utilisées : la première est la technique de la goutte oscillante, que nous avons construite au laboratoire et qui permet de mesurer les modules de surface en dilatation. La deuxième technique est l'« Interfacial Stress Rheometer », un rhéomètre à force imposée mis au point dans le laboratoire de G. Fuller en 1999, qui permet de mesurer des modules de surface en cisaillement et que nous avons utilisé lors d'un séjour dans ce même groupe à Stanford University. Dans le chapitre II.C, nous présentons et comparons les résultats obtenus avec ces deux techniques et nous essayons de les relier avec des mesures de stabilité de mousses.

Enfin, la troisième partie de ce manuscript regroupe les détails de la construction et de la calibration d'un viscosimètre à force imposée, reprenant le même principe que la technique mise au point dans le groupe de G. Fuller à Stanford University.

I. ADSORPTION DE COMPLEXES POLYELECTROLYTES-TENSIOACTIFS

I.A. PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I.A.1. TENSIOACTIFS, TENSION DE SURFACE, FILMS DE SAVON

I.A.1.a. Définition des tensioactifs et applications

Les tensioactifs, également appelés surfactants, ou molécules amphiphiles sont des molécules qui comportent un tête hydrophile (polaire ou chargée), et une queue hydrophobe de solubilité beaucoup plus faible dans l'eau (Figure I-1). Grâce à cette double solubilité pour les milieux polaires et apolaires, les tensioactifs s'adsorbent aux interfaces entre ces deux types de milieux, comme les interfaces eau-huile ou eau-air. Cela leur vaut d'être utilisés dans les formulations détergentes comme les lessives ou les produits vaisselle afin d'éliminer la graisse ; la partie hydrophobe du tensioactif peut s'attacher aux tâches de graisse, matériau hydrophobe. Lors du rinçage à l'eau, la partie hydrophile est emportée avec l'eau et la tâche de graisse avec. Ces molécules sont également utilisées comme agent moussant ou émulsifiant : en effet, ces molécules se placent préférentiellement à la frontière entre l'eau et les milieux apolaires. Cette propriété leur permet de stabiliser les émulsions et les mousses, ce qui représente un enjeu majeur dans les domaines de la détergence et de la cosmétique.

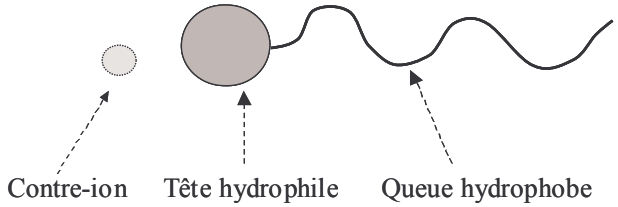


Figure I-1 Structure d'un tensioactif

Il existe de nombreuses sortes de tensioactifs, qu'ils soient d'origine naturelle, (comme les phospholipides) ou synthétique (bien souvent des dérivés du pétrole). Parmi eux, on distingue les tensioactifs chargés et les tensioactifs non chargés. Les tensioactifs chargés comportent une tête ionique et un contre-ion de charge opposée, qui est dissocié dans l'eau. Il existe deux types de tensioactifs ioniques : les tensioactifs cationiques, dont la tête porte une charge positive (et un contre-ion négatif) et les tensioactifs anioniques, dont la tête est chargée négativement (et le contre-ion positivement). Il existe également des tensioactifs zwitterioniques, qui portent deux charges opposées sur la même molécule et les tensioactifs amphotères, dont la charge peut varier avec le pH. De même, si les tensioactifs les plus couramment utilisés ont une queue hydrophobe hydrocarbonée (composée d'une succession de $-CH_2-$), il existe des tensioactifs à queue siliconée ($-SiO(CH_3)-$) et fluorée ($-CF_2-$). La structure chimique d'un tensioactif et le rapport des tailles et des solubilités de la queue et de la tête dans l'eau ou l'huile déterminent ses propriétés aux interfaces et en solution.

I.A.1.b. Tension de surface

Définition thermodynamique de la tension de surface [1, 2]

La cohésion des liquides est assurée par les forces intermoléculaires attractives d'origine diverse (forces de Van der Waals, liaisons hydrogène…) contre lesquelles il faut lutter pour maintenir des molécules à la surface d'un liquide. Créer une interface entre deux fluides a donc un coût énergétique et pour cette raison, les interfaces ont toujours tendance à minimiser leur aire. Imaginons un système de volume V composé de 2 fluides séparés par une interface d'aire A. Lors d'une déformation infinitésimale dA de l'interface, la variation de l'énergie libre de Helmoltz dF associée à cette déformation s'écrit :

$$dF = -SdT - PdV + \gamma dA + \mu dN \qquad \textit{Eq I.1}$$

où S représente l'entropie du système, T la température, P la pression, V le volume, μ le potentiel chimique des molécules et N leur nombre. Ainsi, à nombre de moles, température et volume constants, la tension de surface est définie comme la variation de l'énergie libre par unité de surface :

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,V,N} \qquad \textit{Eq I.2}$$

Ajoutons que l'on peut également définir la tension de surface en fonction de l'enthalpie libre, ou énergie libre de Gibbs, G, en travaillant à température, pression et nombre de moles constants :

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,P,N} \qquad \textit{Eq I.3}$$

Comme nous l'avons vu, la tension de surface d'un liquide pur mesure en quelque sorte sa cohésion. Ainsi, l'eau, dont les molécules sont liées par de nombreuses liaisons hydrogènes a une tension élevée (72mN/m), par rapport à des liquides organiques comme le toluène (30mN/m).

Définition mécanique[3]

Considérons un système composé d'un fluide et d'un gaz séparés par une interface (Figure I-2). En tout point, on peut définir trois composantes P_x, P_y, P_z de la pression. Dans l'eau comme dans l'air, les trois pressions sont égales car le milieu est isotrope et à l'équilibre :

$$P_x = P_y = P_z = P_0 \qquad \textit{Eq I.4}$$

En revanche, l'interface entre les deux fluides est un milieu anisotrope car l'organisation des molécules près de l'interface est modifiée par rapport au volume. Comme le montre la Figure I-2, les composantes normale, P_N et tangentielle, P_T de la pression sont telles que :

$$P_z = P_N = P_0 \qquad \textit{Eq I.5}$$

$$P_x = P_y = P_T(z) \qquad \textit{Eq I.6}$$

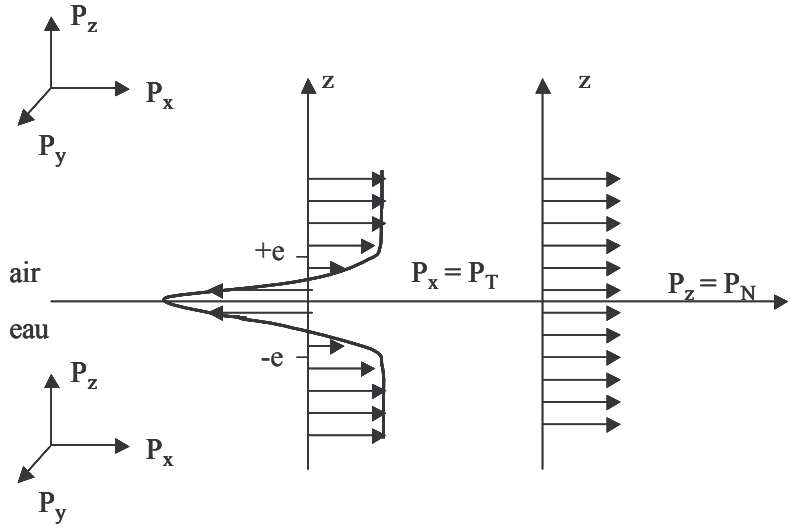


Figure I-2 Evolution des tenseurs de la pression en fonction de la distance à l'interface eau-air

Pour garantir l'équilibre mécanique, la pression normale P_N est constante et égale à P_0 quelque soit l'ordonnée z. La pression tangentielle est une fonction de z. Près de l'interface, la pression change de signe, raison pour laquelle l'interface à tendance à se contracter. En fait, le phénomène de tension de surface est dû à l'anisotropie du tenseur des pressions à l'interface. Il est possible d'écrire l'expression de la tension de surface γ, comme suit :

$$\gamma = \int_{-e}^{+e} (P_T - P_N)dz = \int_{-e}^{+e} (P_T - P_0)dz \qquad \textit{Eq I.7}$$

Définition de l'excès de surface[1-3]

Considérons encore une fois l'interface entre un liquide et un gaz de densités respectives ρ_l et ρ_g. Entre la phase gazeuse et la phase liquide, la densité passe continûment de ρ_l à ρ_g sur une zone de transition d'épaisseur 2e. L'approche de Gibbs a consisté à remplacer ce système réel par un système idéal, dans lequel la zone de transition est remplacée par une surface d'épaisseur nulle appelée surface de séparation. Dans ce nouveau système, les propriétés des deux fluides sont homogènes dans chaque phase de part et d'autre de la surface de séparation. Ainsi une grandeur extensive $X^{idéal}$, telle que la concentration, l'énergie libre ou l'entropie est la somme de X_g et X_l les valeurs de X dans chacune des deux phases :

$$X^{idéal} = X_g + X_l \qquad \textit{Eq I.8}$$

Alors, la valeur de X dans le système réel, $X^{réel}$ est simplement la somme de $X^{idéal}$ dans le système idéal et de X^{σ}, une grandeur d'excès que l'on attribue à la présence de l'interface.
Ainsi, on peut écrire l'énergie interne $U^{réel}$, l'entropie $S^{réel}$ et le nombre de molécules de composant i dans le système réel, $N_i^{réel}$:

$$U^{réel} = U^{idéal} + U^{\sigma} = U_l + U_g + U^{\sigma} \qquad \textit{Eq I.9}$$

$$S^{réel} = S^{idéal} + S^{\sigma} = S_l + S_g + S^{\sigma} \qquad \textit{Eq I.10}$$

$$N_i^{réel} = N_i^{idéal} + N_i^{\sigma} = N_{il} + N_{ig} + N_i^{\sigma} \qquad \textit{Eq I.11}$$

En revanche, puisque la zone de transition a une épaisseur nulle, le volume réel s'écrit :

$$V^{réel} = V_l + V_g \qquad \textit{Eq I.12}$$

On appelle Γ_i l'excès de surface en composant i, correspondant à la concentration surfacique de molécules i dans la surface de séparation :

$$\Gamma_i = \frac{N_i^{\sigma}}{A} = \frac{\left(N_i^{réel} - N_i^{idéal}\right)}{A} \qquad \textit{Eq I.13}$$

Prenons l'exemple d'une solution de tensioactifs de concentration C_l. Leur concentration $C^{réel}$ à l'interface peut être plus importante que C_l, la concentration en volume. La Figure I-3 présente le profil de concentration $C^{réel}(z)$ d'un tensioactif avec la distance z par rapport à la surface. L'excès de surface, qui est la quantité adsorbée par unité de surface, correspond à la surface hachurée et s'écrit :

$$\Gamma_i = \frac{N_i^{réel} - N_{il}}{A} = \left(\int_{-e}^{+e} C^{réel} dz \right) - eC_l \qquad \textit{Eq I.14}$$

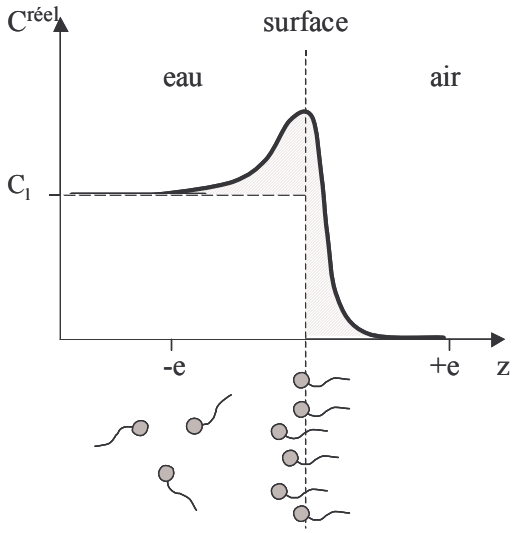


Figure I-3 : Profil de concentration de tensioactifs à une interface eau-air

Equation de Gibbs[1-3]

Reprenons notre système idéal composé d'une phase gazeuse et une phase liquide séparés par une surface infiniment fine d'aire A. Dans ce système, on peut écrire l'expression de l'énergie interne associée à la surface :

$$U^{\sigma} = S^{\sigma}T + \gamma A + \sum_i \mu_i N_i^{\sigma} \qquad \textit{Eq I.15}$$

Cette équation peut être différenciée :

$$dU^{\sigma} = S^{\sigma}dT + TdS^{\sigma} + \gamma dA + Ad\gamma + \sum_i \mu_i dN_i^{\sigma} + \sum_i N_i^{\sigma} d\mu_i \qquad \textit{Eq I.16}$$

De plus, la variation d'énergie interne d'excès associée à la surface, dU^{σ}, peut s'écrire par analogie avec l'énergie interne de volume :

$$dU^{\sigma}=TdS^{\sigma}+\gamma dA+\sum_i \mu_i dN_i^{\sigma} \qquad \textit{Eq I.17}$$

En combinant les équations Eq I.16 et Eq I.17, on peut en déduire l'équation de Gibbs-Duhem pour la surface :

$$S^{\sigma}dT+Ad\gamma+\sum_i N_i^{\sigma}d\mu_i=0 \qquad \textit{Eq I.18}$$

A température constante et par unité de surface, on en déduit *l'équation de Gibbs* qui relie la variation de la tension de surface d'une solution au nombre de molécules adsorbées et à leur potentiel chimique.

$$d\gamma=-\sum_i \Gamma_i d\mu_i \qquad \textit{Eq I.19}$$

I.A.1.c. Isothermes d'adsorption

Soit une solution de tensioactifs de concentration C_T caractérisée par un excès de surface Γ_T. Pour simplifier, considérons que la solution est ***diluée*** et que le potentiel chimique du solvant peut être pris égal à 1. Le potentiel chimique du tensioactif peut s'écrire :

$$\mu_T=kT\ln C_T \qquad \textit{Eq I.20}$$

En utilisant les équations I.19 et I.20 , on en déduit l'expression de Γ_T

$$\Gamma_T=\frac{-1}{kT}\left(\frac{d\gamma}{d\ln C_T}\right)_T \qquad \textit{Eq I.21}$$

Dans le cas de <u>tensioactifs chargés</u>, il faut tenir compte du potentiel chimique des tensioactifs, μ_T, et de celui des contre-ions, μ_{CT}. Ainsi d'après les équations I.19 et I.20, il vient :

$$d\gamma=-\Gamma_{T_s}d\mu_T-\Gamma_{CI_s}d\mu_{CI} \qquad \textit{Eq I.22}$$

En considérant que le tensioactif et son contre-ion ont la même concentration C_T, et le même excès de surface, on en déduit :

$$\Gamma_T=\frac{-1}{2kT}\left(\frac{d\gamma}{d\ln C_T}\right)_T \qquad \textit{Eq I.23}$$

Les équations I.21 et I.23 montrent que lorsque la concentration en tensioactifs augmente dans la solution, la tension de surface diminue théoriquement.

Expérimentalement, pour connaître la quantité de tensioactifs adsorbés, on mesure l'isotherme de tension de surface, c'est-à-dire la variation de la tension de surface de la solution en fonction du logarithme népérien de la concentration en tensioactif. La pente de la courbe $\gamma = f(\ln C_T)$ permet théoriquement de déterminer l'excès de surface d'après les équations I.21 ou I.23. L'isotherme de tension de surface d'un tensioactif comprend plusieurs zones, numérotées A, B, C comme sur la Figure I-4.

Dans la zone A, la valeur absolue de la pente de la courbe $\gamma(\ln C)$ augmente, donc l'excès de surface.
Dans la zone B, la pente est constante, signifiant que le nombre de molécules adsorbées reste théoriquement constant : l'interface est proche de la saturation en tensioactifs. En revanche, le potentiel chimique des tensioactifs continue et la tension de surface continue de diminuer.

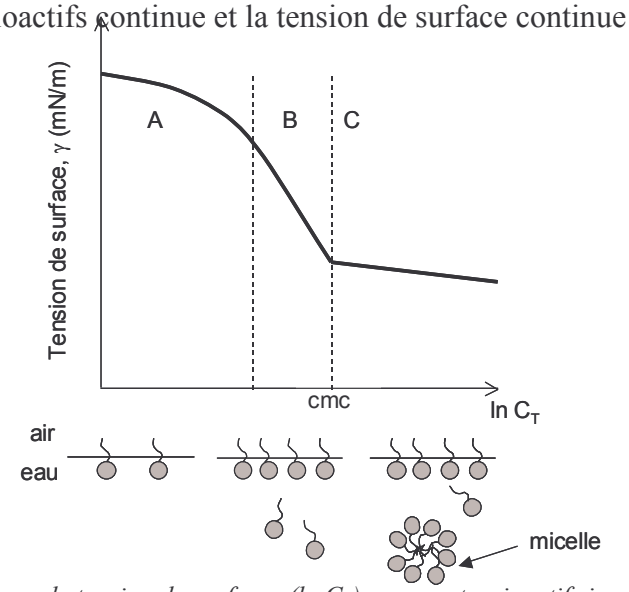
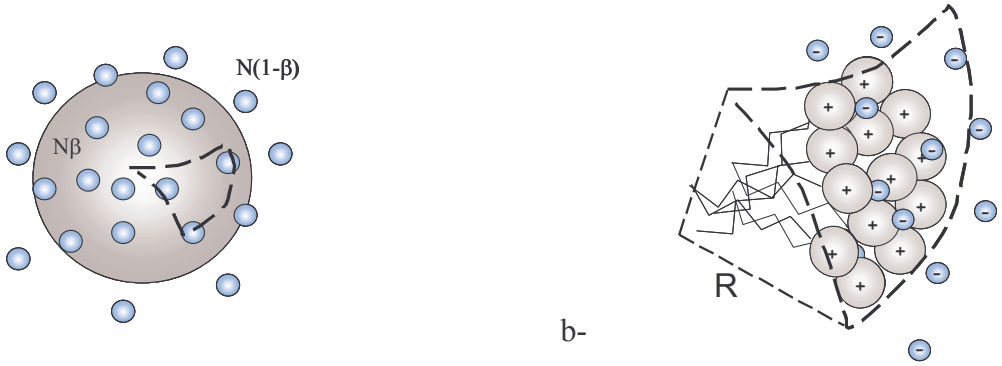


Figure I-4 Isotherme de tension de surface $\gamma(\ln C_T)$ pour un tensioactif simple

Enfin, au delà d'une concentration appelée CMC (concentration micellaire critique), dans la zone C, la pente de la courbe devient beaucoup plus faible. En réalité, l'excès de surface ne chute pas. L'interface étant proche de la saturation, les molécules de tensioactifs supplémentaires forment des micelles en solution. Ce sont des agrégats dans lesquels les queues des tensioactifs se regroupent pour minimiser leur contact avec l'eau, les têtes polaires à l'extérieur de l'agrégat étant en contact avec l'eau. Au delà de la CMC, l'équation de Gibbs, qui résulte d'une série d'approximations, n'est plus valable. En effet, d'une part les solutions micellaires ne peuvent plus être considérées comme diluées et d'autre part les monomères de tensioactifs sont en équilibre avec les micelles. L'écriture des potentiels chimiques des tensioactifs devient donc plus complexe[4].

I.A.1.d. Micellisation

Les micelles sont des agrégats solubles dans lesquels les queues hydrophobes des tensioactifs se regroupent à l'abri de l'eau (Figure I-5). La force motrice de la micellisation est donc l'attraction des chaînes hydrophobes entre elles et leur répulsion pour l'eau. Cependant, pour former une micelle, il faut lutter contre la perte d'entropie des molécules de tensioactifs et les répulsions électrostatiques entre têtes dans le cas de tensioactifs chargés. De plus, pour des tensioactifs chargés, les contre-ions des tensioactifs sont partagés entre l'attraction électrostatique pour la micelle et l'énergie thermique qui tend à les dissocier en solution.



a- b-

Figure I-5 : Schémas d'une micelle. (a) Elle peut être considérée vue de loin comme une sphère de rayon R et de charge Nβ, entourée de N(1-β) ions dissociés. (b) le cœur d'une micelle est composé de queues hydrophobes de tensioactifs, et à l'extérieur de la micelle se trouvent les têtes polaires

La micellisation résulte de plusieurs effets antagonistes et la valeur de la CMC dépend de la structure du tensioactif et de la composition de la solution. Si on appelle N le nombre de molécules de tensioactifs par micelle, R le rayon des micelles, ψ potentiel d'interaction hydrophobe entre deux atomes de carbones, n le nombre d'atomes de carbone dans la queue des tensioactifs, β fraction de contre-ions condensés, x fraction molaire en tensioactifs en solution et x_S fraction molaire de sel, la variation d'énergie libre liée à la formation d'une micelle peut s'écrire [5] :

$$\Delta G_{CMC} = -\psi N n + \frac{(1-\beta)^2 N^2 e^2}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon_r R} - kTN\ln\frac{x_{CMC}}{x_W} - kTN\beta\ln\left(\frac{x_{CMC}+x_S}{x_W}\right) + \Delta G_{corr} \qquad \textit{Eq I.24}$$

Le premier terme, favorable à la micellisation, correspond à l'attraction hydrophobe entre les queues hydrophobes des tensioactifs. Il dépend du nombre d'atomes de carbone dans la queue hydrophobe. Le deuxième terme, défavorable à la micellisation, correspond à l'énergie électrostatique de formation d'une sphère de charge (1-β)N. Il est en effet coûteux de garder des têtes chargées proches les unes des autres, car elles se repoussent électrostatiquement. Le troisième terme correspond à la perte d'entropie des molécules de tensioactifs. Le quatrième terme correspond à la perte d'entropie des contre-ions condensés sur la micelle. Le terme de

correction contient des composantes telles que la perte d'entropie des molécules d'eau qui solvatent l'agrégat et la perte d'entropie des queues et des têtes des tensioactifs (les possibilités de conformations au sein de la micelle sont réduites). Ce modèle présenté par Konop *et al*. n'est pas le seul décrivant la micellisation, mais il a l'avantage d'expliquer la dépendance expérimentale de la CMC avec la longueur de la queue hydrophobe du tensioactif et la concentration en sel.
Ainsi, la CMC est d'autant plus faible que l'hydrophobie du tensioactif est importante (soit en augmentant la taille n de la queue hydrophobe du tensioactif, soit en jouant sur le potentiel d'interaction ψ, par exemple en utilisant des tensioactifs fluorés au lieu de tensioactifs hydrocarbonés). Ce modèle permet d'expliquer que la CMC des tensioactifs neutres est d'un ordre de grandeur plus faible que la CMC des tensioactifs chargés dont les têtes se repoussent. Enfin, ce modèle permet d'expliquer le fait que la CMC des tensioactifs ioniques diminue expérimentalement lorsque la concentration en sel augmente, car la présence de sel écrante les répulsions électrostatiques entre les têtes. De plus, les contre-ions autour de la micelle sont moins contraints entropiquement, puisqu'ils sont moins attirés par la micelle.

Notons enfin que les tensioactifs peuvent former en solution des micelles ou des agrégats de forme très variable en fonction de leur structure chimique : on peut trouver des micelles cylindriques en bâtonnets ou des micelles géantes, des phases lamellaires (Figure I-6) et même des oignons ou des vésicules.

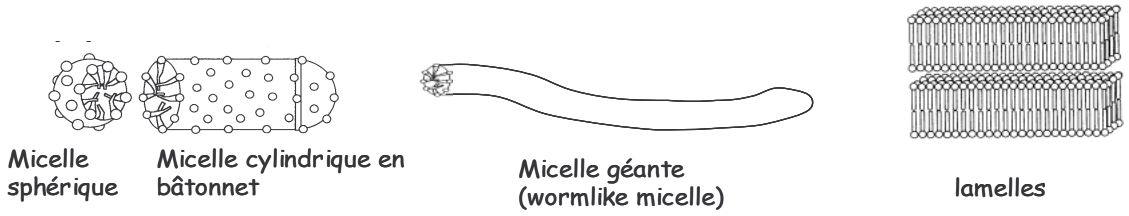


Figure I-6 : Phases de tensioactifs en volume

Le rapport des tailles de la partie hydrophobe et de la partie hydrophile influence directement le type de structure formée. Ces différentes phases ont des propriétés rhéologiques et optiques différentes. Ainsi, dans les shampooings, les tensioactifs utilisés forment des micelles géantes, qui s'enchevêtrent comme des polymères et permettent de viscosifier la solution.

Méthodes pour mesurer la CMC

La rupture de la pente de l'isotherme de tension de surface d'un tensioactif permet de déterminer la CMC d'un tensioactif. Notons que l'on peut mesurer la CMC avec d'autres

techniques qui permettent de mesurer une propriété qui est modifiée au cours de la micellisation. Comme nous l'avons vu, l'écriture du potentiel chimique d'une solution est modifiée par l'apparition de micelles en solution. Citons deux techniques qui exploitent ce phénomène : la potentiométrie, mesure du potentiel électrochimique d'une solution et la conductimétrie (dans le cas de tensioactifs ioniques) mesure de la conductivité des solutions. Citons également la viscosimétrie, qui exploite le fait que les solutions micellaires sont plus visqueuses que les solutions diluées et la turbidimétrie (la présence d'agrégats micellaires modifie la diffusion de la lumière par la solution). Enfin, la technique de fluorescence du pyrène utilise le fait que des fluorophores hydrophobes comme le pyrène, se placent préférentiellement à l'intérieur des micelles au delà de la CMC, ce qui a pour effet de modifier leur spectre d'émission de fluorescence.

I.A.1.e. Films de savon

Nous avons jusqu'à présent décrit l'adsorption des tensioactifs à une seule interface eau-air. Etudions maintenant le cas des films de savon, c'est-à-dire le cas de deux interfaces eau-air séparées par un film d'eau. Notons que les mousses de savon sont un ensemble de bulles de gaz *dispersées* dans l'eau, délimitées par des films de savon (Figure I-7). Les films de savon font l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales[6] car la stabilité de ces films individuels peut avoir une influence cruciale sur la stabilité des mousses.

Un film de savon est composé d'une partie mince et d'un ménisque, à la pression P_l, où le film s'épaissit (on appelle également cette partie « *bords de Plateau* »).

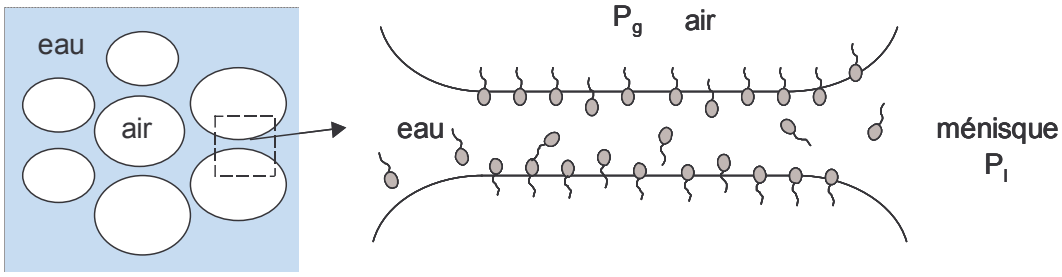


Figure I-7 : Schéma de bulles d'air dispersées dans de l'eau et schéma d'un film de savon. La pression du gaz autour du film est P_g.

Précisons que *les mousses de savon, tout comme les films qui la composent ne sont pas dans un état thermodynamiquement stable* (l'état stable correspondant à l'eau et l'air formant deux phases séparées macroscopiquement). Cependant, la durée de vie des mousses peut être

considérablement allongée en modifiant la composition du liquide à partir duquel elles sont formées (par exemple les mousses au chocolat sont stables plusieurs mois dans nos réfrigérateurs). Dans cette section nous allons d'abord décrire la dynamique de disparition des films de savon : le drainage. Puis nous nous intéresserons aux forces intermoléculaires présentes dans les films de savon, à l'origine de leur métastabilité.

Drainage des films de savon

(i) Equation de Stefan-Reynolds

Si on augmente la différence de pression (P_g - P_l), les deux interfaces ont tendance à se rapprocher. Le fluide contenu dans le film s'écoule de façon radiale depuis le centre du film vers les bords de plateau, ce que l'on appelle le *drainage*. Afin de déterminer l'expression de la vitesse de drainage V(t) d'un film de savon d'épaisseur h(t) et de rayon R, on peut assimiler ce problème d'hydrodynamique au problème de l'écoulement d'un liquide contenu entre deux plaques circulaires de rayon R, parallèles, distantes d'une épaisseur h(t) et se rapprochant avec une vitesse V(t) (Figure I-8). On se propose de résoudre ce problème à l'aide de l'équation de Navier-Stokes afin d'en déduire l'expression de la vitesse de drainage.

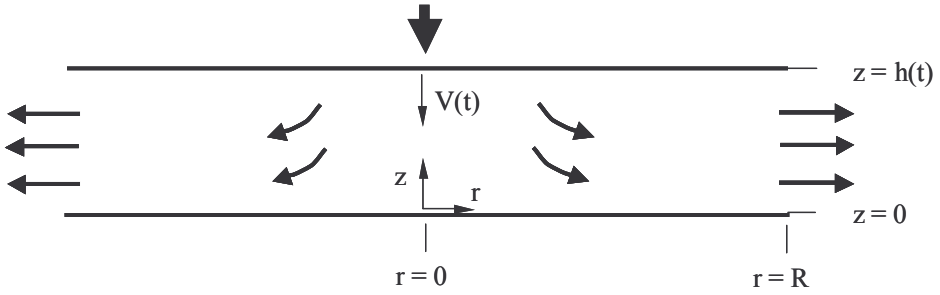


Figure I-8 : Deux plaques solides circulaires se rapprochant à la vitesse V(t)

Du fait de la géométrie circulaire des plaques, on peut traiter le problème en coordonnées cylindriques. Appelons z la direction du rapprochement entre les deux plaques, r la direction (radiale) de l'écoulement et θ la coordonnée tangentielle. La vitesse du fluide est **v** (v_r, v_θ, v_z) (on note que par la suite, les caractères gras représentent des vecteurs). Si on considère que l'écoulement n'est pas rotationnel, on peut écrire que v_θ est nulle. L'équation vectorielle de Navier-Stokes pour un fluide newtonien incompressible de viscosité η et de densité ρ, s'écrit :

$$\rho\left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}+(\mathbf{v}.\mathbf{grad})\mathbf{v}\right)=-\mathbf{grad}P+\eta\Delta\mathbf{v} \qquad \textit{Eq I.25}$$

Les deux premiers termes représentent les variations temporelles et spatiales de la vitesse. Le troisième terme correspond aux forces de pression. Le dernier terme correspond aux forces de

viscosité dues aux déformations des éléments de fluide. Le nombre de Reynolds représente l'importance relative des phénomènes non linéaires (deuxième terme) par rapports aux dissipations visqueuses :

$$\mathrm{Re}=\frac{\rho V(t)h(t)}{\eta} \qquad \textit{Eq I.26}$$

Dans le cas des films de savon, les vitesses et distances caractéristiques sont faibles et par conséquent le nombre de Reynolds est faible. Les termes inertiels peuvent donc être négligés. En régime stationnaire, l'Eq I.25 devient *l'équation de Stokes :*

$$\frac{1}{\rho}\mathbf{grad}P=\eta\Delta\mathbf{v} \qquad \textit{Eq I.27}$$

De plus, comme l'épaisseur du film de savon est très inférieure à son diamètre, on peut appliquer *l'approximation de lubrification* qui consiste à négliger la composante verticale de la vitesse par rapport à la composante radiale. En coordonnées cylindriques, on obtient les deux équations suivantes :

$$\frac{\partial P}{\partial r}=\eta\frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} \qquad \textit{Eq I.28}$$

$$\frac{\partial P}{\partial z}=0 \qquad \textit{Eq I.29}$$

Par intégration et en utilisant des conditions aux limites de non glissement du fluide aux parois, on peut écrire :

$$\textit{En } z=0,\ v_r=v_z=0 \qquad \textit{Eq I.30}$$

$$\textit{En } z=h(t),\ v_z=-V(t)\ \textit{ et }\ v_r=0 \qquad \textit{Eq I.31}$$

Il est possible d'en déduire le profil de vitesse entre les deux plaques, ainsi que le profil de pression dans le fluide :

$$v_z(r,z)=-3V(t)\left[\frac{z}{h(t)}\right]^2\left[1-\frac{2}{3}\frac{z}{h(t)}\right] \qquad \textit{Eq I.32}$$

$$P(r,z)=\frac{3\eta V(t)}{h\,(t)}\left[2\frac{z}{h(t)}\left(\frac{z}{h(t)}-1\right)+\frac{R^2-r^2}{h^2(t)}\right] \qquad \textit{Eq I.33}$$

On remarque que la pression a une forme parabolique en r et en z et est maximale au centre du film de savon (en z = h/2 et en r = 0). Cette pression s'oppose au rapprochement des plaques et cela d'autant plus que le fluide est visqueux : c'est le phénomène de *lubrification*, que l'on exploite couramment en utilisant de l'huile visqueuse pour empêcher des rouages mécaniques de « gripper ». En intégrant l'expression de la pression sur la surface du disque on obtient l'expression de la force qu'il faut exercer pour rapprocher les plaques à la distance h :

$$F(h(t))=\frac{3\pi\eta V(t)R^4}{2h^3(t)} \qquad \textit{Eq I.34}$$

Notons que plus les plaques sont proches (h faible) et étendues, plus il devient difficile de les rapprocher. On peut exprimer V(t) en fonction de h :

$$V(t)=-\frac{dh}{dt} \qquad \textit{Eq I.35}$$

En injectant cette expression de V(t) dans l'Eq I.34, on obtient l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dh}{dt}=\frac{2Fh^3(t)}{3\pi\eta R^4} \qquad \textit{Eq I.36}$$

La solution de cette équation différentielle est l'équation de Stefan-Reynolds :

$$h(t)=\left(\frac{1}{h_0^2}+\frac{4Ft}{3\pi\eta R^4}\right)^{-1/2} \qquad \textit{Eq I.37}$$

L'Eq I.37 montre que la cinétique de drainage peut être ralentie en augmentant la viscosité du fluide utilisé. En pratique, cela peut être fait en utilisant par exemple des tensioactifs formant des micelles géantes en solution, ou bien en utilisant des polymères, comme nous le verrons dans la section suivante.

Cependant, expérimentalement, la cinétique d'amincissement d'un film de savon est plus rapide que celle prévue par l'Eq I.37. Une première raison est que dans notre problème, nous avons considéré les interfaces comme des plaques rigides et indéformables : or les interfaces d'un film de savon sont très déformables. D'ailleurs, dans la réalité, les interfaces du film se déforment justement pour former une poche de fluide appelée « *dimple* », dont nous parlons dans le prochain paragraphe. De plus, on peut discuter l'hypothèse drastique de non glissement aux parois utilisée pour résoudre le problème. En effet, des tensioactifs simples adsorbés à l'interface peuvent glisser avec le fluide sous-jacent, ce qui augmente la vitesse du drainage.

(ii) Drainage symétrique et asymétrique : disparition d'un « *dimple* »[7,8,9]

Comme nous venons de le voir, pendant l'amincissement du film, le profil de pression dans le film est parabolique et maximum au centre du film. Sous l'effet de cette pression, le film de savon, dont les interfaces sont fluides, peut se déformer pour former une poche de fluide, appelée « *dimple* » en anglais. Cette poche de fluide est séparée du ménisque par une zone d'épaisseur plus faible, appelée *barrière circulaire* (Figure I-9). La façon dont ce « dimple » se résorbe pour aboutir à la formation d'un film mince d'épaisseur homogène h dépend de la rhéologie des interfaces eau-air.

Considérons une molécule de tensioactif adsorbée à la surface du « dimple ». Celle-ci est soumise à deux contraintes opposées (Figure I-9-a). A cause de l'écoulement de liquide depuis le centre du film vers la barrière circulaire, il existe une contrainte visqueuse $\sigma_{visc} = (\eta dv_r/dz)$ qui tend à entraîner la molécule avec l'écoulement.

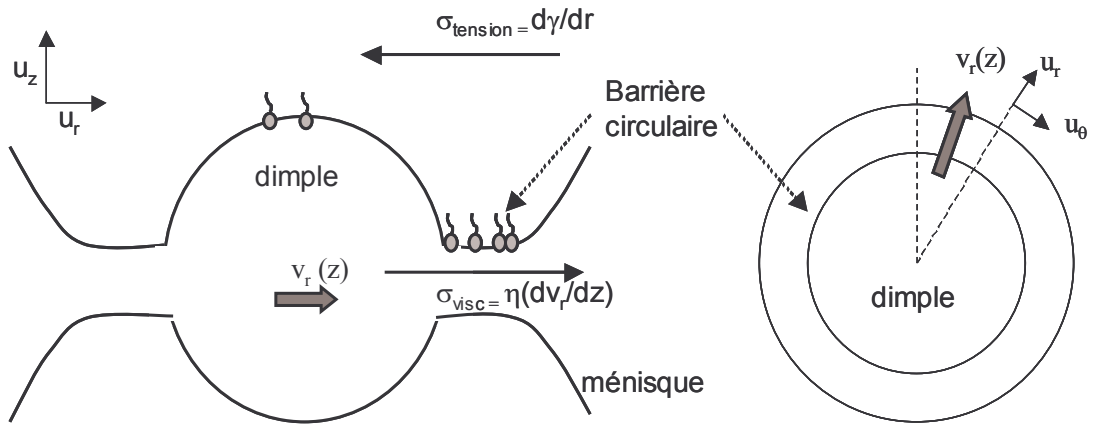


Figure I-9 : Représentation d'un film de savon formant un dimple. (a) vue de profil, (b) vue de haut

D'autre part, cet entraînement cause une accumulation des tensioactifs dans la barrière circulaire. Il en résulte un gradient de concentration en tensioactifs et ainsi un gradient de tension de surface entre le « dimple » et la barrière circulaire : la tension de surface est plus faible dans la barrière circulaire qu'au sommet du « dimple ». Il existe donc une contrainte de rappel $\sigma_{tension} = (- d\gamma/dr)$ qui s'oppose à la contrainte visqueuse et tend à diminuer le gradient de tension surface en ramenant les molécules de tensioactif vers le « dimple » : c'est l'effet « Marangoni », qui est à l'origine de l'élasticité dilatationnelle de l'interface. Lorsque les deux contraintes $\sigma_{tension}$ et σ_{visc} sont égales, le « dimple » est plutôt stable. En revanche, si ces deux contraintes ne se compensent pas totalement, le « dimple » peut être déstabilisé.

Joye *et al.*[7, 8, 9] ont montré qu'une instabilité hydrodynamique dans la barrière circulaire peut être à l'origine de la disparition rapide du « dimple ». En revanche le « dimple » peut être stabilisé si les interfaces du film sont caractérisées par d'importantes viscosité et élasticité interfaciales dilatationnelles, mais plus encore par d'importantes viscosités interfaciales en cisaillement. Ainsi, dans le cas d'interfaces ayant une importante viscosité de surface de cisaillement, le « dimple » est stabilisé. On observe alors expérimentalement un *drainage symétrique* : le « dimple » se résorbe lentement (de l'ordre de la dizaine de minutes) et sa forme change comme le montre la Figure I-10-a.

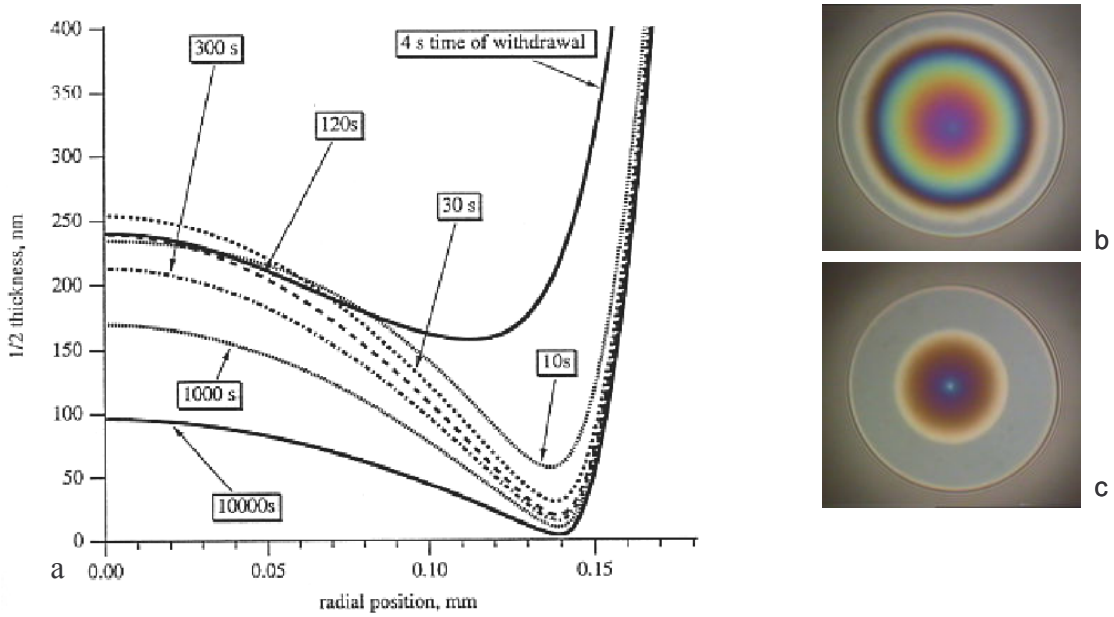


Figure I-10 : (a) Simulations numériques [8,9] du profil d'un « dimple » pendant un drainage symétrique, à des temps successifs, (b)et (c) figures d'interférences en lumière blanche, représentant un drainage symétrique à deux temps successifs après la formation du film (30 secondes et 100 secondes).

Dans le cas d'interfaces plus « fluides », le « dimple » est rapidement expulsé vers le ménisque du film (de l'ordre de la seconde) : on parle de *drainage asymétrique (*Figure I-11-a, b, c, d, e). La Figure I-11-(f) présente le champ de vitesse au sein d'une petite portion de la barrière circulaire lors de la déstabilisation du« dimple »[7].

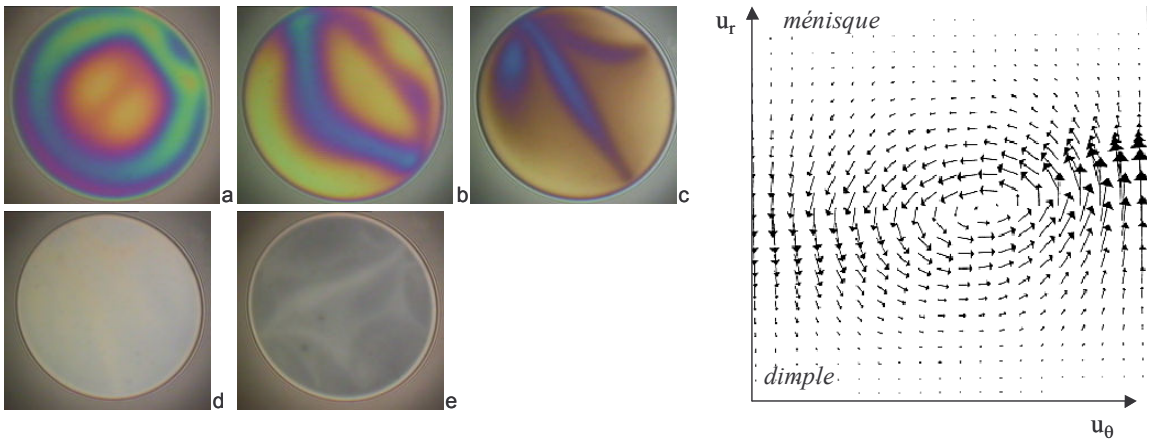


Figure I-11 : (a,b,c,d,e). Photos d'un film de savon éclairé en lumière blanche pendant un drainage asymétrique prises à des temps successifs répartis sur moins de 10 secondes : le « dimple » est expulsé vers les bords du film. Un film mince apparaît sur l'image e. (f) Simulations numériques[7] représentant le champ de vitesse à la surface de la barrière circulaire

On remarque sur la Figure I-11-(f) que la surface de la barrière circulaire est fortement cisaillée : il existe des gradients de vitesse dans les directions u_r et u_θ. Cela explique que de fortes viscosités de surface en cisaillement aient un effet stabilisant sur le film. Joye *et al*. ont d'ailleurs montré expérimentalement que la transition de drainage asymétrique vers un drainage symétrique est obtenue pour des viscosités de surface en cisaillement supérieures à 0.2mN.s/m.

Pression de disjonction

Lors du drainage, si les deux interfaces eau-air se rapprochent suffisamment, il se peut qu'elles entrent en interaction et qu'il faille exercer un travail, positif ou négatif pour les rapprocher plus encore. La pression de disjonction Π, introduite par Derjaguin et Churaev[10], est le travail par unité de surface nécessaire pour modifier de dh l'épaisseur h du film. Si les interfaces se repoussent, la pression de disjonction est négative. Si les interfaces s'attirent, Π est négative.
D'un point de vue *thermodynamique*[1,2], la pression de disjonction peut être reliée à la dérivée de l'enthalpie libre du système par rapport à h, à nombre de moles, aire, température, et pression constants :

$$\Pi = -\left(\frac{\partial G}{\partial h}\right)_{T,P,A,N} \qquad \textit{Eq I.38}$$

D'un point de vue *mécanique*, considérons tout d'abord un film de savon épais dans lequel les interfaces ne sont pas en interaction (Figure I-12-a). Dans ce cas, la différence de pression entre la phase gazeuse et le film liquide est simplement due à la courbure des interfaces. Cette pression capillaire P_c s'exprime grâce à la loi de Laplace :

$$P_g - P_l = P_c = \frac{\gamma}{R} \qquad \textit{Eq I.39}$$

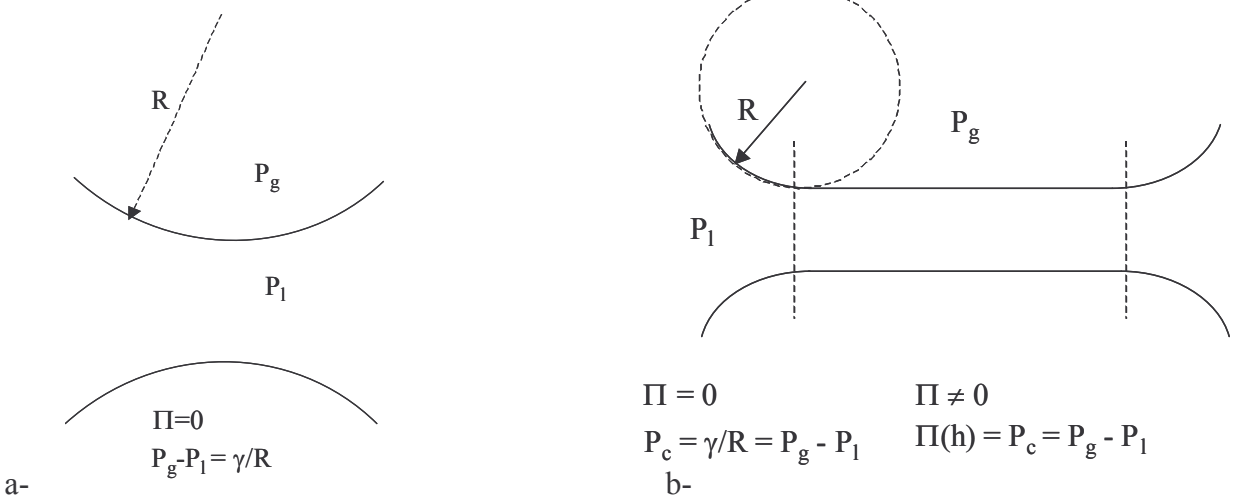


Figure I-12 : Pression capillaire et pression de disjonction dans un film mince (a) et un film épais (b)

Cette différence de pression est à l'origine du drainage, que nous avons décrit précédemment. Lors du drainage, le film peut atteindre un état de film mince, composé d'une partie d'épaisseur homogène et d'un ménisque, où le film s'épaissit pour rejoindre son support (Figure I-12-b). Dans le ménisque, la différence de pression (P_g - P_l) est due à la courbure des interfaces. Pour garantir l'équilibre mécanique du film, la composante normale de la pression dans la partie plate du film doit être égale à P_g, et la composante tangentielle de la pression égale à P_l. On a alors la relation :

$$P_g - P_l = P_c = \Pi \qquad \textit{Eq I.40}$$

Forces intermoléculaires dans les films de savon[11,12,13]

La pression de disjonction d'un film de savon résulte des interactions d'origine microscopique existant entre les deux interfaces eau-air du film de savon. Détaillons le type d'interactions existant entre deux interfaces eau-air recouvertes de tensioactifs chargés.

(iii) Forces de Van der Waals

Les forces de Van der Waals regroupent les interactions dipolaires de type dipôle - dipôle (forces de Keesom), dipôle - dipôle induit (forces de Debye) et dipôle induit - dipôle induit (forces de London) qui assurent la cohésion des liquides. Pour la plupart des liquides, la force de London est dominante. L'origine de cette force peut être expliquée de la façon suivante : tout atome est composé d'un noyau et d'un nuage électronique fluctuant autour de ce noyau et peut donc être considéré comme un dipôle oscillant. Ce dipôle oscillant crée un rayonnement électromagnétique autour de lui qui est capable de polariser le nuage électronique d'un atome voisin. Le potentiel d'interaction dans le *vide* entre ces deux dipôles instantanés (1) et (2) s'écrit:

$$u(r) = -\frac{3}{2}\left(\frac{\hbar\nu_1 \hbar\nu_2}{\hbar\nu_1 + \hbar\nu_2}\right)\alpha_1 \alpha_2 \frac{1}{r^6} \qquad \textit{Eq I.41}$$

où α_1 et α_2 sont les polarisabilités des deux atomes, r la distance entre les deux atomes, ν_1 et ν_2 les fréquences caractéristiques d'oscillation des dipôles et ħ la constante de Planck. Ainsi on remarque que le potentiel d'interaction est toujours négatif : entre deux atomes, la force de London est donc attractive. De plus, plus les atomes sont polarisables, plus l'interaction de London entre ces deux atomes est importante. On remarque également que ce potentiel d'interaction décroît en $1/r^6$: l'interaction de London est une interaction à courte portée. Pour

obtenir une expression de l'interaction dans le *vide* entre deux corps macroscopiques l'équation I.41 est intégrée sur le volume du système. Dans le cas de deux surfaces planes parallèles distantes de h et séparées par le vide, l'expression de la pression de disjonction Π_{vdw} est:

$$\Pi_{vdw}=\frac{-A_H}{6\pi h^3} \qquad \textit{Eq I.42}$$

où A_H est la constante de Hamaker, qui dépend des densités atomiques des deux surfaces. Dans le cas des films de savon, il faut prendre en compte les caractéristiques d'un troisième milieu : le film d'eau se trouvant entre deux phases gazeuses. Dans ce cas, l'interaction de London est attractive et tend à amincir le film jusqu'à sa rupture.

(iv) Forces de double couche[12]

Dans le cas d'un film de savon composé de tensioactifs ioniques, on peut considérer les deux interfaces du film comme deux plaques chargées portant une charge ($-n_0ze$) négattive, e étant la charge élémentaire, z la valence des ions et n_0 le nombre d'ions en surface (Figure I-13).

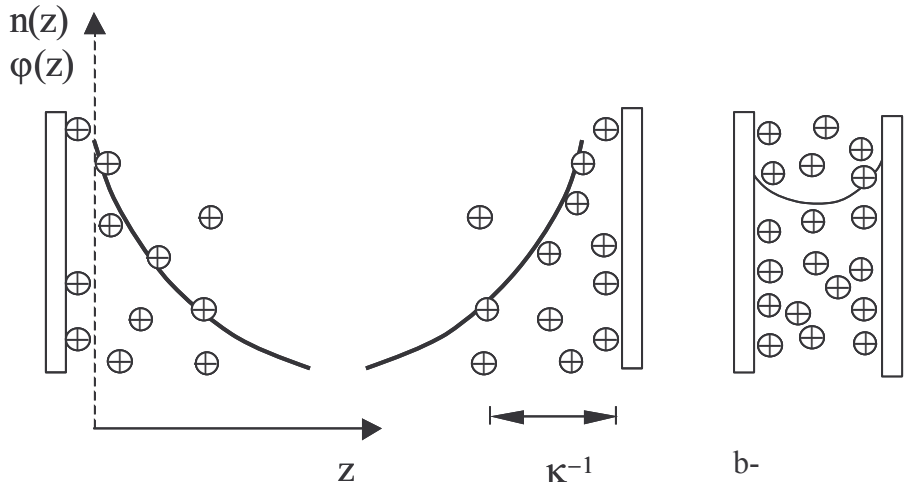


Figure I-13 : Profil du potentiel électrique et de la concentration d'ions entre deux plaques chargées écartées d'une distance h (a)$h>2\kappa^{-1}$ et (b) $h<\kappa^{-1}$).

Pour garantir l'électroneutralité du système « interfaces + solution », la solution comprise entre les deux interfaces contient une densité ρ_0 en nombre d'ions de charge (+ze) que l'on appelle des contre-ions de la plaque, avec $\rho_0 = n_0 /V$, V étant le volume de l'espace entre les plaques. Ces contre-ions sont attirés électrostatiquement par l'interface chargée mais leur énergie thermique tend à les dissocier dans l'eau. Par conséquent, il se forme une première couche de contre-ions très proches de l'interface et une couche plus diffuse, d'où le nom de

« double-couche ». Considérons tout d'abord le cas d'une seule plaque chargée créant un potentiel électrique φ(z).

L'équation de Poisson-Boltzmann relie la distribution des contre-ions ρ(z) dans la solution au potentiel électrique φ(z) de la solution. La résolution de cette équation est possible dans plusieurs cas limites, moyennant de nombreuses approximations. Par exemple, lorsque la plaque est peu chargée, comme dans le cas des films de savon et dans le cas d'une solution contenant un électrolyte supplémentaire en densité ρ_∞, avec $\rho_\infty >> \rho_0$.

Dans ces conditions, le potentiel à la surface, φ_s, est faible et le profil du potentiel électrique de la solution lorsque l'on s'éloigne de la plaque est de la forme:

$$\varphi(z)=\varphi_s e^{-\kappa z} \qquad \textit{Eq I.43}$$

Le potentiel électrique décroît exponentiellement avec z, sur une distance caractéristique κ^{-1}, appelée "*longueur de Debye*"[12]. C'est la distance caractéristique au delà de laquelle les contre-ions ne sentent plus la présence de la plaque. κ^{-1} est définie en fonction des caractéristiques de la solution comme :

$$\kappa^{-1}=\left(\frac{\varepsilon kT}{\rho_\infty (ze)^2}\right)^{1/2} \qquad \textit{Eq I.44}$$

avec ε la constante diélectrique de la solution. La longueur de Debye vaut au maximum 1µm dans une eau sans sel ajouté. L'Eq I.44 indique que la portée des interactions diminue lorsque la concentration en espèces ioniques de la solution augmente ou lorsque la température diminue. Expérimentalement, il est possible écranter les interactions de double-couche en ajoutant un sel ionique en solution.

Considérons à présent le cas de deux plaques de même charge en face l'une de l'autre que l'on essaye de rapprocher. Pour une distance inférieure à $2\kappa^{-1}$, les deux nuages d'ions commencent à se recouvrir et à se gêner (Figure I-13-b). Les deux plaques se repoussent alors à cause de la pression osmotique du nuage de contre-ions. Pour un film de savon composé de tensioactifs chargés, et d'épaisseur h, la pression de disjonction Π_{dl} est de la forme :

$$\Pi_{dl} \propto \rho_\infty kT e^{-\kappa h} \qquad \textit{Eq I.45}$$

(v) Forces d'origine stérique

Dans les films de savon, comme dans la plupart des systèmes colloïdaux, il peut apparaître également des forces répulsives d'origine stérique agissant à très courte portée. Citons les forces de *recouvrement* : si on approche les interfaces eau-air très près l'une de l'autre, les

têtes polaires des tensioactifs peuvent entrer en contact et se repousser si elles sont encombrantes. Ce type d'interaction est utilisé pour stabiliser des suspensions colloïdales, lorsque l'on recouvre les particules avec des brosses de polymère.
Citons également les forces de *solvatation* qui proviennent des répulsions des molécules d'eau entourant la tête polaire des tensioactifs.

(vi) Forces supramoléculaires

Les forces supramoléculaires ou « forces de structuration » apparaissent si un ordre moléculaire existe à l'intérieur du film de savon (par exemple dans le cas de micelles de tensioactifs ordonnées[13], sphères dures chargées, bicouches de tensioactifs, bâtonnets rigides alignés). La pression de disjonction prend une forme oscillante dont la période correspond environ à la taille des objets. En rapprochant les deux interfaces, il faut lutter pour rapprocher deux objets, puis on récupère de l'énergie lorsque l'on en éjecte une couche vers le ménisque.

(vii) Théorie DLVO et isotherme de pression de disjonction

La théorie DLVO, du nom de Derjagin-Landau-Vermeer-Overbeek, consiste à additionner la pression de double couche Π_{dl} et la pression de London Π_{vdw} pour obtenir l'évolution de pression de disjonction en fonction de l'épaisseur h du film. La théorie DLVO permet d'expliquer que la répulsion de double-couche peut balancer la force attractive de London, ce qui permet d'allonger la durée de vie du film de savon. Comme le montre la courbe (a) de la Figure I-14, correspondant à une concentration faible en sel, il peut exister une barrière à franchir pour passer à l'état thermodynamique stable correspondant à la rupture du film de savon.

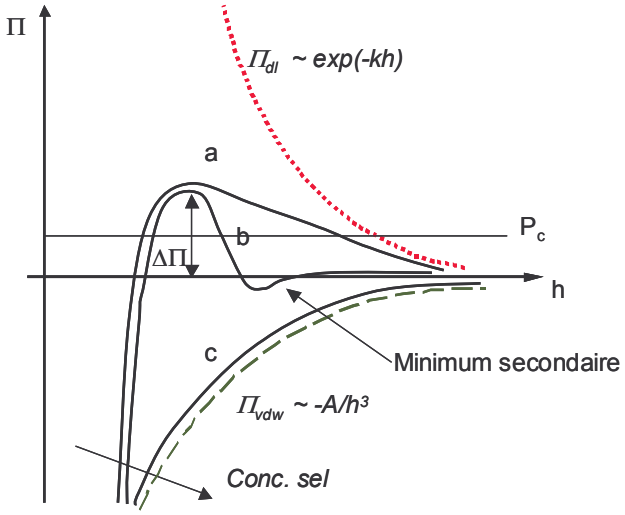


Figure I-14 :Allure des isothermes de pression de disjonction d'après la théorie DLVO : Π (trait plein) est la somme de Π_{vdw} (tirets) et Π_{dl}. (pointillés) pour trois concentrations en sel croissantes (a vers c).

Si $\Delta\Pi$ est très supérieure à la pression capillaire P_c imposée au film de savon, le film peut être maintenu dans un état métastable. A des concentrations intermédiaires en sel, il peut apparaître un « minimum secondaire » (courbe b). A des concentrations élevées en sel, comme le montre la Figure I-14-(c), le film de savon se rompt spontanément car les répulsions de double-couche sont écrantées par rapport aux forces de Van der Waals.

Afin d'expliquer des observations expérimentales comme la formation des films de Newton, il est nécessaire d'étendre la théorie DLVO en ajoutant la composante à courte portée $\Pi_{stérique}$ à l'expression de la pression de disjonction. L'isotherme de pression de disjonction $\Pi(h)$ peut alors prendre une forme différente dans le cas d'un tensioactif ionique et d'une concentration modérée en sel (Figure I-15).

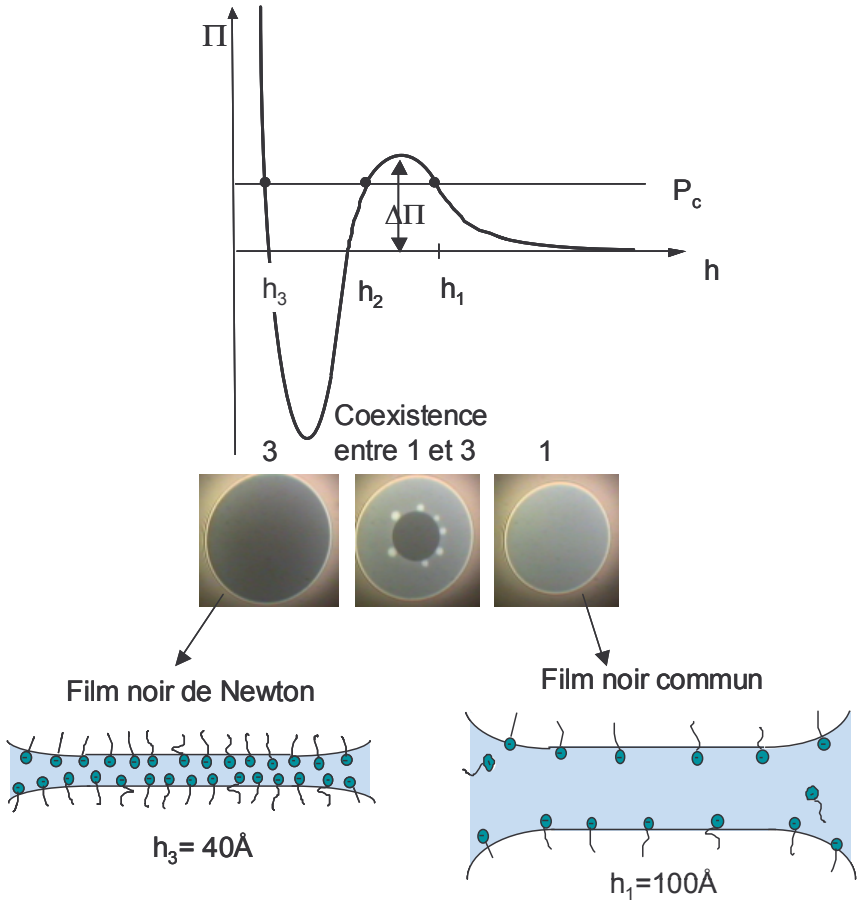


Figure I-15 : Allure de l'isotherme de pression de disjonction lorsque l'on ajoute une répulsion d'origine stérique (cas proche Figure I-14-b mais sans minimum secondaire). Photo de la nucléation d'un Film noir de Newton. Schémas d'un Film Noir Commun et d'un Film Noir de Newton.

Si le film de savon correspondant est soumis à une pression capillaire P_c, le film draine et s'amincit jusqu'à ce que l'équilibre mécanique soit atteint, lorsque $P_c = \Pi$. On voit sur la figure que cette condition est remplie pour trois épaisseurs, h_1, h_2, h_3. Cependant, il est

possible de montrer que l'épaisseur h_2 représente un état thermodynamiquement *instable,* car en h_2, la dérivée de la pression de disjonction par rapport à h est positive et la dérivée seconde de l'énergie libre est négative. Il n'existe donc que deux épaisseurs (h_1 et h_3) pour lesquelles le film est à l'équilibre mécanique.

Expérimentalement, ce résultat se traduit par le fait que le film de savon draine jusqu'à atteindre une épaisseur h_1 : ce film de savon est appelé Film Noir Commun. Puis, si la barrière $\Delta\Pi$ n'est pas trop élevée par rapport à la pression capillaire imposée, on peut observer la *nucléation et la croissance* d'un film d'épaisseur homogène h_3 appelé Film Noir de Newton.

Ce film noir de Newton est stabilisé par les forces à courte portée d'origine stérique : il a en général l'épaisseur d'une bicouche de tensioactifs et de deux couches d'hydratation. Notons que cet état n'est toujours pas un état thermodynamique stable et en toute rigueur, on devrait ajouter à l'isotherme une branche conduisant vers un film d'épaisseur nulle (film rompu) pour des pressions de disjonction infiniment négatives.

Conclusion partielle:

Nous avons vu que la tension de surface d'un liquide pur dépend de la cohésion entre les molécules qui le composent. Lorsque des tensioactifs sont présents en solution, ceux-ci peuvent s'adsorber à la surface de l'eau. Il en résulte que la tension de surface de la solution chute et dépend alors de la concentration en tensioactif. Nous avons aussi vu que les tensioactifs permettent de stabiliser les films de savon en les maintenant dans des états métastables (par exemple en utilisant des tensioactifs chargés ayant une tête encombrante, de façon à augmenter les répulsions de double couche et d'origine stérique entre les interfaces eau-air du film de savon). Il est également possible de prolonger la stabilité d'un film de savon en modifiant la dynamique du drainage, c'est-à-dire la vitesse à laquelle les deux interfaces se rapprochent. Pour cela, on peut chercher à augmenter la viscosité de la solution en utilisant des additifs appropriés. La vitesse du drainage peut aussi être ralentie en utilisant des tensioactifs ou d'autres additifs qui s'adsorbent aux interfaces eau-air d'un film de savon en formant des couches ayant d'importantes viscosité et élasticité de surface. Un des enjeux de cette thèse est justement de mieux comprendre comment il est possible de modifier les propriétés d'élasticité et de viscosité d'interfaces eau-air et de les corréler avec la stabilité d'une mousse.

I.A.2. POLYMERES ET POLYELECTROLYTES

Les polymères sont des molécules composées d'un grand nombre de maillons élémentaires (N = 10^2 à 10^6), appelés « monomères ». Lorsque ces monomères sont chargés, on parle de polyélectrolytes. A l'état pur, les polymères sont utilisés pour la fabrication d'objets d'usage courant comme les bouteilles d'eau (polyéthylène téréphtalate), les lunettes (polycarbonate), les joints d'étanchéité (polymères siliconés), les tuyaux (polychlorure de vinyl, PVC), ou les pare-chocs (polypropylène). En solution aqueuse, les polymères et les polyélectrolytes sont utilisés pour leurs propriétés rhéologiques en tant qu'agents épaississants ou gélifiants, ce qui les rend très utiles dans les formulations cosmétiques ou agro-alimentaires. Les polyélectrolytes sont également utilisés pour leurs propriétés d'adsorption aux interfaces. Les polyélectrolytes cationiques sont utilisés dans les shampooings, car ils peuvent s'adsorber sur les cheveux et les fortifier. Ajoutons que notre corps lui même est composé de nombreuses molécules de polyélectrolytes, puisque notre ADN et toutes les protéines qui composent nos cellules sont aussi de longues molécules chargées.
Plusieurs ouvrages[14-16] traitent la physique, la chimie ou la physico-chimie des polymères dans tous leurs états (fondus, en solution…). Cette partie est une brève description de quelques unes des propriétés des polymères et des polyélectrolytes en solution, puis aux interfaces. Nous rappellerons ici uniquement les notions qui nous seront utiles dans la suite de ce travail. En particulier, nous développerons plus longuement le cas des polymères et polyélectrolytes en mauvais solvant et des polyélectrolytes modifiés hydrophobes en raison de leur ressemblance avec nos complexes polyélectrolytes/tensioactifs, qui, nous le verrons par la suite, sont souvent en mauvais solvant dans l'eau.

I.A.2.a. Polymères et polyélectrolytes en solution

Polymères neutres

(i) *Chaîne idéale et longueur de persistance*[15]

La configuration d'une chaîne idéale (pour laquelle les monomères n'interagissent pas entre eux) composée de N monomères de longueur *a* peut être décrite par une marche aléatoire sur un réseau tridimensionnel. Une fois fixé le premier monomère, le deuxième monomère peut se

placer dans n'importe quelle direction avec la même probabilité (y compris recouper le monomère précédent) et ainsi de suite. Avec cette description, la chaîne a la configuration d'une pelote gaussienne caractérisée par un *rayon de giration* :

$$R_G = a\, N^{1/2} \qquad \textit{Eq I.46}$$

En réalité, les monomères sont reliés entre eux par des liaisons covalentes qui ont une certaine rigidité. Il en résulte que les monomères ne peuvent pas se placer de façon complètement aléatoire. On peut définir la longueur de persistance l_p d'un polymère, comme la longueur à partir de laquelle un monomère i a oublié la configuration du premier monomère. Si l'énergie de la liaison est très petite devant l'énergie thermique kT, sa longueur de persistance est de l'ordre de la taille a du monomère : la chaîne est alors flexible. Si l'énergie des liaisons est élevée devant kT, la chaîne est rigide.

(ii) Modèle de Flory : notion de qualité du solvant[17]

Une chaîne réelle est une chaîne pour laquelle il existe des interactions entre monomères, et monomère-solvant, caractérisées par un paramètre de « volume exclu » v(T) dépendant de la température. Si la chaîne est en bon solvant, les monomères préfèrent être en contact avec le solvant qu'entre eux (v (T) > 0). Lorsque la chaîne est en mauvais solvant, v(T) < 0. Lorsque v = 0, on parle de solvant θ. En bon solvant, l'énergie libre de la chaîne est la somme de deux termes : un terme répulsif dû au volume exclu (qui tend à gonfler la chaîne) et un terme élastique d'origine entropique (qui tend à limiter l'extension spatiale de la chaîne dans le solvant). En minimisant l'énergie libre par rapport à R, on trouve le « rayon de Flory » d'une chaîne :

$$R_G = aN^{3/5} \qquad \textit{Eq I.47}$$

Ainsi, en bon solvant, la chaîne est gonflée par le solvant et son rayon est plus important qu'en solvant theta ($\alpha\ aN^{1/2}$). En mauvais solvant, la chaîne a tendance à s'effondrer sur elle-même car les monomères préfèrent être entre eux qu'au contact de l'eau : la chaîne forme un globule contenant N monomères de volume a^3 dans un volume proportionnel à R^3 : on en déduit le rayon de la chaîne en mauvais solvant : $R_G \alpha N^{1/3}$.

(iii) Solutions semi-diluées en bon solvant

Lorsque la concentration des chaînes de polymère augmente en bon solvant, il existe une concentration c* au delà de laquelle les pelotes de polymères commencent à se toucher : on entre dans le régime semi-dilué. Une solution semi-diluée peut être représentée comme un

ensemble de chaînes enchevêtrées formant un réseau temporaire de maille ξ. Une des propriétés des solutions semi-diluées est leur possible viscosité. Sous l'effet d'une contrainte, les chaînes doivent se désenchevêtrer avant que le fluide ne puisse s'écouler.

(iv) Démixtion : modèle de Flory-Huggins[17,18]

On peut écrire l'énergie libre de monomères de polymère en concentration Φ_P dans un solvant en considérant un réseau contenant (N_P+N_s) cases, sur lequel on cherche à placer N_P monomères de polymère de degré de polymérisation N, et N_S monomères de solvant (de degré de polymérisation 1). En dénombrant les configurations possibles par rapport au cas ou les deux phases sont séparées, on obtient l'entropie de mélange. Pour obtenir l'enthalpie de mélange, il faut dénombrer les paires monomère-monomère (M-M), monomère-solvant (M-S) et solvant-solvant (S-S) sur le réseau, chaque paire étant caractérisée par un paramètre d'interaction. L'expression de l'énergie libre de mélange est :

$$\frac{\Delta G_{mélange}}{T}=\frac{\Phi_P}{N}\ln\Phi_P+(1-\Phi_P)\ln(1-\Phi_P)+\chi\Phi_P(1-\Phi_P) \qquad \textit{Eq I.48}$$

Avec χ le paramètre de Flory qui contient les paramètres d'interaction à deux corps MM, MS et SS. En développant l'équation 1.48 aux faibles concentrations on trouve :

$$\frac{\Delta G_{mélange}}{T}=\frac{\Phi_P}{N}\ln\Phi_P+\frac{1}{2}\Phi_P^2(1-2\chi)+\frac{1}{6}\Phi_P^3 \qquad \textit{Eq I.49}$$

On peut réécrire cette équation en fonction du paramètre de volume exclu v et on trouve la relation entre v et χ : $v = a^3(1-2\chi)$. La condition de miscibilité totale est obtenue lorsque la dérivée seconde de $\Delta G_{mélange}$ est positive quelque soit Φ_P, donc pour $\chi<1/2$. Cette valeur critique de 1/2 correspond à une température critique dont nous avons déjà parlé : la température θ ou T_θ. Lorsque $\chi > 1/2$ ($T < T_\theta$), il peut y avoir démixtion. On forme une phase concentrée en polymère en équilibre avec une phase diluée. En écrivant les potentiels chimiques des molécules de solvant et de polymère on peut trouver les compositions de ces deux phases et ainsi le diagramme de phase du système polymère-solvant (Figure I-16).

A l'intérieur de la cloche délimitée par la ligne pointillée (spinodale), la démixtion est spontanée. Prenons l'exemple d'une solution de composition A que l'on refroidit : lorsque l'on arrive à la température T_θ, le système démixe spontanément (*décomposition spinodale*). En revanche, lorsque l'on refroidit une solution B, la solution peut rester dans un état monophasique métastable dans la zone entre la spinodale et la binodale (courbe continue). Une simple perturbation mécanique peut suffir à provoquer la démixtion, caractérisée par un processus de *nucléation et de croissance*.

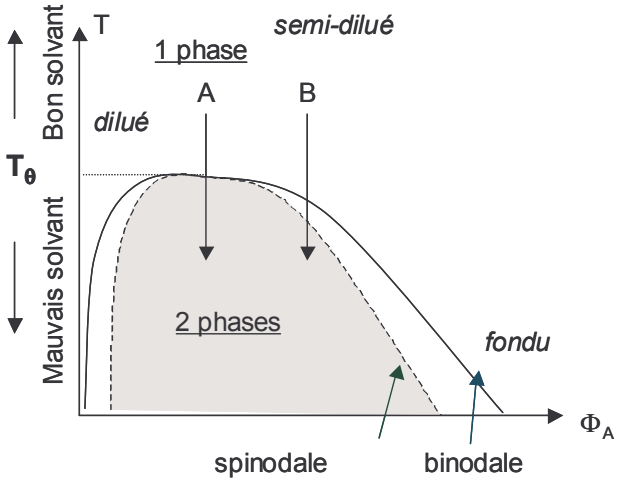


Figure I-16 : Diagramme de phase (Température, Concentration) d'un polymère dans un solvant.

Polyélectrolytes

Du fait des répulsions entre monomères chargés, les polyélectrolytes ont des longueurs de persistance bien plus élevées que les polymères neutres. Il en résulte que les chaînes sont plus rigides et plus étendues spatialement. Ainsi, il suffit de très faibles concentrations en polyélectrolyte pour que l'on entre dans le régime semi-dilué.

On distingue les polyélectrolytes forts, dont les charges sont fixées sur la chaîne, par exemple des groupements SO_3^-, des polyélectrolytes faibles, dont la charge dépend du pH (groupements COOH). La fraction de monomères chargés est un autre paramètre-clé définissant un polyélectrolyte.

(v) Condensation de Manning[19]

Les contre-ions d'une chaîne de polyélectrolyte peuvent se condenser sur la chaîne, ce qui est favorable énergétiquement, ou se dissocier en solution ce qui est favorable entropiquement. Les ions qui se condensent permettent aussi d'écranter les répulsions entre les monomères chargés. De cet équilibre, il résulte que la distance entre deux charges dissociées consécutives est égale à la longueur de Bjerrum l_B qui vaut 7 Å dans l'eau. Pour une chaîne vinylique, la distance minimale entre deux monomères ionisables est de 2.5 Å. Si tous les monomères sont ionisables, seul un monomère sur trois est effectivement chargé afin de respecter une distance de 7 Å entre deux charges. Il en résulte que le taux de charge effectif d'un polyélectrolyte ne contenant que des monomères ionisables ne peut pas excéder 33%.

(vi) Structure en régimes dilué et semi-dilué

De la même manière que nous avons écrit l'énergie libre d'une chaîne de polymère en bon solvant, on peut écrire l'énergie libre d'une chaîne de polyélectrolyte comme la somme d'un terme dû aux répulsions électrostatiques entre monomères et d'un terme élastique.
En minimisant cette énergie par rapport à R, on trouve que le rayon des chaînes varie linéairement avec le nombre de monomères N et augmente en loi de puissance avec le taux de charge effectif du polyélectrolyte.
L'approche en loi d'échelle permet de montrer que la chaîne en solution diluée est constituée de blobs électrostatiques de diamètre ξ_e, qui correspond à la longueur pour laquelle l'énergie d'agitation thermique (kT) et l'énergie électrostatique se compensent. A l'intérieur d'un blob, la chaîne a une conformation idéale. Pour les chaînes de plus grande masse, les blobs se repoussent électrostatiquement et ont tendance à s'aligner comme un bâtonnet (Figure I-17-a).

a) b)

Figure I-17 : a- bâtonnet formé de blobs électrostatiques de taille ξ_e représentant une chaîne de polyélectrolyte en solution diluée. b- enchaînement de blobs de taille ξ, eux mêmes composés de blobs électrostatiques de taille ξ_e

Au delà d'une concentration c^*, on entre dans le régime semi-dilué et les bâtonnets commencent à se recouvrir. La solution se compose alors de blobs de taille ξ, composés de plusieurs blobs de taille ξ_e.
Notons que la viscosité des solutions semi-diluées de polyélectrolytes augmente avec le taux de charge ou la longueur du polyélectrolyte et diminue avec la concentration en sel[20]. En effet, le sel écrante les répulsions entre monomères chargés, ce qui provoque l'effondrement des chaînes.

(vii) Polyélectrolytes en mauvais solvant

Rubinstein *et al.* [21] ont montré l'existence d'une instabilité dite en « collier de perles » des polyélectrolytes en mauvais solvant. La chaîne est alors formée d'une alternance de globules chargés denses (les perles) et de filaments étirés (Figure I-18).
Holm *et al.*[22] ont effectué des simulations sur des polyélectrolytes en mauvais solvant. Ils ont fait apparaître différents régimes, en fonction de la concentration en sel et du taux de charge

du polyélectrolyte. Le sel ayant pour effet de modifier à la fois l'interaction entre les contre-ions et les monomères, ainsi que les interactions entre monomères chargés, les chaînes peuvent adopter des configurations très différentes : en plus des colliers de perles, les chaînes peuvent former des globules, des «saucisses», ou garder une configuration étendue.

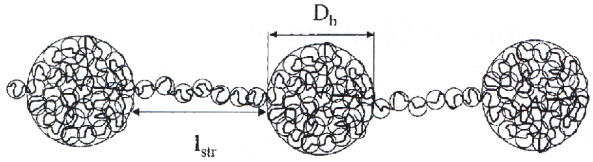


Figure I-18 : Collier de perle formé en solution par une chaîne de polyélectrolyte hydrophobe[21]

I.A.2.b. Aux interfaces

L'adsorption des polymères et des polyélectrolytes a un grand intérêt pratique : par exemple, une couche de polymère adsorbée peut aider à diminuer l'adhésion entre deux surfaces (revêtements en téflon pour les poêles), à stabiliser des dispersions colloïdales à cause des répulsions stériques entre chaînes adsorbées (stabilisation d'émulsions cosmétiques), ou au contraire pour déstabiliser une dispersion (flocculation de particules polluantes « par pontage » pour le traitement de l'eau). Il est donc important de comprendre pourquoi et comment les polymères s'adsorbent aux interfaces. Les informations présentées dans cette partie sont tirées en grande partie de l'ouvrage de revue « Polymers at interfaces »[23]. Dans l'ensemble, les propriétés d'adsorption des solution de polymères neutres sont assez bien comprises. En revanche, le cas des polyélectrolytes est beaucoup plus complexe notamment à cause des forces à courte portée, des effets des contre-ions et de la multiplicité des paramètres et des interactions mis en jeu.

Polymères neutres

(i) Loi d'échelle

L'adsorption des polymères dépend surtout de l'affinité du polymère pour la surface par rapport à celle du solvant. Si le solvant a une plus grande affinité pour la surface que le polymère, les chaînes de polymère déplètent la surface. La quantité adsorbée dépend aussi du rapport entre le gain énergétique par chaîne Npδ (δ étant le gain énergétique par monomère, et p la quantité de monomères adsorbés) à l'adsorption par rapport à l'énergie thermique kT : si le gain énergétique de la chaîne est inférieur à kT, la chaîne reste libre en solution car elle perd beaucoup d'entropie en s'adsorbant. Si Npδ >> kT, la chaîne s'adsorbe à plat à l'interface.

Enfin, si Npδ est de l'ordre de kT les chaînes forment des boucles et des queues pendant dans la solution[24,25] (Figure I-19).

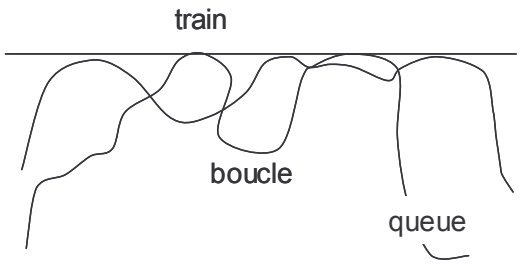


Figure I-19 : chaînes de polymères adsorbées à une interface, et formant des queues, des trains et des boucles

Parmi de nombreuses approches théoriques existant pour décrire l'adsorption de polymères, l'approche en loi d'échelle considère des chaînes semi-diluées en solvant theta, adsorbées irréversiblement, sans considérer l'équilibre avec la solution. Cette approche a permis de montrer qu'une couche adsorbée est composée de 3 régions, si l'on s'écarte de la surface avec des distances z croissantes[26] (Figure I-20) :

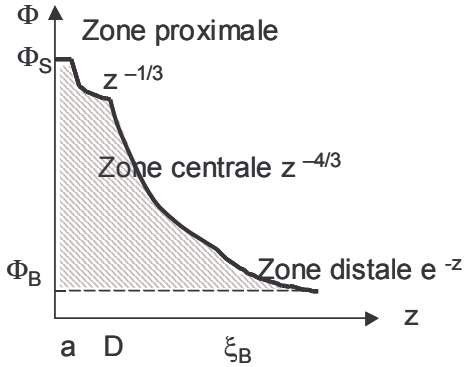


Figure I-20 : Profil de concentration en monomères avec z, la distance à l'interface.

-*la région proximale* (z<D) : la couche est dominée par l'attraction entre les monomères et la surface. Pour z < a, la taille du monomère, la concentration est Φ_s et dépend uniquement de δ. Pour a < z < D, le profil de concentration en monomère varie avec z comme $\Phi_S.z^{-1/3}$.

-*La région centrale* (D<z<ξ_b) : $\Phi(z) \approx \Phi_S.z^{-3/4}$. La couche adsorbée a une structure auto-similaire, c'est-à-dire que sa longueur caractéristique ξ_b dépend de l'échelle à laquelle on la regarde, donc de z.

-*La zone distale* z>ξ_b) : la concentration en monomère décroît exponentiellement avec z pour rejoindre la concentration en monomères dans le volume.
L'excès de surface est alors égal à l'aire de la zone hachurée. Ces relations ont été établies pour le régime semi-dilué. Bouchaud et Daoud[27] ont adapté ces calculs à des solutions diluées

et concentrées. L'isotherme d'adsorption théorique obtenu (Figure I-21-a) est en excellent accord avec l'expérience[28] à basse concentration (Figure I-21-b).

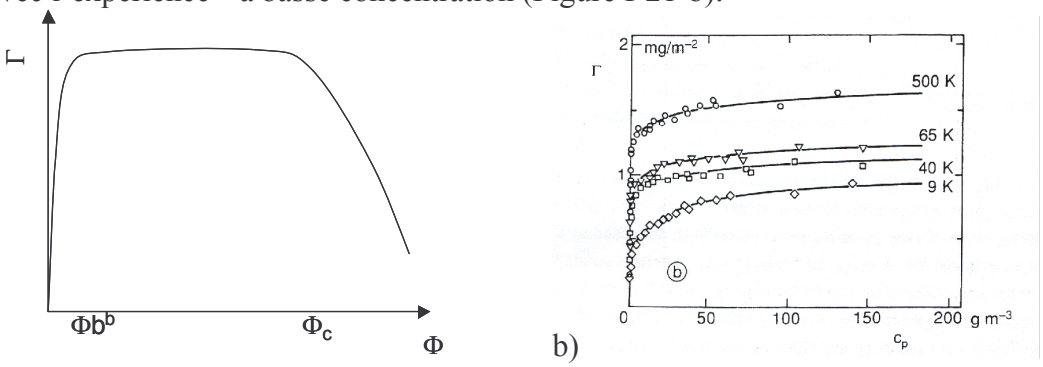


Figure I-21 : a. Allure de l'isotherme d'adsorption théorique d'un polymère. b-Isotherme d'adsorption expérimental[28]

A basse concentration, la quantité adsorbée augmente avec la concentration. La couche entière a une structure proximale et son énergie dépend surtout de δ et de la pression osmotique de la couche. En minimisant l'énergie par rapport à D, on trouve que l'épaisseur D de la couche est inversement proportionnelle à δ : si l'énergie d'adsorption est importante, l'épaisseur est très faible, car les chaînes sont à plat.

Au delà de Φ_b^b, la couche est saturée et la quantité adsorbée atteint un pseudo-plateau. Le profil de la couche est alors auto-similaire. Signalons que la concentration Φ_b^b de transition entre le régime dilué et le plateau décroît exponentiellement avec la masse moléculaire : il est donc très facile de saturer une interface avec de longues chaînes de polymère. Dans certains cas, si la concentration de surface excède une certaine valeur, la couche adsorbée peut atteindre un état de gel de surface[29], c'est-à-dire une couche caractérisée par une réponse élastique. Au delà de ϕ_c, les couches ne comprennent qu'une zone proximale et l'excès de surface décroît.

Il est possible d'étendre ce calcul à un polymère en mauvais solvant : on trouve que le profil de concentration en monomères décroît en 1/z et que l'épaisseur de la couche adsorbée augmente avec le logarithme du nombre N de monomères.

(ii) Adsorption de polymère en mauvais solvant

Johnner et Joanny[30] ont montré que l'adsorption des polymères en mauvais solvant peut être traitée comme un problème de mouillage. Selon les auteurs, l'adsorption d'une *chaîne unique* sous forme de globule se résume au problème d'une gouttelette d'huile à la surface de l'eau : si la goutelette mouille la surface, elle s'étale et forme une galette, sinon, elle reste plutôt sphérique. Dans le cas de *solutions* de polymères, les auteurs montrent que si les monomères

sont en mauvais solvant en surface et en volume, la couche adsorbée est discontinue à faible concentration en polymère. A haute concentration, la couche devient continue, puis son épaisseur peut diverger lorsque la solution devient biphasique (Figure I-22 a).

Rajesh *et al*.[31] ont établi un diagramme de phase de polymères en solution près d'un mur attractif, en fonction des paramètres d'interaction U/kT et W/kT, caractérisant respectivement l'attraction monomère-surface et l'attraction monomère-monomère. D'après les auteurs, il est possible de passer d'un régime de chaîne étendue adsorbée à un état de globule adsorbé si U augmente. Si W augmente, on passe d'un régime de globule en volume à un régime de globule adsorbé (Figure I-22 b).

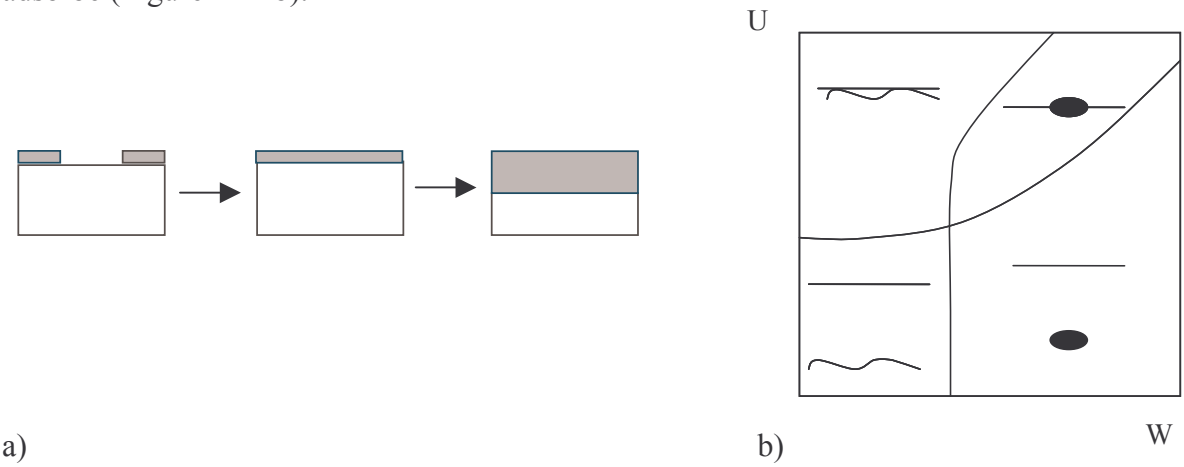


Figure I-22 : a- Evolution d'une couche de polymère en mauvais solvant adsorbée à une interface, lorsque la concentration augmente. b-Diagramme de phase d'une chaîne de polymère en présence d'une surface attractive

Polyélectrolytes

L'adsorption des polyélectrolytes aux interfaces est un phénomène complexe, qui dépend notamment de la charge de la surface, du polyélectrolyte et de la concentration en sel. Les revues de Netz et Andelman[32] ainsi que Andelman et Joanny[33] discutent les nombreux paramètres intervenant dans l'adsorption de polyélectrolytes.

En général, si la surface et la chaîne sont de charge opposée, il y a adsorption. En revanche, si les chaînes et la surface sont de même charge, elles ont tendance à se repousser. Dans le cas d'une surface non chargée, il y a peu d'attraction du polyélectrolyte pour la surface sauf s'il existe une affinité chimique entre les monomères et la surface. Par exemple, les polyélectrolytes hydrophobes ont tendance à s'adsorber aux interfaces eau-air ou eau-huile.

Les résultats principaux concernant l'adsorption de polyélectrolytes à une surface de charge opposée montrent que l'attraction des chaînes pour la surface est écrantée par la présence de sel[34-38]. De plus, lorsque la charge de la surface augmente, les chaînes forment d'abord un régime dilué puis semi-dilué à deux dimensions[35-37]. Puis, les chaînes commencent à former une grille self-similaire à trois dimensions, avec des queues qui s'étendent dans la solution. Lorsque la surface devient très chargée, il devient trop contraignant entropiquement pour les chaînes d'adsorber beaucoup de monomères et certains sites sont remplacés par des contre-ions de la surface, qui écrantent l'attraction des chaînes pour la surface. Il en résulte que les chaînes détachent davantage de monomères de la surface et que l'épaisseur de la couche augmente[35-37].

A faible force ionique, l'adsorption de polyélectrolytes sur une surface non chargée est faible car les chaînes n'ont pas d'affinité pour la surface et sont en bon solvant dans l'eau. A haute concentration en sel, les chaînes s'effondrent sur elles-mêmes et peuvent s'adsorber.

(iii) Adsorption de polyélectrolytes hydrophobes

Il existe plusieurs types de polyélectrolytes hydrophobes : les polyélectrolytes synthétiques comme les copolymères statistiques ou les di- et les tri- blocs, ainsi que les polyélectrolytes modifiés avec des queues pendantes hydrophobes. Les diblocs et les triblocs sont composés de monomères chargés et de monomères hydrophobes. Ils peuvent former des micelles en solution. Dans le cas des polyélectrolytes modifiés avec des queues pendantes hydrophobes, les queues peuvent s'associer en solution et former un réseau capable de viscosifier la solution. D'une manière générale, les polyélectrolytes hydrophobes peuvent s'adsorber à l'interface eau-air si le nombre d'entités hydrophobes est suffisant et leur taux de charge modéré. En raison de la ressemblance de ces systèmes avec nos complexes polyélectrolytes – tensioactifs, nous allons décrire l'adsorption des copolymères multiblocs et statistiques (théorique et expérimentale). L'adsorption des polyélectrolytes modifiés avec des queues pendantes sera détaillée dans la section I.D.6.

Adsorption de « copolyélectrolytes » statistiques

(iv) Théorie

Comme nous l'avons vu, les polyélectrolytes hydrophobes peuvent former des colliers de perles ainsi que des globules en solution. Ces structures, notamment les globules, sont

favorisées à bas taux de charge ou à force ionique élevée, car les répulsions électrostatiques intra-chaînes sont écrantées et les attractions entre monomères hydrophobes sont importantes. Borisov *et al*.[39] ont montré que l'adsorption de ces globules et colliers de perles à une *surface chargée opposée* est régie par une balance entre l'attraction électrostatique de la chaîne pour la surface, la répulsion électrostatique entre monomères chargés et l'énergie de surface du globule ou des perles. Lorsque la force ionique augmente ou lorsque la charge de la surface est faible, les globules sont peu attirés par la surface et restent sphériques pour minimiser leur énergie de surface. Dans certains cas, ils peuvent aussi se désorber. Si la surface est très chargée, le globule s'aplatit à la surface et forme une galette (Figure I-23).

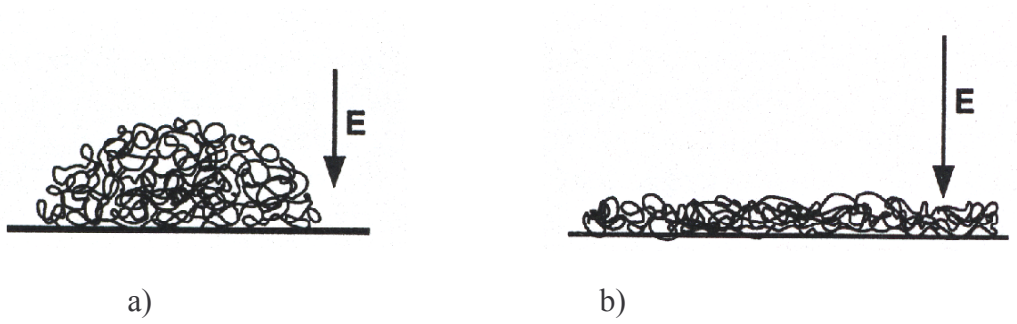


Figure I-23 : a- adsorption d'un globule de polyélectrolyte hydrophobe à une surface de charge opposée. Lorsque la charge de la surface est faible le globule reste sphérique. b –lorsque la charge est élevée le globule s'aplatit pour former une crêpe[39]

Dans le cas des colliers de perles, les perles peuvent également s'aplatir si la surface est très chargée. Lorsque la force ionique augmente, ces perles aplaties peuvent coalescer et même se désorber.

(v) Expériences sur l'adsorption à l'interface eau-air

Les travaux de Theodoly *et al*.[40, 41] ont montré que l'adsorption de copolymères statistiques PSS-PS (Polystyrène sulfonate – polystyrène) à l'interface eau-air présente un maximum avec le taux de charge (ou le pourcentage de groupements styrène). A fort taux de charge (ou bas pourcentage de groupements styrène), les chaînes ne présentent pas d'attraction spécifique pour l'interface et ne s'y adsorbent pas ou peu. A taux de charge intermédiaire, les chaînes deviennent plus hydrophobes et s'adsorbent spontanément mais très lentement à l'interface eau-air. Cette cinétique lente s'explique par l'existence d'une barrière d'origine électrostatique : les chaînes de la solution sont repoussées électrostatiquement par les premières chaînes adsorbées à l'interface et qui portent de nombreuses charges. Lorsque le taux de charge est diminué davantage (< 40%), l'adsorption chute à cause d'une barrière

énergétique d'origine conformationelle : les polyélectrolytes forment des globules chargés entourés d'un nuage de contre-ions, qui sont repoussés par l'interface. Lorsque la force ionique augmente, ces barrières sont abaissées et l'adsorption est favorisée. A haute force ionique, les auteurs observent aussi des agrégats dans les films de savon. Les répulsions électrostatiques entre monomères chargés sont écrantées, ce qui provoque l'effondrement des chaînes sur elles-mêmes. Les chaînes peuvent aussi s'agréger : il s'agit d'une sorte de précipitation de surface.

Théorie sur l'adsorption de copolymères multi-blocs à l'interface eau-air

Dans une série de papiers théoriques, Aghié-Béghin, Douillard et Daoud[42-45] ont décrit l'adsorption de copolymères multi-blocs à des interfaces fluide-fluide afin d'expliquer l'adsorption des protéines[46]. Considérons une chaîne de polymère constituée de N de diblocs, contenant chacun une séquence contenant Z_A monomères A et une séquence contenant Z_B monomères B. Les monomères A et B n'ont pas le même paramètre d'interaction avec les deux solvants α et β; on peut définir les paramètres d'interaction de Flory entre les solvants et les monomères :

$\chi_{A\alpha} = \chi_{B\beta} = \chi_1$ et $\chi_{B\alpha} = \chi_{A\beta} = \chi_2$

avec $\chi = \chi_2 - \chi_1$

Le copolymère est dit asymétrique si $\alpha = Z_A/Z_B \neq 1$, ou si $\chi_{A\alpha} \neq \chi_{B\beta}$ et $\chi_{B\alpha} \neq \chi_{A\beta}$. Le paramètre χ représente le gain énergétique lorsque l'on amène un monomère d'un solvant vers l'autre, et est donc une sorte de paramètre de sélectivité des deux solvants pour les monomères.

Il a été montré[44] que l'adsorption des diblocs symétriques est favorisée par une grande sélectivité ($\chi\uparrow$), ainsi que par des séquences longues ($Z\uparrow$) et en nombre restreint ($N\downarrow$). Selon ces arguments, les diblocs doivent donc mieux s'adsorber que les copolymères statistiques. Si ces copolymères sont asymétriques, ceux-ci peuvent se désorber de l'interface[47].

Dans une autre étude[43], les auteurs ont étudié l'adsorption de copolymères asymétriques à l'interface eau-air, où les monomères A sont hydrophobes, et les monomères B sont hydrophiles. Les monomères B sont en bon solvant dans l'eau, mais les monomères de A ne peuvent pas être gonflés dans l'air. Il en résulte que les monomères A forment des galettes de rayon r_A à la surface de l'eau, et les monomères de B forment des blobs de rayon r_B dans l'eau (Figure I-24).

Lorsque la concentration de molécules augmente en surface, on passe d'un régime dilué de surface à un régime semi-dilué où les chaînes s'enchevêtrent. Puis, si $r_A < r_B$, les blobs B

commencent à se chevaucher dans l'eau, et forment des quasi-brosses, alors que les galettes ne se touchent pas en surface.

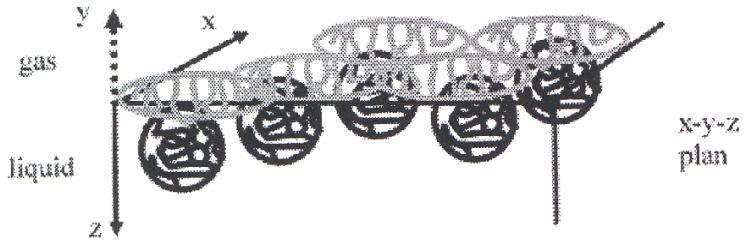


Figure I-24 : Multiblocs asymétriques à l'interface eau-air[44] : les blocs hydrophobes forment des galettes de rayon r_A, et les blocs hydrophiles forment des blobs de rayon r_B. Ici, $r_A > r_B$.

Enfin, à concentration très élevée en polymère, les galettes commencent aussi à se chevaucher et forment un régime de quasi-fondu à la surface de l'eau.

Conclusion partielle :

En bon solvant, les chaînes de polymères ou de polyélectrolytes sont gonflées en solution. Les polyélectrolytes ont une configuration allongée à cause des répulsions entre monomères chargés. L'adsorption de ces chaînes dépend surtout de l'affinité des chaînes pour la surface par rapport à l'énergie thermique. Si l'affinité est faible, les chaînes perdent moins d'entropie en restant en solution. Si l'affinité pour la surface est de l'ordre de kT, les chaînes forment des boucles et des queues pendant dans la solution. En mauvais solvant les chaînes de polymère forment des globules en solution qui peuvent démixer : il y a alors une séparation entre une phase diluée en polymère et une phase concentrée. Ces globules peuvent s'adsorber à une surface et y former une gouttelette, une galette, ou un film continu selon les tensions interfaciales globule-surface, globule-solvant, ou surface-solvant. L'équilibre entre l'état de globule adsorbé et globule en volume dépend du paramètre d'interaction des monomères pour la surface. Les polyélectrolytes modifiés de façon hydrophobe peuvent former des structures complexes en forme de globules ou de colliers de perles en solution. La structure de ces objets, ainsi que leur adsorption aux interfaces dépend de nombreux paramètres comme la concentration en sel, le taux charge du polyélectrolyte et la charge de la surface.

I.A.3. COMPLEXES POLYMERES-TENSIOACTIFS DE CHARGE OPPOSEE

Dans une même solution, des tensioactifs et des polymères de charge opposée interagissent fortement pour former des complexes. Les forces motrices de cette complexation sont les attractions hydrophobes entre les queues des tensioactifs ainsi que le relargage des contre-ions des tensioactifs et du polyélectrolyte (extrêmement favorable entropiquement). Ces complexes, qui sont composés de chaînes de polyélectrolytes « greffées » avec les queues hydrophobes des molécules de tensioactifs, sont très hydrophobes. Il en résulte deux caractéristiques principales de ces systèmes : une tendance à la précipitation et une tendance à s'adsorber aux interfaces eau-air.

Dans une première partie, nous allons décrire la complexation des polyélectrolytes et tensioactifs de charge opposée dans le volume. Etant donnée la grande quantité de travaux concernant ce domaine, nous avons effectué une sélection de travaux théoriques et expérimentaux représentatifs. Le lecteur intéressé pourra se procurer un des ouvrages de revue existant sur les interactions polymères-tensioactifs[48, 49] (chargés opposés, mais aussi le cas des mélanges de polymères neutres et de tensioactifs chargés), qui répertorient de nombreux travaux commencés dès les années 50. Dans une deuxième partie, nous présenterons les travaux, moins nombreux, concernant l'adsorption de ces complexes aux interfaces.

I.A.3.a. Bilan théorique sur l'association polyélectrolyte-tensioactif dans le volume

Concentration d'agrégation critique, CAC

Pour une concentration fixée en polyélectrolyte, les complexes polyélectrolytes/tensioactifs se forment à partir d'une concentration en tensioactif appelée la CAC : Concentration d'Agrégation Critique. Cette appellation a été utilisée pour la première fois par Chu et Thomas[50] en 1986 par analogie avec la CMC. La CAC représente en fait les prémices de l'association polyélectrolytes/tensioactifs à laquelle la fixation des tensioactifs sur les chaînes commence à être coopérative. A partir de la CAC, les molécules de tensioactifs forment des agrégats de type micellaire sur la chaîne.

(i) Approche centrée sur la micellisation

La première approche utilisée pour prédire l'évolution de la CAC avec différents paramètres expérimentaux consiste à considérer la complexation du point de vue du tensioactif, c'est-à-dire comme un processus de micellisation perturbé par la présence du polymère. Konop *et al*.[5] reprennent la même écriture de l'énergie libre de micellisation (Eq I.24) que nous avons présentée en section I.A.1.d, et ajoutent des termes dus à la présence du polyélectrolyte :

$$\Delta G_{CMC} = -\psi N n - kTN \ln \frac{x_{CAC}}{x_W} + kTN\gamma \ln\left(\frac{fx_p + x_S}{x_W}\right) + \Delta G_{cor} \qquad \textit{Eq I.50}$$

avec N le nombre de molécules de tensioactifs par micelle, ψ potentiel d'interaction hydrophobe entre deux groupements CH_2, n le nombre d'atomes de carbone dans la queue des tensioactifs, γ la fraction de contre-ions du polyélectrolyte liés à la micelle, f la fraction de monomères chargés du polyélectrolyte, x_p, x_s et x_w les fractions molaires en polymère, sel et eau respectivement. Les deux premiers termes sont repris de l'énergie de micellisation en l'absence de polyélectrolyte. Ils représentent respectivement le gain énergétique dû à l'attraction hydrophobe entre les queues des tensioactifs et la perte d'entropie des molécules de tensioactifs lors de l'association. Le troisième terme, d'origine entropique, reflète le fait que lors de la complexation, le polyélectrolyte relargue des contre-ions auparavant condensés. Notons que le deuxième terme de l'équation I.43 qui correspondait à l'énergie électrostatique due aux répulsions entre têtes chargées, disparaît dans le cas de la présence de polyélectrolyte. En effet, la présence de monomères de charge opposée au voisinage des têtes des tensioactifs annule quasiment les répulsions entre les têtes ioniques des tensioactifs. L'équation Eq I.50 prédit que la présence de sel est défavorable à l'agrégation, ce qui est vérifié expérimentalement.

(ii) Approche centrée sur la conformation du polymère

L'approche de Diamant et Andelman[51, 52] est celle de « polyméristes », qui considèrent que la conformation des molécules de polyélectrolyte en solution est perturbée par la présence des tensioactifs. En l'absence de tensioactifs, les monomères chargés du polyélectrolyte ont tendance à se repousser. En présence de tensioactifs, il existe une attraction entre deux monomères occupés par les molécules de tensioactifs à cause des queues hydrophobes. Cela peut résulter en un effondrement partiel des chaînes. Les auteurs introduisent donc un paramètre de volume exclu, v, entre les monomères chargés et un paramètre d'attraction w dû aux tensioactifs. Ensuite, avec des arguments simples, les auteurs estiment comment v et w varient avec la concentration en sel x_s et le taux de charge I du polymère. Ils écrivent l'énergie libre du système et en déduisent le scaling de la CAC :

$$CAC = I^0 x_s \qquad \textit{Eq I.51}$$

Les auteurs trouvent donc que la CAC augmente linéairement avec la concentration en sel, en accord avec les travaux de Konop. Plus étonnamment, les auteurs trouvent que la CAC ne dépend pas du taux de charge du polyélectrolyte. Lorsque I augmente, les monomères chargés du polyélectrolyte se repoussent davantage mais cet effet est balancé par l'attraction accrue entre le polyélectrolyte et le tensioactif. Pour valider leur description, les auteurs présentent des résultats expérimentaux qui appuient partiellement leurs résultats.

Effondrement des chaînes de polyélectrolyte :

(iii) Simulations mésoscopiques

Groot[53] a montré par des simulations que les complexes peuvent avoir deux types de structures, selon que l'interaction polyélectrolyte-tensioactif est dominée par l'attraction entre la tête des tensioactifs et les monomères du polyélectrolyte ou l'attraction entre les queues des tensioactifs. Dans le premier cas, les complexes ont la forme d'une brosse à cheveux et dans l'autre cas, les complexes ont la forme d'un collier de perles (Figure I-25). Notons que lorsque la concentration en tensioactifs augmente, il est prévu un effondrement des complexes suivi d'un regonflement des chaînes à plus haute concentration en tensioactif.

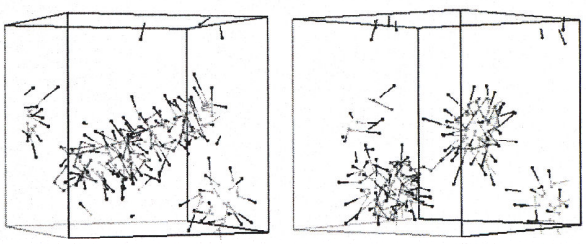


Figure I-25 : Structure en brosse à cheveux et en collier de perles[53]

(iv) Viscosité de la solution

Pour expliquer la chute de viscosité des solutions de polyélectrolyte auxquelles on ajoute des tensioactifs, Plucktaveesak *et al*.[54] ont repris la théorie de Dobrynin *et al*.[20] qui prédit la viscosité de solutions de polyélectrolyte sans tensioactifs et en présence de sel. Cette théorie montre que la viscosité d'une solution de polyélectrolyte augmente lorsque la concentration en sel diminue, et lorsque le taux de charge, la longueur et la concentration du polyélectrolyte augmentent. Pour appliquer cette théorie aux solutions polyélectrolyte – tensioactif, Plutktaveesak *et al*. ont comptabilisé le nombre de contre-ions relargués en solution lors de l'association qui ont un effet comparable au sel, et il a calculé le nombre de segments chargés de polyélectrolyte en solution : ce sont les segments qui ne sont pas complexés avec les

tensioactifs. Il est possible de définir une longueur de chaîne ainsi qu'une charge effective. En injectant ces grandeurs effectives dans l'équation de Dobrynin, les auteurs décrivent des chutes de viscosité de solutions de polyélectrolytes et de tensioactifs en excellent accord avec l'expérience (Figure I-26).

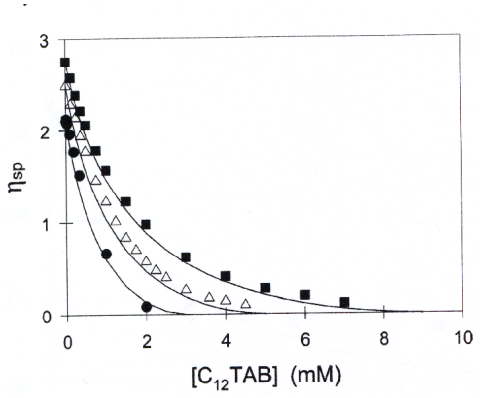


Figure I-26 : chute de la viscosité de solutions de polyélectrolyte (PAA) avec la concentration en tensioactif (C_{12}TAB): les trois séries de mesures effectuées par Plucktavesak et al.[54] sont représentés par des cercles, triangles et carrés correspondant à trois taux de charge différents du polyélectrolyte : 30, 50 et 90% respectivement. Les lignes continues représentent les prédictions théoriques de Plucktaveesak et al[54].

Isothermes de fixation

Le *paramètre de fixation* β est défini comme étant le ratio du nombre de molécules de tensioactifs fixées sur les chaînes de polyélectrolyte par le nombre total de monomères chargés du polyélectrolyte en solution. Expérimentalement il est courant de mesurer par potentiométrie le paramètre de fixation β en fonction de la concentration en tensioactifs libres C_{libre}, en solution. La courbe $\beta(C_{libre})$ obtenue porte le nom d'*isotherme de fixation* et prend la forme présentée en Figure I-27. Pour décrire théoriquement la forme de ces isothermes, Satake et Yang[55] se sont basés sur la théorie de Zimm-Bragg[56] développée pour décrire la transition pelote-hélice des polypeptides. Avec cette approche, on considère le polyélectrolyte comme une rangée de sites auxquels des tensioactifs sont fixés ou non. La fonction de partition de ce système dépend de la constante de fixation K entre une molécule de tensioactif et un monomère du polyélectrolyte et d'un paramètre de coopérativité u, qui tient compte du fait que deux molécules de tensioactif se fixent préférentiellement sur des sites adjacents à cause des interactions hydrophobes entre les queues. On peut ainsi trouver l'expression du paramètre de fixation :

$$\beta=\frac{1}{2}\left\{1-\frac{1-s}{\sqrt{(1-s)^2+\frac{4s}{u}}}\right\} \qquad \textit{Eq I.52}$$

avec $s = KuC_{libres}$.

Cette équation de Satake-Yang est utilisée très couramment pour ajuster les isothermes de fixation expérimentaux, ce qui permet d'en déduire les paramètres ajustables K et u et de les comparer entre plusieurs systèmes physico-chimiques. La pente de l'isotherme à mi-hauteur représente la coopérativité des interactions : une pente élevée signifie que les interactions sont coopératives et que les tensioactifs s'associent en grand nombre au polyélectrolyte. Cependant, cette approche n'introduit pas le type d'interaction mise en jeu : coulombienne, hydrophobe, etc…

Une autre approche consiste à considérer le polyélectrolyte comme un bâtonnet chargé créant un potentiel électrostatique qui attire les tensioactifs[57-59]. En résolvant l'équation de Poisson – Boltzman, il est possible de trouver l'expression de ce potentiel. En introduisant un terme d'interaction attractif entre les queues des tensioactifs ainsi que des termes entropiques dus à l'immobilisation des tensioactifs sur le bâtonnet chargé, Kuhn *et al*.[57, 59] tracent l'isotherme de fixation des tensioactifs sur le polyélectrolyte (Figure I-27-ligne continue). Ces résultats sont comparés avec des résultats expérimentaux[60] (cercles) *sans paramètre ajustable* obtenus avec du C_{12}TAB et de l'ADN.

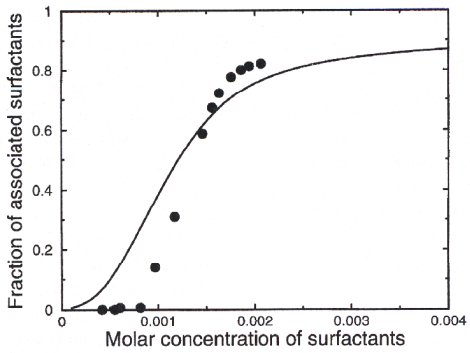


Figure I-27 : Isotherme de fixation de tensioactifs sur de l'ADN. Ligne continue : calcul de Kuhn et al.[59], cercles pleins : résultats expérimentaux[60]

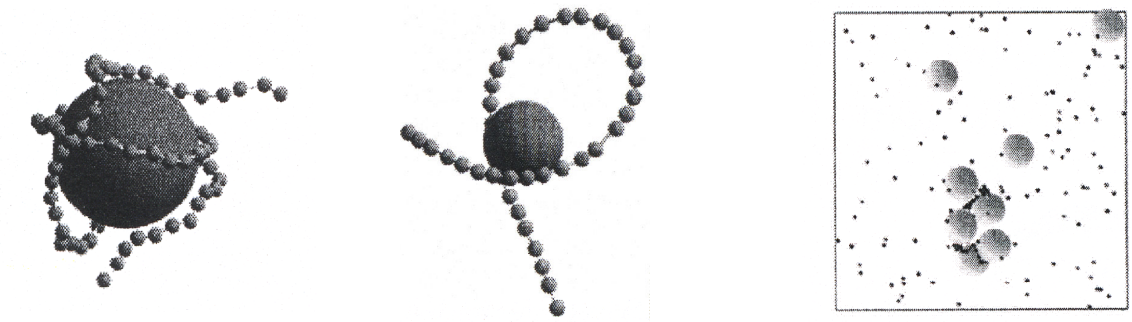
La courbe théorique indique des interactions moins coopératives que celles trouvées expérimentalement, peut-être parce que le modèle ne permet pas aux chaînes de se replier sur les tensioactifs.

Interactions entre un polyélectrolyte et une sphère de charge opposée

De nombreux travaux numériques et analytiques traitent l'interaction polyélectrolytes/micelles de charge opposée comme l'interaction entre un polyélectrolyte et une sphère de charge opposée[61-68]. Notons que ces travaux ont également pour origine la description de la

complexation entre l'ADN et les histones. Voici un résumé des différentes prédictions obtenues :

- Lorsque le nombre de monomères du polyélectrolyte augmente ou que la flexibilité de son squelette augmente, la chaîne peut davantage complexer les micelles et s'enrouler autour d'elles[61-64, 67] (Figure I-28-a). Si le polyélectrolyte est très rigide, il ne touche la micelle qu'en peu de points (Figure I-28-b). De plus, si la chaîne de polyélectrolyte est très longue, elle a plus de chances de complexer plusieurs sphères et de former un collier de perles (Figure I-28-c)[64].



a) b) c)

Figure I-28: . a-chaîne de polyélectrolyte flexible s'enroulant autour d'une micelle[62]. b-chaîne de polyélectrolyte rigide autour d'une micelle[62]. c-chaîne de polyélectrolyte capable d'enrouler plusieurs micelles[64]

-Lorsque la force ionique augmente, il y a une compétition entre un écrantage de l'attraction entre le polyélectrolyte et la micelle et l'augmentation de la flexibilité du polyélectrolyte, qui lui permet de complexer la sphère plus facilement[64-67].

- Lorsque la charge de la sphère augmente, la chaîne de polyélectrolyte a tendance à s'adsorber sur la sphère en de nombreux points de contact. Cependant à haute charge, il devient défavorable entropiquement pour le polymère d'adsorber tous ses monomères sur la sphère[64-67].

-A haute concentration, ces complexes polyélectrolyte - micelle peuvent précipiter ou former des gels. Les chaînes sont gonflées dans l'eau et forment un réseau dont les connections sont assurées par des micelles[68].

Structure des complexes.

Wallin et Linse[69] considèrent le polyélectrolyte et les tensioactifs comme un ensemble de segments chargés et non chargés, repartis de façon aléatoire dans un espace composé de cellules concentriques. L'approche en champ moyen consiste à écrire que toutes les espèces

sont soumises à un potentiel moyen qui est la somme de plusieurs contributions : une répulsion entre objets de type cœur dur, une interaction à courte portée caractérisée par un paramètre d'interaction χ et un potentiel d'interaction coulombienne vérifiant l'équation de Poisson-Boltzman. Les auteurs en déduisent le profil des concentrations en segments de polyélectrolytes et de tensioactifs à partir du cœur de l'agrégat et montrent que les queues et les têtes des tensioactifs (A et B) forment le cœur de l'agrégat (Figure I-29).

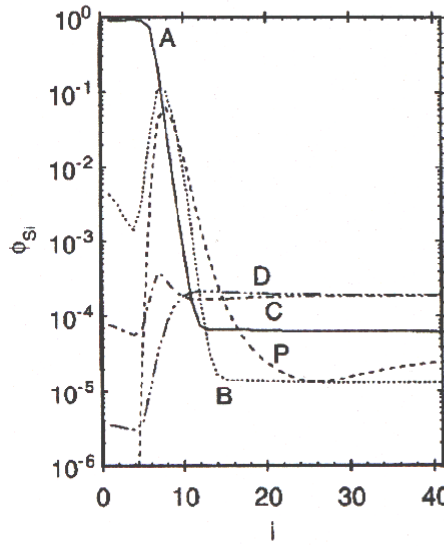


Figure I-29 : répartition des têtes (B) et queues (A) des tensioactifs, des monomères de polymère (P), et des contre-ions de la micelle et du polyélectrolyte (C et D) dans un complexe polyélectrolyte – micelle en fonction de la distance i au cœur de l'agrégat[69]

Les monomères du polyélectrolyte (P) se trouvent au voisinage des têtes des tensioactifs. Ils remplacent les contre-ions des tensioactifs qui sont exclus de l'agrégat avec les contre-ions du polyélectrolyte.

Diagramme de phases

Lorsque l'on mélange un polyélectrolyte et un tensioactif dans l'eau, la formation d'agrégats hydrophobes peut induire une séparation de phase pour former une phase concentrée et une phase diluée en complexes, la phase concentrée pouvant être un solide ou une phase gélifiée. Les diagrammes de phases sont généralement représentés sous la forme d'un triangle, chaque côté représentant respectivement la concentration en polyélectrolyte, tensioactif et eau (En réalité, on sait qu'il est plus correct de représenter ces diagrammes de phase sous une forme pyramidale en tenant compte des concentrations en contre-ions[70]). La plupart des systèmes

tensioactif - polyélectrolyte de charge opposée sont caractérisés par une zone de séparation de phase ayant la forme d'une larme et située dans la zone diluée riche en eau (Figure I-30-a). En utilisant le modèle de Flory – Huggins, Thalberg *et al.*[71] ont retrouvé qualitativement cette forme de larme (Figure I-30-b). Pour écrire l'énergie libre de Helmoltz du système, les auteurs introduisent les trois fractions molaires du solvant, tensioactif, et polymère, ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 respectivement, L_2 et L_3 les degrés de polymérisation des composants 2 et 3, et des paramètres d'interaction w_{12}, w_{23}, w_{13} entre les différents composants de la solution :

$$RTM_0\left\{\phi_1 \ln\phi_1 + \left(\frac{\phi_2}{L_2}\right)\ln\phi_2 + \left(\frac{\phi_3}{L_3}\right)\ln\phi_3\right\} + M_0\left\{w_{12}\phi_1\phi_2 + w_{23}\phi_2\phi_3 + w_{13}\phi_1\phi_3\right\} \qquad \textit{Eq I.53}$$

Le diagramme de phases est ensuite calculé pour un ensemble donné des 5 paramètres (L_2, L_3, w_{12}, w_{23} et w_{13}), en minimisant l'énergie libre par rapport aux fractions des 3 composants dans le mélange.

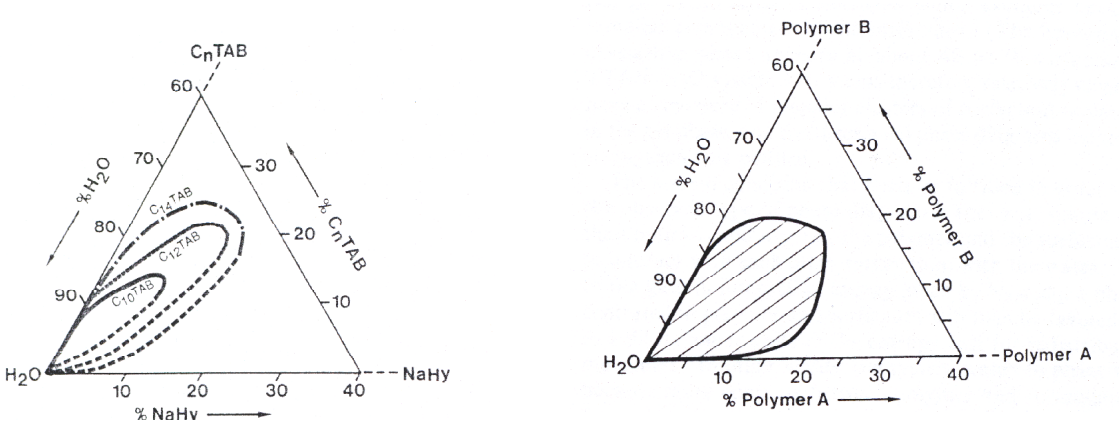


Figure I-30 : Diagramme de phase polyélectrolyte – tensioactif de charge opposée : a-expérimental pour un système de Hyaluronate de sodium et de C_nTAB, b- théorique[71]

I.A.3.b. Bilan des résultats expérimentaux en volume

Collier de perles

L'image la plus utilisée pour décrire les complexes polyélectrolytes/tensioactifs formés est celle d'un collier de perles (Figure I-31), où les chaînes de polyélectrolyte s'effondrent partiellement pour laisser les queues des tensioactifs en contact, à l'abri de l'eau.

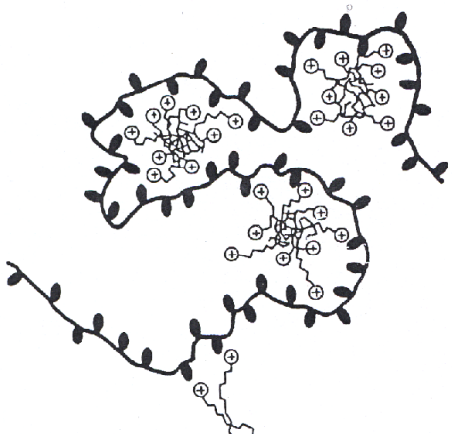


Figure I-31 : Représentation d'un complexe polyélectrolyte – tensioactif en collier de perle dessinée par Abuin et Scaiano en 1984[72]

Ce type de structure, différente du cas des polyélectrolytes hydrophobes statistiques, avait déjà été validée expérimentalement dans le cas des complexes polymères non chargés – tensioactifs chargés, par des expériences de diffusion de neutrons[73]. Dans cette structure, les molécules de tensioactifs forment N agrégats de type micellaire sur la chaîne de polyélectrolyte, chacun de ces agrégats comprenant N_{ag} molécules de tensioactifs. N_{ag} est le nombre d'agrégation qui est en général plus faible que pour les solutions de tensioactifs seuls.

La technique de fluorescence[50,72,74-77] du pyrène et les techniques potentiométriques[78-80] permettent de déterminer la CAC d'un système, le nombre de tensioactifs fixés sur les polymères, le nombre d'agrégats N de type micellaire et le nombre d'agrégation N_{ag}. En particulier, comme nous l'avons mentionné plus haut, il existe une technique potentiométrique utilisant des électrodes spécifiques aux tensioactifs qui permet de déterminer le pourcentage de sites du polyélectrolyte occupé par les tensioactifs. Cette technique permet de tracer des isothermes de fixation d'un système. La rhéologie permet de mesurer la viscosité des solutions et donc de caractériser l'effondrement des chaînes de polyélectrolyte en solution.

Paramètres influençant la complexation polyélectrolyte - tensioactif

A l'aide des techniques citées ci-dessus, plusieurs tendances ont été dressées :

- A concentration fixée en polyélectrolyte, lorsque la concentration en tensioactif augmente, les chaînes s'effondrent sur les micelles de tensioactif (prévu par Groot[53], et décrit par Plucktaveesak[54]). Il en résulte une chute de viscosité[72, 81]. Les complexes, qui deviennent hydrophobes, peuvent précipiter. Des mesures électrophorétiques ont montré que lorsqu'il y a

un excès de tensioactif en solution, les complexes peuvent alors voir leur charge s'inverser[60,82,83]. Les complexes se gonflent à nouveau, ce qui était prévu par Groot.

- Comme il a été prédit par de nombreux travaux théoriques, la présence de sel défavorise l'association, ce qui résulte en des CAC plus élevées et une zone de précipitation moins étendue dans le diagramme de phase[78, 84]. Cependant, la présence d'un sel divalent peut avoir l'effet contraire[79]. En effet, le polyélectrolyte peut perdre sa rigidité et complexer plus facilement les tensioactifs.

- Lorsque l'hydrophobie du tensioactif augmente, la zone de précipitation est plus étendue, la CAC diminue et les agrégats de type micellaire sont plus gros[71, 75, 80].

- Lorsque l'on augmente la concentration en polyélectrolyte, la CAC augmente. La raison invoquée par Hansson et Almgren[77] est que l'agrégation devient coopérative lorsque la concentration en tensioactif près du polyélectrolyte excède une certaine valeur critique. Plus le nombre de chaînes de polyélectrolyte augmente en solution, plus les tensioactifs sont distribués sur un grand nombre de chaînes et plus la concentration critique correspond à une grande CAC.

- Lorsque le taux de charge du polyélectrolyte est faible, la précipitation est défavorisée[85].

- Lorsque la masse moléculaire du polymère diminue, les agrégats formés sont plus petits, ce qui peut empêcher la séparation de phase[71, 86].

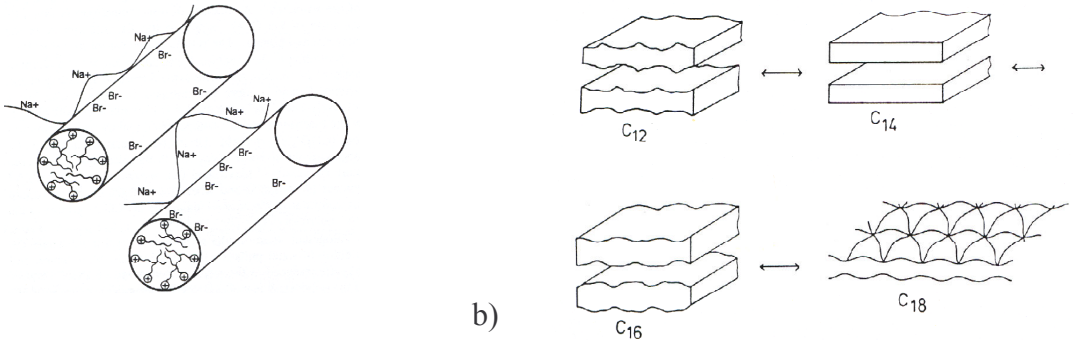
Diagramme de phases

Comme nous l'avons vu, les complexes polyélectrolytes/tensioactifs peuvent précipiter et former une phase concentrée en équilibre avec une phase diluée en complexes. Les techniques de rayonnement (statique ou dynamique) comme la diffusion de rayons X[87], neutrons[73], lumière[86] permettent aux expérimentateurs de connaître la forme, la taille et la structure des complexes formés dans les différentes phases du diagramme de phases.

Ilekti *et al*.[87] ont mis en évidence par diffusion de rayons X que les phases concentrées du diagramme de phase sont très souvent organisées : phases hexagonales, phases cubiques, dans lesquelles les chaînes de polyélectrolytes pontent les objets micellaires (Figure I-32-a). Des mesures de rhéologie ont confirmé que ces phases concentrées en complexes peuvent avoir la

structure d'un gel composé de chaînes de polyélectrolyte, connectées entre elles par des micelles de tensioactif[88-91].

Enfin, Antonietti [92] a analysé par diffraction de rayons X les précipités séchés provenant de solutions très concentrées en polymère et a mis en évidence des structures organisées lamellaires pouvant comporter des défauts (Figure I-32-b).



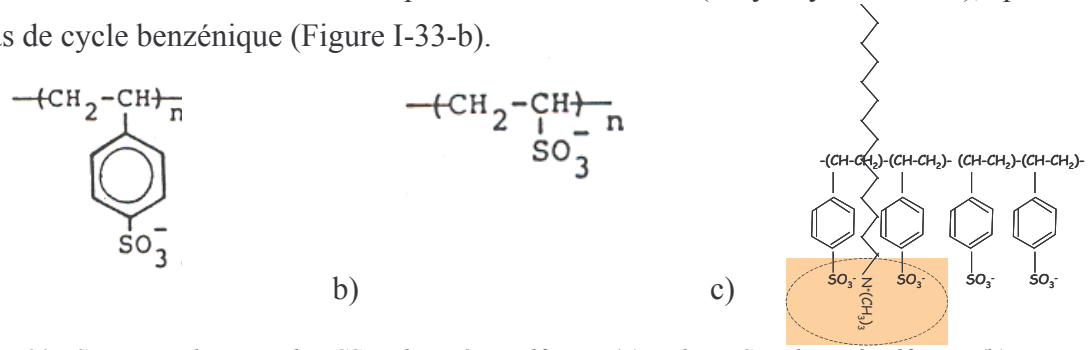
a) b)

Figure I-32 : a-Organisation d'une phase concentrée : micelles cylindriques de tensioactif, pontées par des chaînes de polyélectrolyte[87]. b- organisation des précipités : structure des lamelles ou lamelles déformées pour des précipités de PSS (polystyrène sulfonate) et de C_nTAB.[92]

Cas particulier du PSS

Le polyélectrolyte que nous avons utilisé est le polystyrène sulfonate, PSS, qui a un squelette intrinsèquement hydrophobe à cause de ses groupements benzène (Figure I-33-a). Plusieurs études ont mis en évidence le caractère particulier du PSS.

-Gao *et al.*[93] ont mené une étude très intéressante de RMN pour comparer la structure des complexes C_nTAB / PSS et des complexes C_nTAB / PVS (Polyvinyl sulfonate), qui ne contient pas de cycle benzénique (Figure I-33-b).



a) b) c)

Figure I-33 : Structure chimique du PSS, polystyrène sulfonate (a) et du PVS, polyvinyl sulfonate (b). Interaction entre le PSS et le C_nTAB.

Leur étude montre que le cycle benzénique du PSS interagit avec les deux premiers atomes de carbone de la chaîne de C_nTAB (Figure I-33-c). Pour les deux polyélectrolytes, la tête cationique du C_nTAB est proche des SO_3^-.

-Le diagramme de phase du PSS/C_{12}TAB a été tracé, et montre que la zone de précipitation n'a pas tout à fait une forme de larme[48] (Figure I-34).

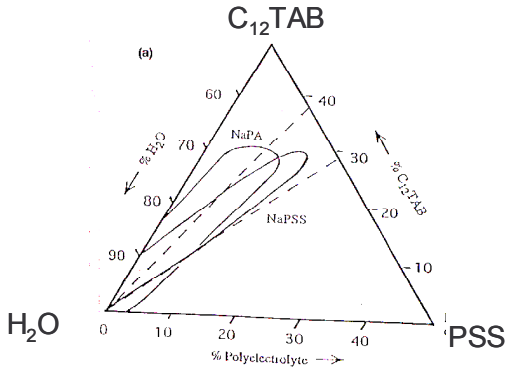


Figure I-34 : Diagramme de phase ternaire du PSS et du PAA avec le C_{12}TAB dans l'eau. Les lignes pointillées représentent les mélanges équimolaires en tensioactif et monomères de polyélectrolyte[48].

-Hayakawa *et al.*[78, 79] ont montré par potentiométrie que la CAC des systèmes PSS/C_{12}TAB est beaucoup plus faible que la CAC de polyélectrolytes moins hydrophobes. En effet, l'attraction supplémentaire entre le benzène du PSS et les queues des tensioactifs favorise l'association. Hansson et Almgren [75, 77] ont montré avec la même technique que la présence de sel défavorise moins l'association lorsqu'il s'agit du PSS que pour d'autres polyélectrolytes moins hydrophobes à cause des interactions entre les cycles benzéniques du PSS et les tensioactifs.

I.A.3.c. Interactions polyélectrolyte-tensioactif en surface

L'interaction entre les polyélectrolytes et les tensioactifs de charge opposée est à l'origine de la formation de complexes hydrophobes qui peuvent s'adsorber à l'interface eau-air. La formation de ces complexes hydrophobes en surface a été d'abord mise en évidence par la tensiométrie[94]. En effet, les isothermes de tension de surface mélanges tensioactifs/ polyélectrolyte de charge opposée, sont caractérisés par une forte diminution de la tension de surface par rapport au tensioactif pur, et ce dès les faibles concentrations en tensioactif (Figure I-35). Cet effet est connu sous le nom de « baisse synergique de la tension de surface ». On parle d'effet synergique, car les tensions de surface des solutions pures de polyélectrolyte ou de tensioactif aux mêmes concentrations sont bien plus élevées. C'est le mélange de ces deux molécules qui provoque cette forte baisse de la tension de surface, à cause de la formation de complexes hydrophobes.

Puis la Figure I-35 montre qu'après 10^{-4} M de tensioactif, la tension reste ensuite sur un premier plateau de la tension de surface.

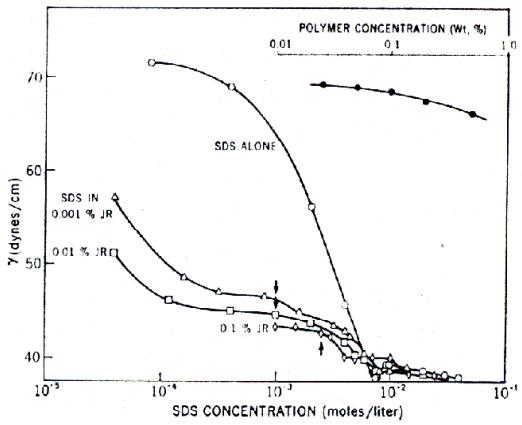


Figure I-35 : isotherme de tension de surface du SDS seul, et en présence d'un polyélectrolyte de charge opposée (un guar cationique, le JR400) à deux concentrations différentes[94].

Cette rupture de pente dans l'isotherme est souvent assimilée à la formation des premiers complexes polyélectrolyte - tensioactif dans le volume et donc à la CAC, par analogie avec la CMC pour les tensioactifs purs (nous verrons dans notre étude que cette description peut être incomplète). Près de la CMC, les isothermes des tensioactifs avec et sans polymère se rejoignent.

La tensiométrie est souvent couplée à des techniques optiques comme l'ellipsométrie[95, 96] ou la réflectivité de rayons X[97], de neutrons[98,99], qui donnent des informations sur l'épaisseur des couches et la quantité adsorbée. Par exemple, Stubenrauch *et al*.[97] ont comparé par réflectivité de rayons X l'adsorption de tensioactifs avec des polyélectrolytes de différentes longueurs de persistance. Les auteurs ont montré qu'en présence de polymères rigides comme le Xanthan ou l'ADN, les couches adsorbées sont plus denses, plus épaisses et plus rugueuses qu'en présence de polyélectrolytes semi-flexibles comme l'AM-PAMPS (copolymère statistique anionique acrylamide – acrylamidomethylpropane sulfonate) ou le PSS.

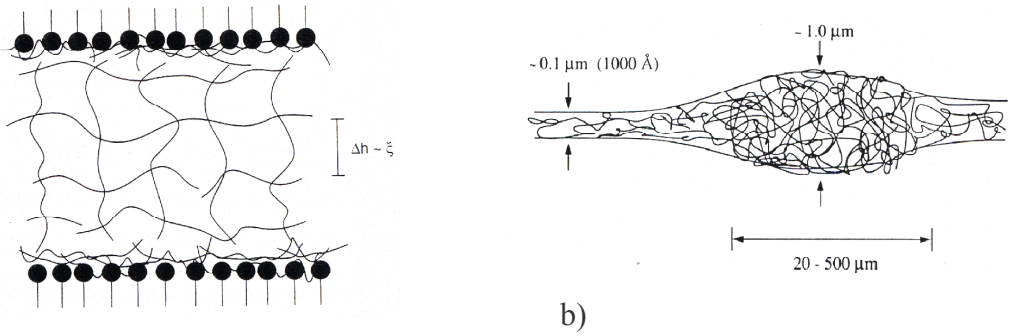
Enfin, en utilisant un microscope à angle de Brewster, Jain *et al*.[100] ont montré que les couches de AM-PAMPS et de C_{16}TAB adsorbées à l'interface eau-air, peuvent être très hétérogènes et contenir des domaines capables de coalescer sous l'effet de compressions.

Complexes tensioactif - polyélectrolyte en milieu confiné

(i) Dans un film de savon

Bergeron *et al*. [101] ont mesuré des isothermes de pression de disjonction de solutions semi-diluées d'AM-PAMPS avec du C_{12}TAB. Ils ont trouvé des pressions de disjonction oscillant

avec l'épaisseur h du film de savon. Von Klitzing *et al.*[102] ont montré que ces oscillations disparaissent quand la concentration en polyélectrolyte diminue. La période de ces oscillations correspond à la maille du réseau temporaire de la solution semi-diluée de polyélectrolyte contenue entre les deux interfaces (Figure I-36-a).



a) b)

Figure I-36 : a- Schéma d'un film de savon formé à partir d'une solution semi-diluée de PSS ou de PAMPS et de C_{12}TAB. b- film de savon de PAMPS + C_{12}TAB près du plateau de tension de surface : le film est composé d'agrégats micrométriques.

Bergeron *et al.*[101] ont aussi montré que près du début du plateau de la tension de surface, les complexes AM-PAMPS/C_{12}TAB peuvent former des films de savon hautement déformés et d'épaisseur très hétérogène, contenant des agrégats hydrophobes, piégés dans une matrice gélifiée, avec des temps de drainage dépassant l'heure[101] (Figure I-36-b). De nombreux résultats concernant le comportement des complexes polyélectrolyte-tensioactifs aux interfaces et en situation de confinement sont présentés dans les revues de Langevin [103, 104].

(ii) Entre deux surfaces solides

Claesson *et al.*[105-108] ont effectué une série de travaux sur le confinement de mélanges polyélectrolytes-tensioactifs de charge opposée entre deux surfaces solides. En particulier, ils ont effectué des mesures de force entre deux surfaces de mica, plongées dans une solution de polyélectrolyte cationique (PCMA) et d'un tensioactif anionique (SDS)[106, 107]. Il existe une force répulsive d'origine électrostatique et stérique entre les deux interfaces lorsque l'on essaye de les rapprocher. Après le contact, lorsque les deux interfaces sont écartées à nouveau, les auteurs observent une adhésion entre les deux interfaces, qu'ils interprètent comme étant due au pontage des deux interfaces par les complexes polyélectrolyte - tensioactif.

Conclusion partielle :

Les forces motrices de la complexation polyélectrolyte – tensioactif de charge opposée sont le relargage des contre-ions et les attractions entre les queues hydrophobes des tensioactifs. A partir de la Concentration d'Agrégation Critique, CAC, les tensioactifs se fixent sur les chaînes de polyélectrolyte qui s'effondrent. Il peut se former des structures en colliers de perles, où les chaînes de polyélectrolyte s'enroulent autour d'une ou plusieurs micelles. Ces complexes peuvent devenir très hydrophobes et s'associer entre eux pour former des précipités plus ou moins organisés. Les complexes peuvent s'adsorber à l'interface eau-air et diminuer considérablement la tension de surface. Leur comportement en volume et en surface dépend de nombreux paramètres comme la masse moléculaire, la flexibilité, le taux de charge et la concentration du polyélectrolyte, ainsi que de l'hydrophobie et de la concentration du tensioactif et de la force ionique de la solution. Bien que la complexation de ces objets dans le volume a été décrite théoriquement, et que l'on connaît plutôt bien la structure de ces complexes en phase diluée comme en phase précipitée, la structure de ces complexes aux interfaces est encore mal connue. On sait que ces complexes sont capables de s'adsorber à l'interface eau-air en des couches très épaisses et hétérogènes, capables de diminuer fortement la tension de surface, et de ralentir le drainage des films de savon.

I.B. SYSTEME PHYSICO-CHIMIQUE

I.B.1. TENSIOACTIFS

Les tensioactifs utilisés sont une série de tensioactifs cationiques, les C_nTAB, des alkyltriméthylammonium bromide dont la formule est $C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_3$, Br^-. Ces molécules comportent donc une tête hydrophile cationique et une queue hydrophobe contenant n carbones, ainsi qu'un contre-ion Br^- dissocié dans l'eau. Le nombre n d'atomes de carbone de la queue hydrophobe varie entre 8 et 16. Au delà, les tensioactifs deviennent insolubles dans l'eau à température ambiante.
Les C_8TAB, $C_{10}TAB$, $C_{12}TAB$, $C_{14}TAB$ et $C_{16}TAB$ proviennent de chez Aldrich (pureté >99%) et ont été recristallisés au moins une fois dans un mélange acétone/éthanol, ou acétone/acétate d'éthyle. Le C_9TAB provient de chez Eastman Kodak Company, Rochester, NY, USA et a été utilisé tel quel.

I.B.2. POLYELECTROLYTE

I.B.2.a. Description

Le polyélectrolyte est un polyélectrolyte anionique, le polystyrène sulfonate (PSS) dont la formule est représentée ci-dessous (Figure I-37). Ce polyélectrolyte est composé d'un enchaînement d'entités répétitives anioniques accompagné d'un nuage de contre-ions sodium Na^+ plus ou moins condensés sur la chaîne.

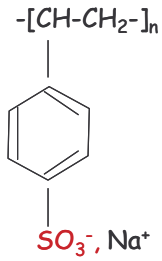


Figure I-37 : Entité répétitive du PSS

Nous avons travaillé avec plusieurs masses moléculaires : Mw = 208, 1290, 4400, 6530, 43300, 77400 et 155000 g/mol. Ces PSS ont été achetés chez Fluka et nous les appellerons désormais PSS 208, PSS 1290, PSS 4400, PSS 6600, PSS 43K, PSS 78K et PSS 155K respectivement.

I.B.2.b. Purification

Afin d'ôter toute trace de sel résiduel ($MgSO_4$) provenant de leur synthèse, ces polymères sont dialysés à travers des sacs de dialyse Spectra/Por de Spectrum Laboratories Inc., avec un seuil de coupure (Molecular weight cut-off- MWCO) de 500 Daltons (ref 131018) pour le PSS 1290, 1000 Daltons (ref 131054) pour les PSS 4400 et PSS 6600, et un cut off de 14000 Daltons (ref 132678) pour les PSS 43K et PSS 78K. Pour cela, chaque polymère est dissout dans de l'eau pure à une concentration d'environ 20 g/L. La solution obtenue est versée dans un sac de dialyse, fermé par deux pinces (Spectra/por closure, Spectrum, Inc.) à ses deux extrémités. Ce sac est ensuite placé dans une éprouvette de 2L en polypropylène remplie d'eau pure, recouverte d'un parafilm, et placée sous agitation magnétique. Le seuil de coupure du sac est choisi de telle façon à ce que le polymère ne puisse pas passer à l'extérieur du sac. En revanche, sous l'action de la pression osmotique créée par le gradient de concentration en sel entre la solution contenue dans le sac de dialyse et la solution extérieure, les ions du sel résiduel peuvent passer à travers la membrane vers l'eau pure. En échange, l'eau pure pénètre dans le sac de dialyse qui se tend. L'élimination du sel décélère au fur et à mesure que le gradient de concentration entre le sac et l'eau extérieure diminue. On change donc l'eau 2 à 5 fois par jour pendant 2 à 3 semaines pour éliminer un maximum de sel[109].

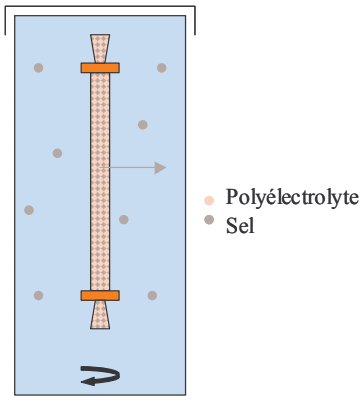


Figure I-38 : Principe de la dialyse

Une fois la dialyse achevée, le PSS est lyophilisé : sous un très bon vide et dans des conditions de basse température, l'eau est sublimée à l'aide d'un lyophilisateur. Cette technique permet

d'éviter la dégradation du polymère, par rapport à une opération où le polymère serait chauffé. Après 24 heures, on récupère du PSS sec et pur. Le rendement d'une opération de (dialyse + lyophillisation) est d'environ 60%.
Le PSS 208, de masse trop faible et passant à travers les pores, a été utilisé tel quel.

I.B.3. Caractérisation des PSS

I.B.3.a. Pourquoi caractériser nos échantillons ?

Les PSS utilisés sont vendus en tant que standards de GPC (Gel Permeation Chromatography), donc d'indices de polydispersité faibles (< 1,2) En revanche, Fluka ne donne dans ses fiches techniques aucune information concernant le taux de sulfonation des PSS, la formule des bouts de chaînes, ainsi que le pourcentage et le type de sel présents dans les échantillons. Or ces trois paramètres ont une grande influence sur l'hydrophobie et la structure du PSS en solution et aussi sur ses propriétés d'adsorption. Il est donc très important de caractériser nos échantillons rigoureusement.
Il existe au moins deux modes de synthèse du PSS qui mènent à des taux de sulfonation, polydispersités et taux de sel différents. Par exemple, il est possible de synthétiser du polystyrène à partir de la polymérisation anionique ou radicalaire contrôlée (RAFT) du styrène, ce qui permet d'obtenir un faible indice de polydispersité, et de le postsulfoner par réaction de sulfate d'acide avec le polystyrène. Dans ce cas, le taux de sulfonation n'est jamais de 100%, car au fur et à mesure de la sulfonation, les groupements sulfonate déjà greffés encombrent la chaîne et empêchent de nouvelles molécules d'interagir. Le PSS obtenu est un copolymère statistique de groupements styrène et styrène sulfonate. L'autre méthode, moins classique, consiste à polymériser un monomère de styrene sulfonate par polymérisation radicalaire. Dans ce cas, le taux de charge est de 100% mais l'indice de polydispersité est plus élevé. Ainsi, dans le catalogue Fluka, le produit est uniquement présenté comme un « Poly(styrene sulfonic acid) sodium salt », ce qui laisse penser que le produit est entièrement sulfoné. Cependant, le faible indice de polydispersité garanti fait plutôt penser à une synthèse par post-sulfonation.

I.B.3.b. RMN ^{1}H et ^{13}C

La RMN, Résonance Magnétique Nucléaire, du proton (^{1}H) ou du carbone (^{13}C) est une technique sensible à l'environnement électronique des protons ou des carbones au sein d'une molécule. Cette technique est couramment utilisée par les chimistes organiciens pour connaître la structure moléculaire des produits qu'ils ont synthétisés.

Appareils utilisés et préparation des échantillons

La RMN du proton a été effectuée à l'aide d'un spectromètre Bruker AM-200 par D. Baigl au Collège de France et à l'aide d'un spectromètre Bruker DRX-400 (400 MHz) par M.F. Llauro, au service de RMN des Polymèristes Lyonnais à Vernaison (69). Les spectres de RMN du carbone ont été effectués par M. F. Llauro à l'aide d'un Bruker DRX-400.

Les échantillons sont préparés par dissolution de 1wt% (resp. 15wt%) de PSS lyophilisé dans de l'eau deutérée (-D_2O) pour la RMN du proton (resp. carbone). Les déplacements chimiques (δ en ppm) sont donnés par rapport à une molécule de référence Tspd4 (trimethylsilyl-3-propionic acid,2,2,3,3, sodium salt), $\delta_0 = 0$ pour ^{1}H et $\delta_0 = -2,35$ pour ^{13}C.

Spectre d'un PSS 43K avec le Bruker 200MHz (figure a)

La Figure I-39 (a) présente le spectre ^{1}H RMN du PSS 43K (l'intensité du signal en fonction du déplacement chimique δ en ppm). Afin de faciliter l'analyse, on rappelle la formule du monomère du PSS sur la Figure I-40 , où sont attribuées des lettres a, b, c, d, α, et β, aux différents carbones et protons du monomère du PSS. L'attribution des pics est basée sur les résultats de Baigl et al[1]. pour un PSS sulfoné à 91%.

Le spectre comporte deux pics entre $\delta = 0,7$ ppm et $\delta = 2$ ppm, correspondant aux protons aliphatiques α et β du squelette carboné du PSS, deux pics entre 6 et 8,5 ppm attribués aux protons aromatiques b et c, un pic étroit, nommé « s » à 3,4 ppm attribué aux protons de l'eau, et un pic appelé « i » dû à des traces d'acétone résiduelle.

En RMN, plus les protons sont proches de groupements attracteurs d'électrons, plus le déplacement chimique δ est important. Ceci explique que les protons b et c, proches du groupement benzène-sulfonate, attracteur d'électrons se trouvent à un déplacement chimique élevé. Pour la même raison, le pic apparaissant au plus faible δ (0,7 ppm) est attribué au proton β, le plus loin du cycle et le pic à 2 ppm est donc attribué au proton α. De même, le pic à $\delta = 6$ ppm est attribué au proton b et celui apparaissant à $\delta = 8,5$ ppm est attribué au proton c.

Ajoutons que Baigl *et al*. ont montré que lorsque le PSS est sulfoné à moins de 90%, 3 pics apparaissent entre 6 et 8,5 ppm : en effet, les protons « *c* » n'ont pas le même déplacement chimique suivant qu'ils sont près d'un groupement sulfonate ou qu'ils sont sur un cycle benzénique nu. L'absence d'un troisième pic permet d'affirmer que nos PSS sont chargés à plus de 90%.

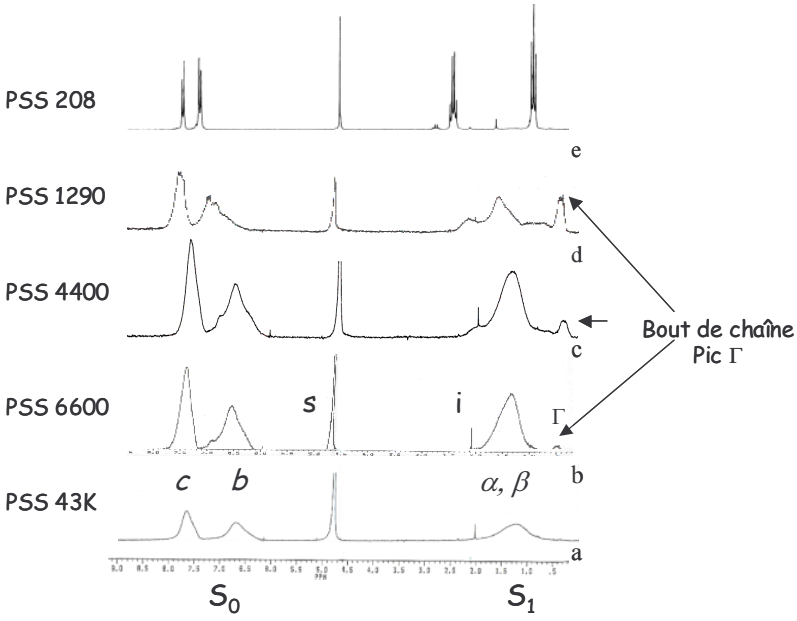


Figure I-39 : Spectres RMN ^{1}-H des PSS 208, 1290, 4400, 6600, 43K

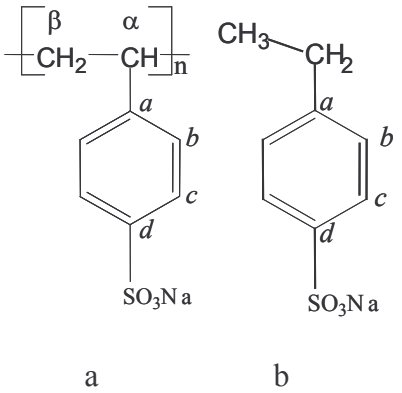


Figure I-40 : Structures a) de l'entité répétitive du PSS et b) du PSS 208

Spectres des PSS 208, 1290, 4400, 6600, 43K avec le Bruker 200MHz

Sur la Figure I-39, les spectres a, b, c, d et e sont les spectres des PSS 43K, 6600, 4400, 1290, et 208 respectivement. En premier lieu, on constate que tous les spectres ont globalement la même allure en fonction de la masse moléculaire, c'est-à-dire deux pics à fort δ et un pic à faible δ.

Lorsque la masse moléculaire diminue de 43K à 1290, il apparaît un pic supplémentaire, « pic Γ » à δ < 1ppm. La hauteur de ce pic, reliée au nombre de protons, augmente lorsque M_w diminue, ce qui permet de l'attribuer aux protons contenus dans les bouts de chaîne. En effet, plus la masse moléculaire diminue, plus le nombre de bouts de chaîne en solution augmente pour une concentration donnée. Ainsi, on vérifie qualitativement que le ratio des hauteurs du pic Γ des PSS 1290 et 4400 est égal à 3.7, environ égal au rapport des masses moléculaires 4400/1290.

Le cas du PSS 208 est différent des autres PSS, puisqu'il présente des pics étroits, des doublets, triplets, voire des quadruplets, caractéristiques de molécules simples. En effet, le spectre montre du plus bas δ au plus haut δ : un triplet correspondant aux protons du CH_3, le plus éloigné du SO_3^-, un quadruplet pour les deux protons du CH_2, couplés entre eux, et les deux doublets à δ = 7 et 8 ppm, correspondants aux protons b et c couplés entre eux, ce qui est caractéristique des cycles benzéniques substitués en para. Ce spectre nous permet de conclure que le PSS 208 porte mal son nom. En effet, le PSS 208 n'est ni un ***Poly***-styrène sulfonate (puisque ce n'est pas un polymère) ni un ***styrène***-sulfonate (qui contiendrait une double liaison). Son vrai nom devrait être l'« éthylbenzène sulfonate » (formule indiquée sur la Figure I-40-b), dont la masse moléculaire est bien 208 g/mol.

Spectre du PSS 1290 avec le Bruker 400 MHz

Afin de déterminer la formule du bout de chaîne, nous avons effectué à l'aide d'un spectromètre plus sensible, un nouveau spectre pour le PSS 1290, le PSS pour lequel le pic Γ est le plus haut (Figure I-41). Ce nouvel équipement permet de différencier 1 pic à valeur comprise entre entre 0,54 et 0,76 ppm et plusieurs pics entre 0,76 et 1,4 ppm. Nous mesurons également les aires des pics de ce spectre.

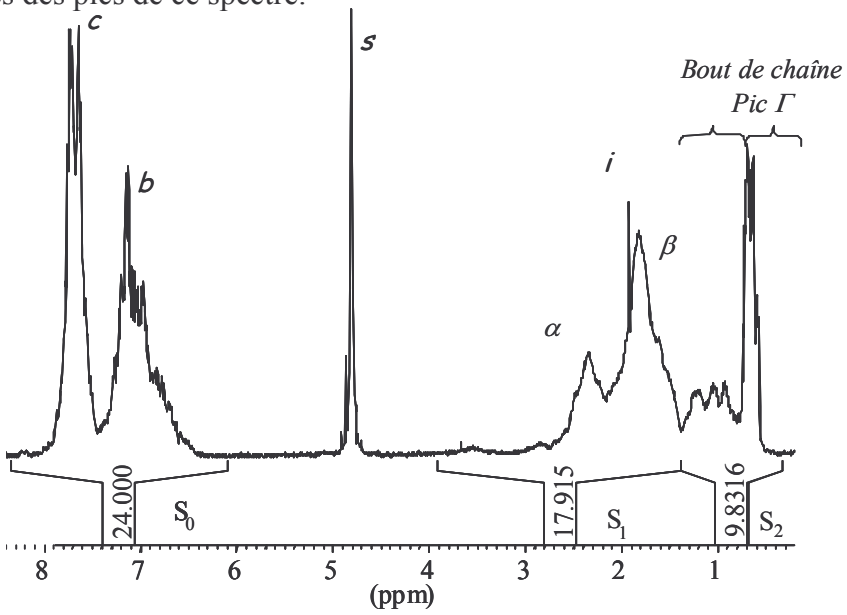


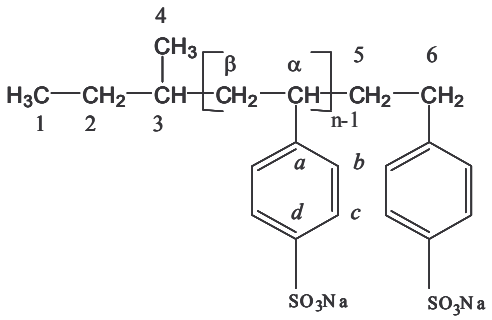
Figure I-41 : Spectre RMN ^1H du PSS 1290 avec la Bruker 400 MHz

Appelons S_0 l'aire de la bande correspondant aux protons b et c, S_1 l'aire de la bande attribuée aux protons α et β, et S_2 l'aire totale des pics entre 0,5 et 1,5 ppm. En premier lieu on peut vérifier que le rapport de S_0/S_1 est égal à (4/3) (et ceci quelque soit la masse moléculaire par ailleurs) ce qui est attendu, puisque les protons b et c sont au nombre de quatre et les protons α et β ne sont que trois.

Si on divise S_0 et S_1 par le nombre de monomères par chaîne (6), on trouve très exactement 4 protons c et b et 3 protons α et β. Ainsi, l'aire S_2 étant égale à 9,43, on en déduit que les bouts de chaînes contiennent entre 9 et 10 protons. De plus les déplacements chimiques suggèrent deux groupements -CH_3 (δ = 0,76-0,54 ppm), et un groupement -CH-CH_2 (δ = 0,76-1,37 ppm).

RMN ^{13}C du PSS 1290

Le spectre de RMN ^{13}C du PSS 1290 (non montré) permet d'identifier 12 pics dont l'attribution est indiquée sur la Figure I-42.



N°	δ (ppm)
1	10.97
2	29.62
3	31.73
4	19.17
5	37.85
6	33.22
α	41.00
β	43.20
a	149.18
b	128.83
c	126.07
d	140.81

Figure I-42 : Structure du monomère du PSS incluant la formule des bouts de chaîne

On retrouve les six pics correspondant aux carbones β, α, a, b, c, d du squelette hydrocarboné, et six pics, attribués aux carbones des bouts de chaîne. D'un côté la chaîne serait donc terminée par un groupement butyl CH_3-CH_2-CH(CH_3)- et de l'autre côté, le dernier monomère est terminé d'un proton supplémentaire. Les carbones 5 et 6 du dernier monomère apparaissent séparément des carbones a et b, car leur environnement chimique est différent (ils ne sont pas entourés de deux unités répétitives mais d'une seule). On retrouve donc que le bout de chaîne contient 10 atomes de carbone.

En conclusion, la RMN suggère que le bout de chaîne contient quatre atomes de carbone et une dizaine de protons. L'analyse confirme que le PSS 208 est en fait de l'éthylbenzène sulfonate.

I.B.3.c. MALDI-TOF-MS

Principe

La technique MALDI-TOF (Matrix-Assisted Laser Desorption-Ionization Time Of Flight Mass Spectroscopy), a été introduite en 1988 et est notamment utilisée pour déterminer la masse moléculaire de polymères ou d'oligomères. Les molécules à analyser sont mélangées à une quantité importante de matrice qui absorbe à la longueur d'onde du laser utilisé, ce qui a pour effet d'évaporer la matrice, entraînant avec elle l'échantillon en phase gazeuse. Les molécules ionisées de la matrice transfèrent un proton aux molécules de l'échantillon dans la phase ainsi obtenue. Une fois que les ions sont formés, ils sont accélérés jusqu'à 20 keV grâce à une haute tension appliquée sur une grille et envoyés dans un tube de vol où ils volent jusqu'au détecteur. Le tube de vol est maintenu sous vide et, à partir du moment où les ions ont la même énergie, ceux qui ont une masse différente volent avec une vitesse différente. Ainsi les ions ayant une masse élevée voleront plus lentement que les ions ayant une masse plus faible. Leur arrivée au bout du tube de vol est détectée par un multiplicateur d'électrons et enregistrée (t_1). Le temps zéro (t_0) est le moment où le laser a tiré. Le temps de vol des différents ions est calculé de la façon suivante : $m/z = B(T-A)^2$, avec m, leur masse, z leur charge, T le temps de vol ($= t_1 - t_0$) et A et B des constantes de calibration.

Protocole

Les spectres ont été obtenus et interprétés par C. Ladavière et Frédéric Delolme, de l'unité mixte de recherche CNRS/Biomérieux à Lyon à l'aide d'un Voyager-DE STR, PerSeptive Biosystems, Farmingham, MA utilisant un laser au nitrogen (337 nm) et une tension d'accélération de 20 keV. Chaque spectre est la somme de 300 scans. Les solutions de polymère (1mg/mL) sont d'abord passées sur une résine échangeuse d'ions (DOWEX 50 W-X8, Bio-Rad Laboratories). Sans cette précaution, aucun signal ne peut être recueilli. Ainsi les mesures sont faites sur des molécules d'acide sulfonique de polystyrène et non du polystyrène sulfonate. La solution de matrice est préparée suivant la méthode de Arakawa *et al.*[110] par la dissolution de THAP (2, 4, 6 Trihydroxy Acétophénone) à 4mg/mL dans une solution eau/isopropanol 50/50 (v:v). 20µL de la matrice sont mélangés avec 20µL de la solution de polymère. 1µL de cette solution est déposée et séchée.

Spectre du PSS 1290

La Figure I-43 montre le spectre du PSS 1290, c'est-à-dire le pourcentage d'intensité du signal, en fonction de l'unité de masse m/z. Ainsi, on observe une distribution gaussienne de pics entre 600 et 1713 Da. Ces pics correspondent aux différentes masses moléculaires contenues dans l'échantillon. Ainsi, on voit que le PSS 1290 contient des chaînes comprenant de 3 à 8 monomères, la gaussienne étant centrée sur le DP5 (le polymère avec un degré de polymérisation de 5). On peut vérifier que la distance entre chaque pic est de 184 unités de masse, ce qui correspond à la masse moléculaire du monomère l'acide sulfonique de polystyrène (on rappelle que la MALDI-TOF a été effectuée avec du PSSH et non du PSSNa).

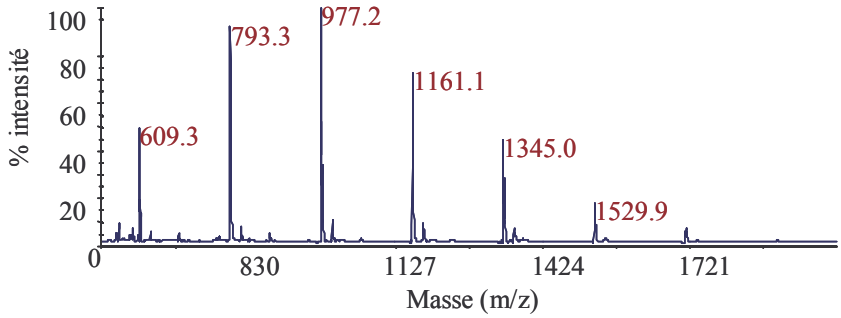


Figure I-43 : Spectre MALDI-TOF du PSS 1290

On peut également trouver la masse des bouts de chaîne : prenons l'exemple du pic du DP4 qui apparaît à m/z = 793,3. En soustrayant à cette masse totale, la masse des quatre monomères de styrène sulfonic acid (4x184) sur le squelette, on trouve 57,3 g/mol, la masse des bouts de chaîne. On retrouve la même masse en reproduisant l'opération pour d'autres pics. Cette masse de 57,3 g/mol coïncide parfaitement avec l'hypothèse d'un bout de chaîne butyl comme nous l'avions supposé avec la RMN.

A titre indicatif, on détermine également les masses moléculaires en masse et en nombre : M_n = 1 120 g/mol et M_w =1 230 g/mol et l'indice de polydispersité IP = M_w/M_n = 1,10.

Spectre du PSS 4400

Pour le PSS 4400, la distribution des pics est plutôt étroite et gaussienne. La largeur de la distribution indique que l'échantillon de PSS 4400 contient des chaînes comprenant entre 9 et 30 monomères, la gaussienne étant centrée sur le DP19.

La masse des bouts de chaîne trouvée avec cet échantillon est d'environ 62 g/mol, en bon accord avec le spectre du PSS1290. Enfin, on peut en déduire M_n = 3 770 g/mol et M_w =4 140 g/mol et l'indice de polydispersité de IP = 1,10.

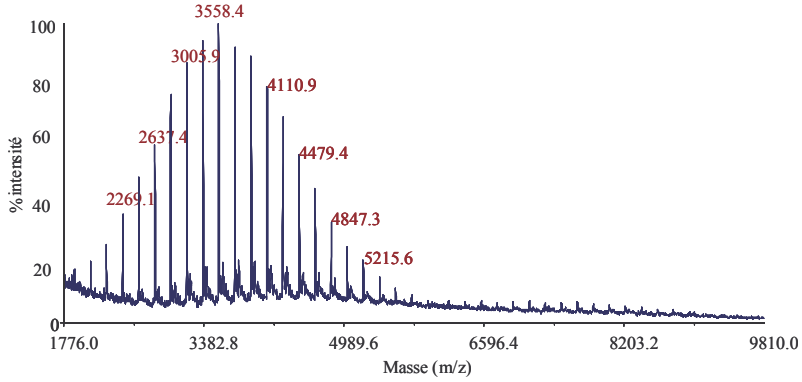


Figure I-44 : Spectre MALDI-TOF du PSS 4400

En conclusion, cette technique nous permet de confirmer la structure du bout de chaîne de type butyl et indique que les échantillons sont très monodisperses.

I.B.3.d. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire des PSS 43K, PSS 4400 et PSS 1290 dialysés et lyophilisés a été faite au Département Central d'Analyse de Vernaison (69) et permet d'obtenir les pourcentages massiques en atomes de Na, S, C dans les PSS, ce qui permet de remonter aux taux de sulfonation et au pourcentage de sel de sodium résiduel. Le désavantage de cette technique est qu'elle est destructive et nécessite de sacrifier 30 mg de produit.

Résultats

Le Tableau I-2 présente les pourcentages massiques en Na, S, et C (%Na, %S, %C) trouvés pour nos trois PSS, ainsi que le rapport des pourcentages de S et C théoriques et expérimentaux. Les deux dernières lignes indiquent le taux de sulfonation et le pourcentage de sel de sodium restant après la dialyse.

Pour les PSS 4400 et 1290, les rapports S/C théoriques sont obtenus en considérant des molécules 100% chargées, de degré de polymérisation 5, 19 respectivement, et en tenant compte des bouts de chaînes indiqués par la RMN et la MALDI-TOF. Pour le PSS 43K, suffisamment long on ne tient pas compte des bouts de chaîne.

	PSS 1290	PSS 4400	PSS 43K
%C	41.6	40	40.9
%S	11.4	11.7	12.2
%Na	8.2	8.4	9.2
%S/C	27	29	30
%S/C théorique	30	32	33
%Na excès	**0.02**	**0**	**0**
% sulfonation	**90**	**90**	**90**

Tableau I.1 : Tableau de résultats de l'analyse élémentaire des PSS 1290, 4400 et 43K donnant les pourcentages atomiques en Carbone, Soufre, et Sodium théoriques et expérimentaux

Par exemple, la masse moléculaire théorique du PSS 1290 est 1088 g/mol. En effet, la formule du PSS 1290 (DP5) est : CH_3-CH_2-$CH(CH_3)$-$(C_8H_7SO_3Na)_5$-H, ou $C_{44}H_{44}S_5O_{15}Na_5$.
Alors les pourcentages théoriques massiques suivants sont trouvés :

$$\%Na_{théorique} = \frac{5\times M_{Na}}{M_{tot}}\times 100 = \frac{5\times 23}{1088}\times 100 = 10{,}5\,.$$

De même,

$$\%S_{théorique} = \frac{5\times 32}{1088}\times 100 = 14{,}7$$

et $\%C_{théorique} = \frac{44\times 12}{1088}\times 100 = 48{,}5$.
On remarque que le pourcentage massique %C trouvé par le laboratoire d'analyse est bien inférieur au pourcentage théorique. Cela est dû au fait que l'échantillon contient un pourcentage d'humidité non pris en compte[109]. C'est le rapport des pourcentages de S et de C qui nous informe sur le taux de sulfonation :
$\left(\frac{\%S}{\%C}\right)_{théorique} = 0{,}303$, alors que $\left(\frac{\%S}{\%C}\right)_{expérimental} = 0{,}27$.

Le rapport entre le résultat expérimental et le résultat théorique permet de trouver un taux de sulfonation de 90,6 %. De plus, on peut déterminer le pourcentage de sel résiduel en comparant les pourcentages molaires en Na et S. Dans le cas du PSS1290,

$$\%S_{molaire} = \%Na_{molaire} = \frac{\%S}{32} = \frac{\%Na}{23} = 35{,}6\,.$$

On en déduit qu'après la dialyse, il ne reste plus de sel excédentaire dans l'échantillon.
La même méthode est utilisée pour les deux autres PSS et on en déduit que les trois PSS analysés ont un taux de sulfonation de 90% et ne contiennent pratiquement pas de sel de

sodium excédentaire. On ne peut pas en revanche savoir s'il existe d'autres sels dans l'échantillon.

Conclusion partielle

La combinaison de la RMN, MALDI-TOF et de l'analyse élémentaire nous a permis de montrer que la formule des bouts de chaîne est certainement celle d'un butyl.

Le taux de charge de nos échantillons est de 90%, et nos échantillons dialysés ne contiennent pas de sodium excédentaire. Les bouts de chaînes, qui contient quatre atomes de carbone, sont donc relativement hydrophobes. Dans le cas du PSS 1290 qui comporte uniquement 5 monomères, et donc 40 atomes de carbone le long de son squelette, l'influence de ces 4 atomes de carbone en bout de chaîne sur l'adsorption du PSS 1290 à l'interface eau-air pourrait être non négligeable. Enfin, on trouve que le « PSS208 » est en fait une molécule simple, le benzène éthyl sulfonate de sodium.

I.C. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I.C.1. TENSION DE SURFACE

I.C.1.a. Méthode de la goutte pesée

Le principe est de former une goutte de solution au bout d'une seringue et de la laisser tomber dans un récipient posé sur une balance tarée, jusqu'à ce qu'on ait récolté assez de gouttes pour pouvoir déterminer précisément le poids moyen d'une goutte (Figure I-45).

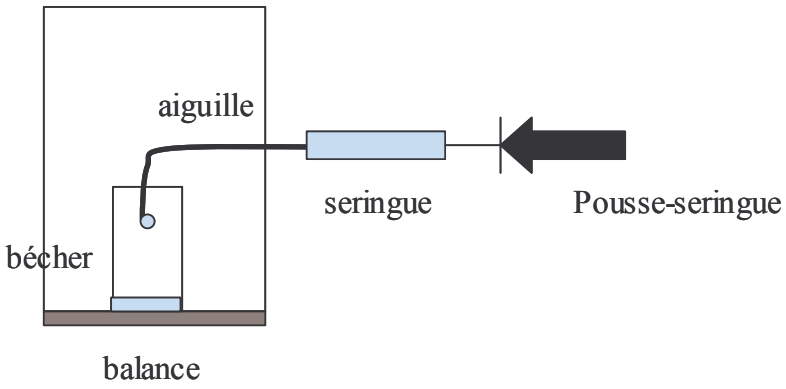


Figure I-45 : Schéma de la méthode de la « goutte pesée »

La goutte, juste avant son détachement est soumise à deux forces opposées : la force de gravité, qui tend à faire tomber la goutte, et la force due à la tension de surface s'exerçant sur le périmètre de l'aiguille, qui tend à s'opposer à toute création d'interface. Ainsi, le poids maximal w supporté par la goutte s'exprime par la loi de Tate :

$$w = mg = 2\pi\gamma r \qquad \textit{Eq I.54}$$

avec γ, la tension de surface en mN/m, m la masse de la goutte, r le rayon de l'aiguille.
Cependant, en pratique, la masse lue sur la balance est inférieure à la masse idéale. En effet, une partie de la goutte reste accrochée à la seringue. Ce phénomène a été étudié mathématiquement et il existe un facteur de correction f, fonction polynomiale du volume de la goutte, donné dans des tables pour les valeurs de r et V utilisés[3].
Ainsi le poids réellement mesuré est :

$$w' = m'g = 2\pi\gamma r f(r, V) \qquad \textit{Eq I.55}$$

Connaissant w', r et f, il est possible d'en déduire la tension de surface γ.

Notons qu'il est important d'utiliser une seringue dont le bout de l'aiguille est lisse (pour cela, l'aiguille est limée à l'aide de papier de verre et est rincée abondamment à l'eau pure et à l'éthanol avant chaque mesure). Dans le cas de liquides ne mouillant pas l'aiguille, on prendra pour r le rayon intérieur. Dans le cas de l'eau, qui mouille la seringue, on prendra le rayon extérieur.
Ajoutons que la vitesse de formation de la goutte est un paramètre de grande importance. En effet, pour des solutions contenant des espèces tensioactives, il faut former la goutte suffisamment lentement pour que les espèces diffusent à l'interface et pour mesurer une tension de surface à l'équilibre. Typiquement, pour des tensioactifs comme les C_nTAB, un temps de formation de 3 minutes est suffisant. En revanche, comme nous le verrons plus loin, pour des mélanges polymères-tensioactifs, ayant des temps de diffusion plus longs, il est presque impossible de mesurer des tensions de surface à l'équilibre avec cette technique et il vaut mieux utiliser la méthode de la goutte pendante décrite ci-dessous.

I.C.1.b. Méthode de la goutte pendante

Principe

Cette méthode est basée sur l'étude de la forme d'une goutte de liquide pendante (ou une bulle dans le liquide à étudier) dont on désire mesurer la tension de surface. Une petite goutte ou une petite bulle sera toujours sphérique car c'est la géométrie qui minimise sa surface pour un volume donné. Cependant, pour des gouttes plus grosses, la gravité devient non négligeable : dans ce cas la goutte tend à s'allonger sous l'action de la gravité et on peut mesurer la tension de surface en étudiant sa forme. Ainsi, plus la tension de surface est faible, plus la goutte prend une forme allongée à cause de la gravité. Pour mesurer la tension de surface, il faut en premier lieu recueillir les coordonnées du profil de la goutte. Puis ces coordonnées sont fitées avec la courbe théorique donnée par l'équation de Laplace, ce qui permet de déterminer γ.
Pour l'obtention du contour, la goutte est placée dans une cellule en quartz étanche afin d'éviter l'évaporation, et est filmée à l'aide d'une caméra CCD (Cohu). A l'aide du logiciel d'analyse d'image Optimas 6.5, et d'un programme ou « macro » (cec15) que nous avons écrit en langage ALI, on recueille dans un fichier les coordonnées des points de ce contour.

Le traitement mathématique du contour de la goutte repose sur l'équation fondamentale de la capillarité, qui relie la tension de surface à la différence de pression à travers l'interface et aux deux rayons de courbure principaux de l'interface :

$$\gamma\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)=\Delta P \qquad \textit{Eq I.56}$$

En un point de la goutte, de coordonnées (x, y, z) et en l'absence de forces externes, autres que la gravité, la différence de pression de part et d'autre de l'interface, ΔP, s'exprime comme :

$$\Delta P = \Delta P_0 + \Delta\rho g z, \qquad \textit{Eq I.57}$$

où ΔP_0 est la différence de pression à travers la surface pour le plan de référence en z=0, Δρ est la différence de densité entre le liquide et l'air et z la hauteur du plan considéré.
L'axe des x est tangent à l'interface courbe et normal à l'axe de symétrie de la goutte, l'origine est fixée au point le plus bas de la goutte (Figure I-46).

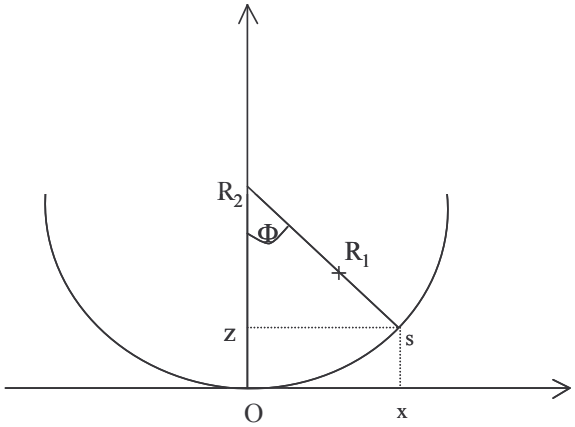


Figure I-46 : Schéma d'une goutte pendante. L'origine est prise au bas de la goutte. R_2 est le rayon de la goutte dans le plan perpendiculaire à la feuille, R_1 tourne dans le plan de la feuille

Des équations I.56 et I.57, l'équation de Laplace devient, en un point M (x, y, z) :

$$\gamma\left(\frac{1}{R_1}+\frac{\sin\Phi}{x}\right)=\frac{2\gamma}{R_0}+(\Delta\rho)gz \qquad \textit{Eq I.58}$$

où Φ est l'angle tournant entre la tangente à l'interface et le plan de référence. R_1 tourne dans le plan de la feuille, $R_2 = \frac{x}{\sin\Phi}$ tourne dans un plan perpendiculaire à celui de la feuille et autour de l'axe de symétrie de la goutte. R_0 est le rayon de courbure à l'origine, et $R_0 = R_1 = R_2$. De plus, la forme de l'interface dans le plan médian peut s'écrire à l'aide de la coordonnée curviligne, s :

$$x = x(s) \text{ et } z = z(s) \qquad \textit{Eq I.59}$$

Alors, des considérations géométriques donnent :

$$1 / R_1 = d\Phi / ds \qquad \textit{Eq I.60}$$

L'équation de Laplace devient :

$$\frac{d\Phi}{ds} = \frac{2}{R_0} + \frac{(\Delta\rho)g}{\gamma} z - \frac{\sin\Phi}{x} \qquad \textit{Eq I.61}$$

Les conditions aux limites s'écrivent :

$$x(0) = z(0) = \quad \Phi(0) = 0 \qquad \textit{Eq I.62}$$

Les équations Eq I.61 et Eq I.62 forment un système d'équations du premier ordre pour x, z et ϕ en fonction de s. Pour un R_0 et Δρ donnés la forme théorique de la goutte peut être obtenue en résolvant ces 2 équations. Ensuite, les points expérimentaux sont fittés avec ce contour théorique avec une méthode mathématique itérative appelée méthode de Newton-Raphson[111]. Dans notre cas, le traitement mathématique décrit ci-dessus a été codé dans une sub-routine en Fortran, « ADSAP », qui permet à partir du fichier de coordonnées du contour, d'obtenir γ automatiquement. Cette sub-routine est appelée au sein du programme « cec15 » codé en ALI.

Montage

Le montage montré sur la Figure I-47 est constitué d'un banc optique sur lequel est fixée une caméra CDD (Cohu) munie d'un objectif (Wild pl. Fluotar, Heerbrugg, Switzerland, grossissement 3, ouverture numérique 0.1), ainsi qu'un porte-échantillon et la cellule contenant la goutte. La caméra CDD est reliée à un ordinateur munie d'une carte d'acquisition PXC200L-02, et du logiciel d'analyse d'image Optimas 6.5.

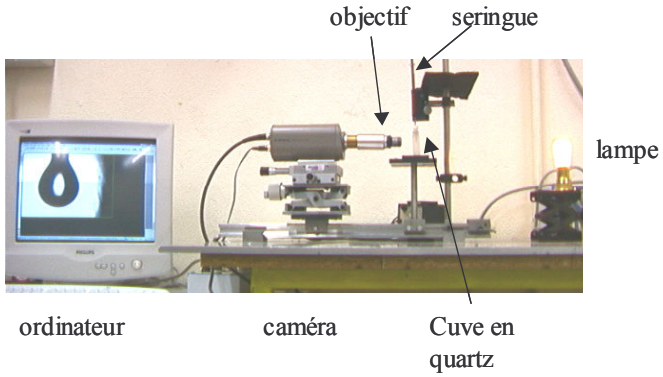


Figure I-47 : Montage expérimental de la goutte pendante

La goutte est formée dans une cuve en quartz (Hellma) au bout d'une seringue (Hamilton–Bonaduz-Schweiz, Gastight, 1750) avec une aiguille en inox (Nipro, 18G, 1.2x40mm). La cuve en quartz est remplie d'un peu de solution, et fermée par un bouchon en téflon afin que la

goutte soit en équilibre avec sa vapeur. La goutte est filmée à contre jour afin d'obtenir un bon contraste, l'idéal étant d'obtenir une goutte noire sur fond blanc avec le moins de reflets possible. Ceci est réalisé en éclairant la goutte à l'aide d'une lampe de faible puissance, munie d'un diffuseur.

Notons que la seringue est rincée des dizaines de fois à l'éthanol et à l'eau ultra-pure avant chaque mesure. La calibration optique de l'image est faite avant chaque mesure à l'aide de l'image de la seringue dont le diamètre est préalablement déterminé à l'aide d'un micromètre électronique

Validité de la technique

Afin de vérifier la validité de la méthode nous avons mesuré la tension de surface de deux liquides purs (l'eau et le silicone), ainsi que sur 4 solutions de C_{14}TAB seul à des concentrations différentes. Pour l'eau et le silicone, on trouve des tensions de 72mN/m, et 20 mN/m respectivement, ce qui est en accord avec la littérature. En ce qui concerne les mesures de solutions de C_{14}TAB seul, l'accord avec la littérature ainsi qu'avec la méthode de la goutte pesée est excellent. L'erreur sur les mesures est de l'ordre du mN/m.

Protocole

En pratique une expérience se déroule de la façon suivante : la goutte est formée et sa tension de surface est mesurée pendant une heure. Les tensions de surface reportées dans ce travail sont celles mesurées lorsque l'interface est âgée d'une heure, et n'est pas nécessairement à l'équilibre thermodynamique. En général, l'évolution de la tension après une heure est bien inférieure aux différences entre les échantillons. Nous avons opéré de cette manière, car pour des systèmes de tensioactifs et de polymères, l'équilibre thermodynamique est difficilement atteint. Comme nous allons le voir, ces systèmes forment des gels à l'interface eau-air, matériaux hors-équilibre, qui se réarrangent lentement et indéfiniment au cours du temps. Nous avons fixé à une heure le temps de la mesure, car en ce qui concerne les applications possibles d'un tel travail, rares sont celles dont le temps caractéristique excède une heure.

I.C.2. ELLIPSOMETRIE

I.C.2.a. Principe

L'ellipsométrie permet d'étudier des films minces (d'une dizaine d'Angströms à plusieurs milliers d'Angströms) aux interfaces solide-liquide, liquide-liquide ou liquide-air. Le principe est de mesurer le changement de polarisation d'un faisceau laser après sa réflexion sur l'interface en question.

Considérons une onde électromagnétique plane polarisée arrivant à l'interface entre deux milieux diélectriques infinis (Figure I-48) avec un angle θ_0[112]. La direction du faisceau incident et la normale à la surface définissent le plan d'incidence. Une partie de l'onde est transmise avec un angle θ_1 et une autre est réfléchie. Le vecteur champ électrique E_i de l'onde incidente peut être écrit comme la somme de deux composantes orthogonales : E_{ip}, appelée composante de polarisation p, dans le plan d'incidence, et E_{is}, appelée composante de polarisation s, perpendiculaire au plan d'incidence. De même, le champ réfléchi peut être décomposé en deux composantes E_{rp} et E_{rs}. On peut ainsi définir deux coefficients de réflexion r_p et r_s, rapports des intensités réfléchies et incidentes, pour chaque polarisation.

$$r_p = E_{rp}/E_{ip} = r_p e^{j\delta p} \qquad \textit{Eq I.63}$$

$$r_s = E_{rs}/E_{is} = r_s e^{j\delta s} \qquad \textit{Eq I.64}$$

Les coefficients de réflexion r_p et r_s sont des nombres complexes, car la réflexion induit un déphasage (δ) entre l'onde incidente et l'onde réfléchie. Ce déphasage étant différent pour les deux polarisations s et p, la polarisation de l'onde est donc modifiée par la réflexion. Une mesure d'ellipsométrie consiste à mesurer l'ellipticité de l'onde réfléchie définie comme le rapport

$$\rho = r_p/r_s = \tan\phi e^{j\Delta}. \qquad \textit{Eq I.65}$$

On définit également R_p et R_s, les réflectivités pour les polarisation p et s, comme $R_p = r_s^2$ et $R_s = r_s^2$.

Dans le cas d'une interface de Fresnel, c'est-à-dire parfaitement plane et infiniment mince entre deux milieux infinis d'indice de réfraction n_1 et n_0, la loi de Descartes s'écrit :

$$n_1 \sin\theta_1 = n_0 \sin\theta_0 \qquad \textit{Eq I.66}$$

De plus, on peut exprimer les coefficients de réfraction r_p et r_s à partir des relations de continuité entre les deux milieux. r_p et r_s sont donnés par les lois de Fresnel :

$$r_p(\theta_1)=\frac{\tan(\theta_0-\theta_1)}{\tan(\theta_0+\theta_1)} \qquad \textit{Eq I.67}$$

$$r_s(\theta_1)=-\frac{\sin(\theta_0-\theta_1)}{\sin(\theta_0+\theta_1)} \qquad \textit{Eq I.68}$$

Ainsi, puisque la loi de Descartes relie θ_0 et θ_1, on remarque que r_p et r_s et donc l'ellipticité ne dépendent que des indices optiques des 2 milieux et de l'angle d'incidence θ_0. La réflectivité R_p est nulle à pour un angle θ_b appelé angle de Brewster, défini par :

$$\tan\theta_b = n_1/n_0 \qquad \textit{Eq I.69}$$

Ainsi, pour une interface eau-air, n_0=1, n_1 = 1.33, et l'angle de Brewster est de 53°.

Cependant, une interface réelle n'est pas infiniment mince : l'indice de réfraction varie continûment du milieu 0 au milieu 1 sur une certaine épaisseur l. Ainsi, sur une épaisseur l, l'indice de réfraction de l'interface est une fonction n(z), z étant la coordonnée normale à l'interface. De plus, les fluctuations de l'interface dues à l'agitation thermique donnent une sorte de rugosité à l'interface.

Dans ce cas, la réflectivité R_p ne s'annule pas à l'angle de Brewster, mais passe par un minimum à un angle θ_p appelé angle principal, très proche de l'angle de Brewster. Dans le cas d'une épaisseur faible devant la longueur d'onde du faisceau incident, l'ellipticité ρ est un imaginaire pur :

$$\rho = j\,\overline{\rho} = \tan\phi\sin\Delta. \qquad \textit{Eq I.70}$$

On peut définir le paramètre ellipsométrique, homogène à une longueur qui s'écrit :

$$\eta=\frac{\lambda}{\pi}\frac{n_0^2-n_1^2}{\sqrt{n_0^2+n_1^2}}\overline{\rho} \qquad \textit{Eq I.71}$$

Ce paramètre est la somme des contributions de l'épaisseur de l'interface et de sa rugosité, η_r et η_e respectivement. De même, l'ellipticité est la somme de ρ_e et ρ_r. L'expression de η_e est donnée par la formule de Drude[113], valable uniquement pour des épaisseurs l faibles devant la longueur d'onde du faisceau :

$$\eta_e=\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{[n(z)^2-n_0^2]\times[n(z)^2-n_1^2]}{n(z)^2}dz \qquad \textit{Eq I.72}$$

Expérimentalement on ne mesure jamais une ellipticité nulle pour l'eau pure, à cause de la composante de la rugosité liée à la rugosité de l'interface[114].

Le cas d'une couche d'indice optique n_2 intercalée entre deux milieux infinis d'indices n_1 et n_0 est celui qui nous intéresse en pratique, puisque dans notre cas, nous désirons caractériser les couches de polymères et de tensioactifs adsorbées à une interface eau-air. Si on considère que la couche adsorbée est d'indice n_2 et d'épaisseur d uniforme (ce qui est loin d'être vrai dans notre cas comme nous le verrons plus loin), très supérieure à l'épaisseur des interfaces 1-2 et 0-2 l'expression du paramètre ellipsométrique peut être simplifiée. Dans ce cas, la contribution de la rugosité dans le paramètre ellipsométrique est négligeable devant la contribution de l'épaisseur du milieu 2. Alors le paramètre ellipsométrique peut s'écrire :

$$\eta = \frac{(n_2^2 - n_0^2)(n_2^2 - n_1^2)}{n_2^2} d \qquad \textit{Eq I.73}$$

En injectant l'Eq I.73dans l'Eq I.71, on trouve l'expression de l'ellipticité :

$$\overline{\rho} = \frac{\pi}{\lambda} \frac{\sqrt{n_0^2 + n_1^2}}{n_0^2 - n_1^2} \frac{(n_2^2 - n_0^2)(n_2^2 - n_0^2)}{n_2^2} d \qquad \textit{Eq I.74}$$

Cette équation, valable uniquement pour des épaisseurs d faibles devant la longueur d'onde du faisceau laser, indique que l'ellipticité est une fonction des indices de réfraction des 3 milieux 1, 2, et 0 (dans notre cas l'eau, l'air et de la couche adsorbée), ainsi que de l'épaisseur d de la couche adsorbée. Si l'on connaît les indices de réfraction n_1, n_2, n_0, l'ellipsométrie permet donc de connaître l'épaisseur adsorbée. Dans le cadre de l'étude des films de mouillage d'alcane entre l'eau et un autre fluide cette formule a été largement utilisée pour en déduire l'épaisseur des films, car les indices des 3 phases sont connus[115]. Dans notre cas, l'indice de la couche adsorbée est inconnu et il est donc impossible de mesurer par nos expériences les épaisseurs adsorbées. De plus, comme nous le verrons dans la suite, les couches de complexes polymères/tensioactifs adsorbées sont loin d'être d'épaisseur et d'indice homogène. Pour cette raison, nous ne chercherons pas à exploiter nos mesures d'ellipsométrie de façon quantitative en terme d'épaisseur.

I.C.2.b. Montage expérimental

Ces mesures ont été effectuées avec un ellipsomètre à modulation de phase construit au sein de l'équipe dirigée par Jacques Meunier au LPS[115, 116]. La source de lumière monochromatique est un laser Hélium-Néon, de longueur d'onde 632,8 nm. Entre la source de lumière et

l'interface se trouvent un polariseur (qui sert à rendre le faisceau polarisé linéairement à 45° par rapport au plan d'incidence) et un modulateur de phase. Après réflexion, le faisceau passe par un analyseur et un détecteur (photomultiplicateur).

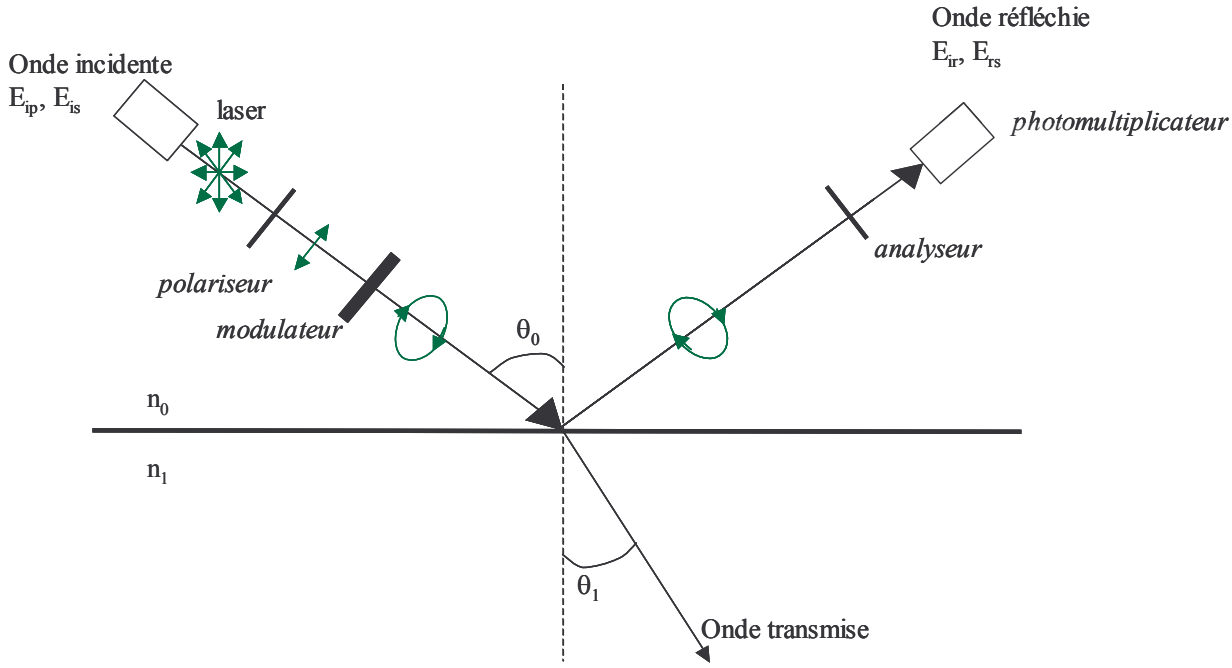


Figure I-48 : Principe et montage expérimental de l'ellipsométrie. Les flèches représentent la polarisation de la lumière à chaque étape.

L'originalité de cet ellipsomètre réside dans la présence d'un modulateur de phase, qui permet de diminuer le temps de mesure. Le modulateur consiste en un barreau de silice soumis à une compression périodique à haute fréquence (de l'ordre de 10^4 Hz, correspondant à la fréquence de résonance mécanique du matériau). Cette compression a pour effet d'induire un changement des propriétés optiques du barreau : à sa sortie du modulateur, l'onde est elliptique, c'est-à-dire qu'elle a une composante s et une composante p, avec un déphasage $\delta=\delta_0\cos(\omega t)$ entre les deux composantes. Ce déphasage périodique a l'avantage de permettre une analyse harmonique des signaux. L'intensité recueillie par le photomultiplicateur peut être décomposée mathématiquement en une somme de fonctions de Bessel. Le premier terme est $I_0 = I_i(r_p^2+r_s^2)/4$. Les deux termes suivants sont les composantes harmoniques $I_1(\omega)$et $I_2(2\omega)$. Expérimentalement, il est très facile de décomposer l'intensité recueillie par le photomultiplicateur en ses deux premières harmoniques en ω et 2ω, à l'aide de 2 détections synchrones. On mesure donc facilement $R_\omega = I_1/I_0$ et $R_{2\omega} = I_2/I_0$. A l'angle principal θ_p, la composante 2ω est pratiquement nulle et R_ω est environ égale à 2ρ.

Ainsi, expérimentalement, avant chaque mesure, on déplace manuellement les deux bras de l'ellipsomètre, afin de modifier l'angle d'incidence θ_0 jusqu'à ce que $R_{2\omega}$ soit le plus petit

possible pour l'eau, signifiant qu'on est bien à l'angle principal. Ensuite, la valeur de R_ω donne l'ellipticité.
La cellule contenant la solution à étudier est en téflon. Elle est fermée de façon à éviter le dépôt de poussières et l'évaporation. Cette cellule est munie de 2 fenêtres optiques de façon à laisser passer le faisceau qui doit se réfléchir sur la surface et ensuite arriver sur le détecteur. Les valeurs d'ellipticité reportées dans ce travail sont les valeurs obtenues 1 heure après le remplissage de la cuve.

I.C.3. THIN-FILM BALANCE

En plus de l'adsorption des complexes polymères/tensioactifs à l'interface eau/air simple, nous souhaitons également connaître le comportement de ces complexes dans les films de savon, c'est-à-dire, dans une situation de confinement entre deux interfaces eau-air. La technique que nous avons utilisée est la « Thin-Film Balance », ou « technique du plateau poreux » développée à l'origine par Mysel et Jones[117], et modifiée ensuite par Bergeron[13]. Cette technique est une sorte d'appareil de mesure de force qui permet d'évaluer les interactions entre deux interfaces liquide-air d'un film de savon individuel (isothermes de pression de disjonction). Nous avons surtout utilisé cette technique pour étudier qualitativement la dynamique de drainage des films de savon formés à partir de nos mélanges polymères/tensioactifs.

I.C.3.a. Montage expérimental

Pour former un film de savon individuel, on peut utiliser deux types de cellules. Le plateau poreux ou la cellule de Scheludko, que nous avons utilisée exclusivement pour notre étude. La cellule de Scheludko est simplement une pièce plate de verre percée d'un trou millimétrique servant également à former le film de savon.
Le trou dans lequel se trouve le film de savon est relié à un capillaire par un canal très fin. Expérimentalement la cellule de Scheludko est plongée dans la solution à étudier. Le liquide pénètre dans le trou millimétrique, et jusque dans le capillaire. Lorsque la cellule est retirée du

liquide, il reste un ménisque de liquide suspendu dans le trou, et un réservoir de liquide dans le capillaire.

Le film suspendu dans la cellule de Scheludko est placé dans une enceinte en plexiglas étanche, dont on peut régler la pression P_g, (et aussi la température, grâce à sa double enveloppe permettant une circulation d'eau) et est relié à l'atmosphère par le capillaire, qui débouche à l'extérieur de l'enceinte en plexiglas. On peut augmenter la pression dans l'enceinte en y injectant de l'air à l'aide d'une seringue. Le gradient de pression entre l'enceinte et l'atmosphère provoque le drainage du film.

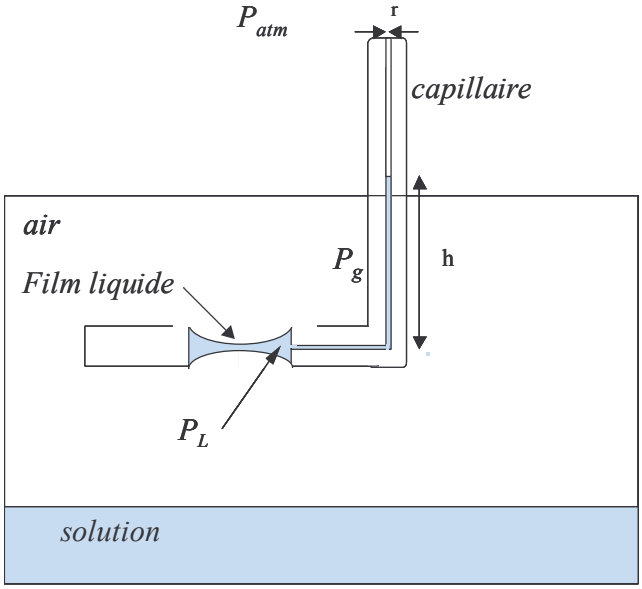


Figure I-49 : Formation d'un ménisque liquide dans l'enceinte en plexiglas de la Thin-Film Balance.

Un capteur de pression permet de mesurer la différence de pression A entre l'air de l'atmosphère (P_{atm}) et celui de l'enceinte en plexiglas (P_g). On sait également que la pression de disjonction Π est la différence de pression entre le liquide (P_l) contenu dans le film et l'air autour du film (P_g). Π s'exprime donc aisément en fonction de la différence de pression donnée par le capteur de pression, en ajoutant 2 termes correctifs correspondants à la pression hydrostatique due à la colonne de liquide de hauteur h dans le capillaire et à la pression de Laplace due au rayon, r, du ménisque de liquide formé en haut du capillaire. Ainsi,

$$A = P_g - P_{atm} \qquad \textit{Eq I.75}$$

$$P_l = P_{atm} - 2\gamma/r + \rho gh \qquad \textit{Eq I.76}$$

d'où :

$$\Pi(h) = P_g - P_l = (P_g - P_{atm}) - (P_l - P_{atm}) = A + 2\gamma/r - \rho gh \qquad \textit{Eq I.77}$$

L'épaisseur du film est mesurée par interférométrie. Le film est éclairé par au-dessus en réflexion à l'aide d'une lampe munie d'une fibre optique. La lumière réfléchie par le film de savon est filtrée à une longueur d'onde de 546 nm et ensuite récoltée par une fibre optique et amplifiée par un photomultiplicateur. Une table traçante permet de tracer l'intensité lumineuse en fonction du temps. L'épaisseur du film est calculée à partir de l'intensité I récoltée par le photomultiplicateur grâce à la formule interférométrique de Scheludko.

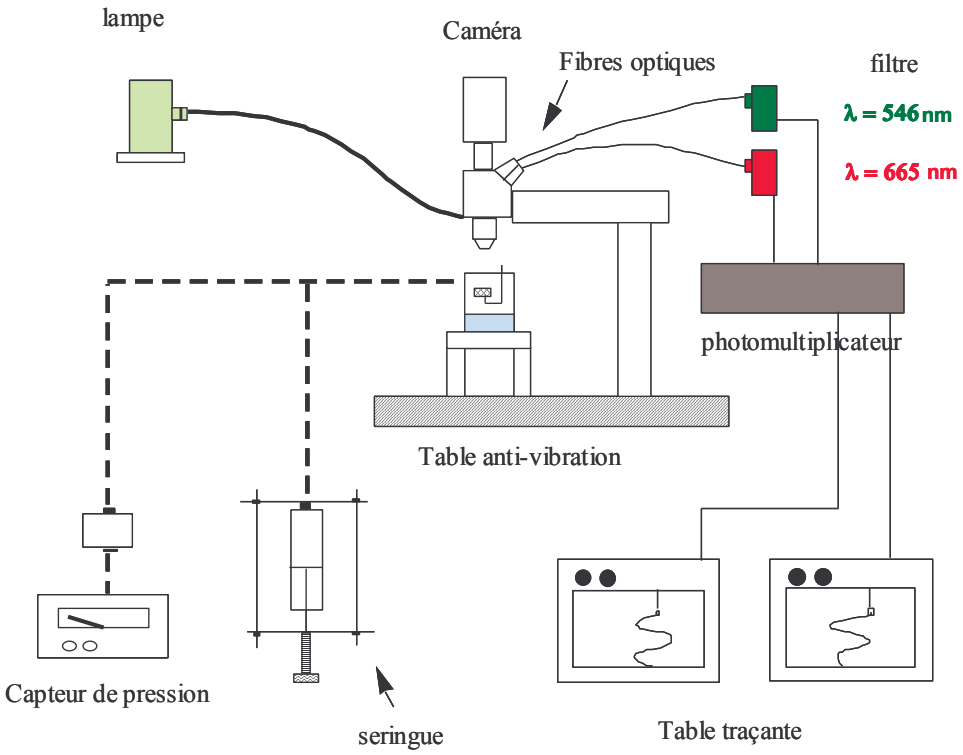


Figure I-50 : Montage expérimental de la Thin-Film Balance

C'est ainsi que l'on peut tracer les isothermes de pression de disjonction, c'est à dire Π(h). On modifie la pression dans la cellule, on laisse le film atteindre son épaisseur d'équilibre. Pour chaque pression imposée, le capteur de pression permet de déterminer Π et l'intensité réfléchie permet d'obtenir l'épaisseur du film.

Dans notre cas, nous avons utilisé la Thin-Film Balance pour étudier qualitativement le drainage des films de savon. Pour cela, on impose une pression dans l'enceinte en plexiglas, et on filme le drainage du film de savon, qui donne des informations qualitatives sur la rhéologie des interfaces eau-air du film (voir section I.A.1.e). De plus, les couleurs du film, éclairé en lumière blanche, permettent de connaître le profil d'épaisseur du film, grâce à l'échelle des teintes de Newton, et de révéler la présence d'agrégats dans le film.

I.C.4. MESURES D'ISOTHERMES DE FIXATION AVEC DES ELECTRODES SPECIFIQUES

Afin d'avoir des informations sur la façon dont les tensioactifs s'associent aux chaînes de polymères en solution, nous avons utilisé une technique potentiométrique sensible à l'activité des molécules de tensioactif en solution et qui permet de mesurer le nombre de molécules de tensioactifs libres en solution. Connaissant le nombre total de molécules présentes en solution on peut en déduire le nombre de tensioactifs fixés au polymère.
En pratique, on mesure la force électromotrice (fem) de la solution, c'est-à-dire la différence de potentiel ΔE entre une électrode de référence et l'électrode spécifique à l'ion tensioactif en solution, reliés à l'activité du tensioactif dans les deux solution par la loi de Nernst :

$$\Delta E = E_0 + 2.3RT/zF \log (a_1) \qquad \textit{Eq I.78}$$

a_1 étant l'activité de l'ion dans la solution à étudier, E_0 le potentiel de l'électrode de référence, F le Faraday, z la valence de l'ion tensioactif.

I.C.4.a. Montage expérimental

Le montage est composé de la solution à étudier S_1, la solution contenue dans l'électrode spécifique, S_2, à une concentration égale à 20% de la CMC du tensioactif, et deux solutions saturées en KCl S_3 et S_4. Il comporte également deux électrodes au calomel EC_3 et EC_4 plongées dans les solutions saturées en KCl S_3 et S_4, reliées respectivement à la solution S_2 électrode spécifique au tensioactif, et à la solution à étudier S_1. L'électrode spécifique qui la solution S_2, plonge dans la solution à étudier S_1. L'électrode spécifique est constituée d'un tube en PVC terminé par une membrane en PVC qui sépare la solution S_1 de la solution S_2. Un pont conducteur en Agar-Agar assure le contact électrochimique (les échanges ioniques) entre les solutions S_3 et S_2, et les solutions S_1 et S_4.
Le principe est de mesurer la différence de potentiel entre les deux électrodes de référence au calomel EC_3 et EC_4, qui est reliée à la différence d'activité de l'ion tensioactif entre la solution 1 à étudier et la solution 2, contenue dans l'électrode spécifique. L'activité a_1 du tensioactif dans la solution S_1 est assimilée à la concentration en tensioactif, puisque les solutions

utilisées sont diluées (concentrations utilisées inférieures à 10^{-3} M). Lorsque la concentration en tensioactif dans la solution S_2 est égale à la concentration C_1, la fem est nulle, ce qui est un moyen de vérifier le bon comportement des électrodes. La pente de la droite fem = f(log C_1), pour un tensioactif donné ne dépend que de la température, et doit être égale à 59,1 mV pour un cation monovalent à température ambiante.

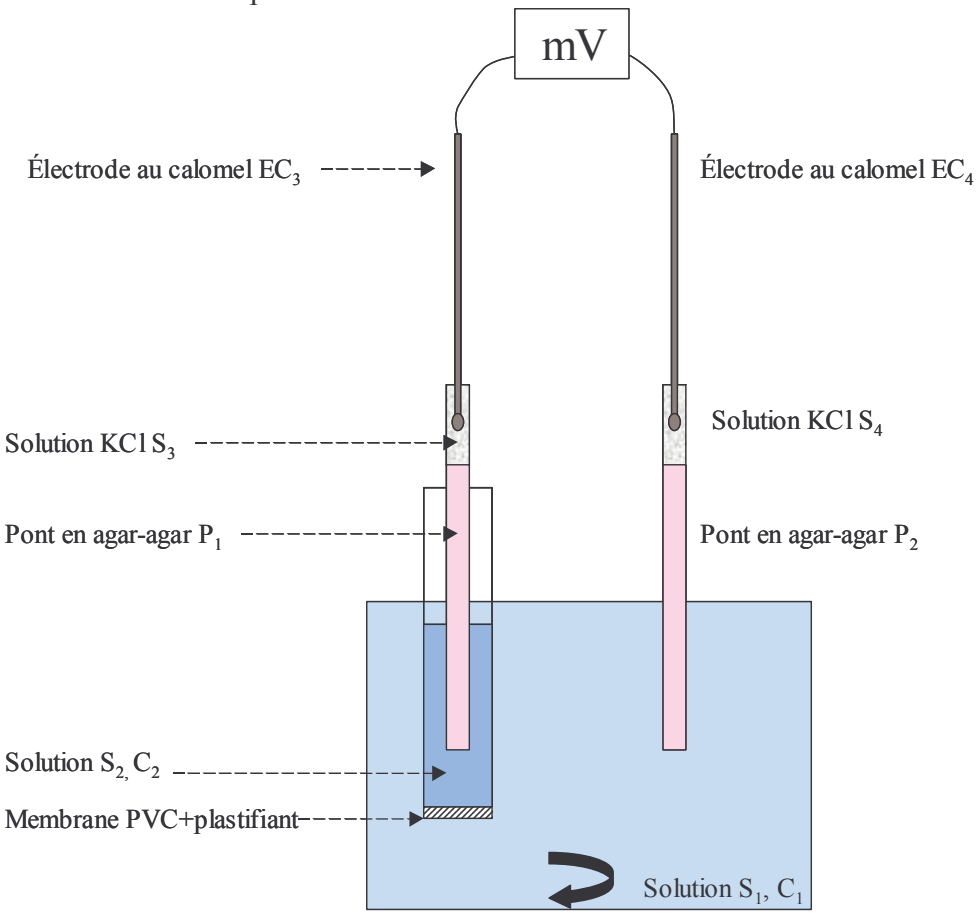


Figure I-51 : Montage expérimental de la technique de tensiométrie

I.C.4.b. Fabrication des électrodes spécifiques

La fabrication des électrodes reprend presque exactement le même protocole que Benraou[118] et Anthony[119].

Brièvement, la membrane est fabriquée en dissolvant du PVC et un plastifiant (le dioctylphtalate) dans du THF à 60°C. Une fois la dissolution complète, le mélange est déposé sur une plaque de verre de dimension connue et délimitée par un cylindre de verre. L'ensemble est ensuite placé 24 heures dans un dessicateur, de façon à ce que le THF s'évapore complètement. On obtient ainsi une membrane élastique en PVC d'épaisseur connue

(0,2mm). Ensuite, la membrane est collée à un tube en PVC de 1 cm de diamètre et de 10 cm de hauteur. Pour cela, on fabrique une colle contenant du THF et du PVC dont on enduit l'une des extrémités du tube en PVC. Le tube est ensuite collé sur la membrane et laissé sur place jusqu'à ce que la colle sèche. Ensuite, on découpe la membrane autour du tube pour la détacher la plaque de verre. Une fois l'électrode fabriquée, elle est remplie d'une solution de tensioactif (S_2) à environ 20% de la CMC, et conservée dans une solution de la même concentration.

Le PVC de cette membrane porte une charge plutôt négative, ce qui la rend spécifique aux tensioactifs cationiques comme les C_nTAB que nous avons utilisés. On reporte que certains auteurs incluent dans la membrane des « carrier complexes », des complexes insolubles du tensioactif et d'un tensioactif de charge opposées (SDS/C_nTAB)[78-80].

I.C.4.c. Fabrication des ponts d'Agar-Agar

On coupe des tubes capillaires de verre de 5 cm de long et 3 mm de diamètre qui contiendront le gel d'Agar-Agar. Le gel est préparé par solubilisation de 3% d'agar-agar en poids dans une solution de 3M NH_4Cl dans l'eau à 60°C. A cette température, la poudre d'agar-agar se dissout parfaitement dans la solution. La solution chaude est très fluide est versée dans les tubes capillaires en verre. Lorsque la solution refroidit, celle-ci gélifie dans les capillaires.

Le pont P_1 plongeant dans S_2 est attaché au tube en PVC à l'aide de parafilm. Le pont P_2 est relié à EC_3 à l'aide d'un petit tuyau en silicone qui contient un peu de solution saturée en KCl, le tout attaché à l'aide de parafilm. Il en est de même pour l'ensemble $EC_4/S_4/P_2/S_1$, à l'exception que le pont P_2 plonge directement dans la solution S_1. Les deux blocs sont plongés dans la solution S_1 maintenue sous agitation magnétique continue.

I.C.4.d. Calibration de l'électrode et résultat typique en présence de polymère

Avant chaque série de mesures, l'électrode est calibrée avec des solutions de tensioactif pur de concentration croissante. Tout d'abord, les électrodes sont plongées dans un bécher contenant de l'eau ultra-pure. Puis la concentration en tensioactifs est augmentée progressivement par ajouts successifs de volumes connus prélevés à la propipette depuis 2 solutions de tensioactifs de concentrations connues préparées préalablement. Au fur et à mesure que la concentration

en tensioactifs augmente dans la solution S_1, la différence de potentiel diminue de façon logarithmique avec la concentration, comme le prédit la loi de Nernst, avec une pente entre 58 et 60 mV/décade (Figure I-52).

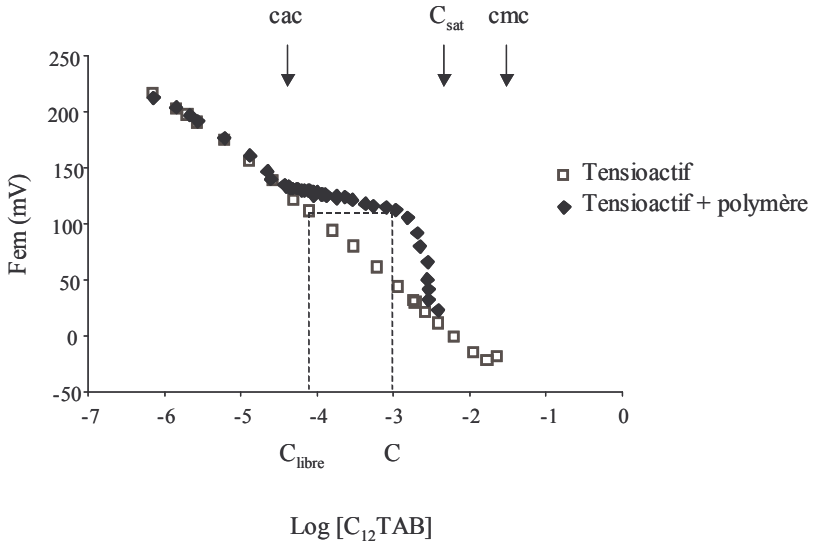


Figure I-52 : Fem en fonction du logarithme de la concentration en tensioactif : courbe de calibration typique d'un tensioactif pur (carrés ouverts). Courbe typique pour un mélange polymère-tensioactif

Un changement de pente est observé lorsque la concentration de la solution S_1 est égale à la cmc du tensioactif. Ceci est dû à un changement de l'activité du tensioactif lié à la formation de micelles.

L'expérience est renouvelée en présence de polymère (losanges noirs pleins). Typiquement les courbes avec et sans polymère sont confondues aux faibles concentrations en tensioactifs. Lorsque les molécules de tensioactifs commencent à se fixer aux chaînes de polymère, celles-ci ne plus « libres » et ne sont donc plus prises en compte dans l'expression du potentiel de Nernst. La fem atteint alors un plateau. La concentration en tensioactif marquant le début du plateau est habituellement appelée la concentration d'agrégation critique, CAC. La CAC est donc la concentration en tensioactif à partir de laquelle les tensioactifs commencent à se lier au polymère en grande quantité. Ce plateau est plus ou moins marqué suivant le système étudié. La pente de la courbe après la CAC peut donner des informations sur la coopérativité des interactions entre le polymère et le tensioactif. Après une concentration C_{sat}, correspondant en général à la saturation des sites chargés du polymère par les molécules de tensioactif, la fem recommence à diminuer. Les chaînes étant saturées, le nombre de tensioactifs libres augmente à nouveau.

Ces courbes permettent de tracer l'isotherme de fixation polymère/tensioactif, c'est-à-dire la fraction d'entités répétitives du polymère qui sont occupées par des molécules de tensioactifs, en fonction de la concentration en tensioactif. Soit C, la concentration en tensioactifs en

solution : C est la somme de $C_{fixé}$, la concentration de tensioactifs fixés au polymère et de C_{libre}, la concentration de tensioactifs libres. Pour une concentration C en tensioactifs, la fem mesurée reflète uniquement la concentration en tensioactifs libres. En cherchant sur la courbe de calibration du tensioactif pur la concentration en tensioactif pour laquelle la fem est la même que celle mesurée pour le mélange, on peut connaître la concentration en tensioactif libre dans le mélange. Alors $C_{fixé} = C\text{-}C_{libre}$. Alors le paramètre β, paramètre de binding, est défini comme la fraction des monomères de PSS occupées par les molécules de tensioactifs, égale à $C_{fixé}/[PSS]$.

I.D. ETUDE EXPERIMENTALE DES COMPLEXES C_NTAB/PSS A L'INTERFACE EAU-AIR ET EN VOLUME

Afin d'étudier l'adsorption des complexes C_nTAB/PSS à une interface unique eau-air, nous utilisons l'ellipsométrie et la tensiométrie. De plus, l'utilisation de la Thin-Film Balance (technique du plateau poreux) nous permet de caractériser le drainage des films de savon (c'est-à-dire de deux interfaces eau-air) formés à partir des mêmes solutions, et d'obtenir des informations qualitatives sur la viscosité de surface en cisaillement. Enfin, en mesurant la force électromotrice des solutions à l'aide des électrodes spécifiques, nous comparons la complexation du PSS et des C_nTAB en surface et en solution.
Dans cette première partie, nous étudions l'influence de l'hydrophobie des complexes tensioactifs/polyélectrolytes (modulée par la concentration en tensioactif, le ratio des concentrations du tensioactif et du polyélectrolyte et l'hydrophobie du tensioactif), ainsi que la masse moléculaire du PSS sur leur comportement aux interfaces eau-air et en solution.

I.D.1. COMPLEXATION DU C_{12}TAB ET DU PSS EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN TENSIOACTIF

Dans cette section, nous présentons des résultats obtenus avec des solutions de C_{12}TAB ayant des concentrations variant sur plus de deux ordres de grandeur (entre 0.5 mM et 150 mM soit de 0,03 à 10 fois la CMC) en absence et en présence de PSS[120]. Dans ce cas, la concentration en PSS est constante et fixée à 0,5 g/L, soit 2,43 mM de monomères de PSS (0,5g/L divisés par la masse molaire de l'entité répétitive du PSS soit par 208 g/mol) et sa masse moléculaire est M_w = 43000 g/mol. Une des raisons pour lesquelles nous avons choisi cette concentration

en PSS est que cette quantité de 0,5 g/L est typiquement utilisée dans la plupart des formulations de détergence et de cosmétique.

I.D.1.a. Comportement des complexes C_{12}TAB/PSS 43K à l'interface eau-air

Isothermes de tension de surface

(i) Méthode de la goutte pesée

La Figure I-53 représente les isothermes de tension de surface du C_{12}TAB seul (carrés ouverts) et en présence de 2,4 mM de PSS 43K (carrés pleins) mesurés avec la méthode de la goutte pesée. Les valeurs absolues des tensions de surface du C_{12}TAB pur, ainsi que la valeur de la CMC que nous mesurons sont en très bon accord avec la littérature[121, 122]. Par ailleurs, précisons que la tension de surface d'une solution de PSS seul est de 72 mN/m, ce qui indique que le PSS 43K ne s'adsorbe pas significativement à l'interface eau-air à cette concentration de 2,4mM.

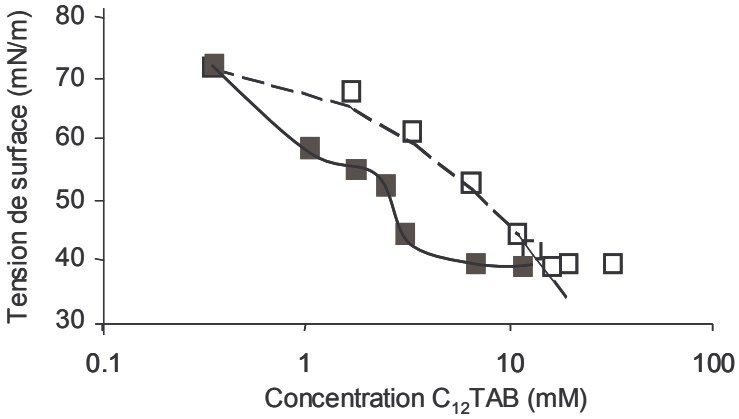


Figure I-53 :Isothermes de tension de surface du C_{12}TAB (carrés ouverts) et C_{12}TAB + 2,4 mM PSS 43K (carrés pleins - trait continu). Les tirets représentent les résultats obtenus par Bergeron [121] pour le C_{12}TAB pur.

En accord avec de précédentes études (voir section I.A.3.c), la présence de 2,4 mM de PSS en solution a pour effet de diminuer la tension de surface par rapport aux solutions de tensioactif seul. Par exemple, la tension de surface de la solution de 2.4 mM de PSS est de 72mN/m et la tension de surface d'une solution de 1,75 mM de C_{12}TAB seul est de 69mN/m, alors que la tension de surface du mélange 1,75mM C_{12}TAB/ 2,4 mM PSS 43K est de 56 mN/m. Ainsi,

pour reprendre l'expression employée dans plusieurs autres études, l'isotherme du C_{12}TAB/PSS est caractérisé par une « diminution synergique » de la tension de surface, qui est le signe que le PSS et le C_{12}TAB forment des complexes hydrophobes s'adsorbant à la surface de l'eau.

(ii) Méthode de la goutte pendante

La Figure I-54 représente les isothermes de tension de surface du C_{12}TAB seul (losanges ouverts) et en présence de 2,4 mM de PSS 43K (losanges pleins) mesurés avec la méthode de la goutte pendante. L'isotherme correspondant au mélange présente des points communs mais aussi plusieurs différences notables par rapport aux mesures effectuées avec la méthode de la goutte pesée :

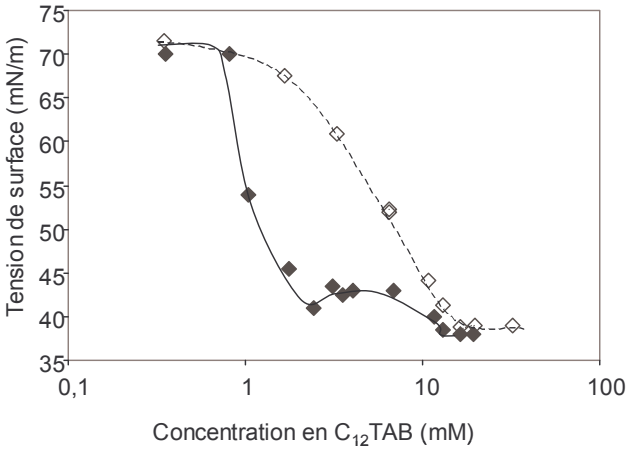


Figure I-54 : Isothermes de tension de surface du C_{12}TAB seul (losanges ouverts) et en présence de 2,4 mM de PSS 43K (losanges pleins). Les lignes et tirets sont des guides pour les yeux.

-Similairement à ce que nous avons mesuré avec la méthode de la goutte pesée, l'isotherme du système C_{12}TAB + PSS 2,4 mM présente une importante baisse synergique de tension de surface. Cependant, les tensions de surface obtenues avec la méthode de la goutte pendante sont beaucoup plus basses que celles mesurées avec la méthode de la goutte pesée. Par exemple, pour 1,75 mM de C_{12}TAB, la tension de surface est de 45 mN/m au lieu de 56 mN/m avec la méthode de la goutte pesée.

-De plus, à partir d'une concentration de 2 mM en C_{12}TAB, l'isotherme présente une rupture de pente plus marquée qu'avec la méthode de la goutte pesée. Après la rupture de pente, la tension de surface reste sur un plateau, voire augmente légèrement entre 2 et 8 mM de tensioactif.

-Puis au delà de la CMC, les courbes des mélanges C_{12}TAB/PSS et du C_{12}TAB seul se confondent, comme avec la méthode de la goutte pesée.

(iii) Comparaison entre les deux méthodes : origine cinétique

La différence de valeurs de γ mesurées avec les deux techniques de tensiométrie a une *origine cinétique*. En effet, avec la méthode de la goutte pesée, l'âge de l'interface lorsque la goutte tombe est de trois minutes au maximum, alors que dans le cas de la goutte pendante, la goutte peut rester plusieurs heures dans la cuve en quartz (en l'occurrence, les valeurs présentées sur la Figure I-54 sont les valeurs de la tension de surface une heure après la formation de la goutte).

En fait, comme le montre la courbe présentée sur la Figure I-55, l'adsorption des complexes C_{12}TAB/PSS suit une cinétique lente avec un temps caractéristique supérieur à la minute. Les mesures obtenues avec la méthode de la goutte pesée ne reflètent que le début de l'adsorption des complexes polyélectrolyte-tensioactif qui n'ont pas eu le temps de diffuser ni de se réarranger à l'interface. A ce propos, on retrouve que la tension de surface mesurée avec la goutte pendante après 3 minutes est de 52 mN/m, ce qui correspond plutôt bien à la valeur obtenue avec la méthode de la goutte pesée avec un temps de formation de la goutte d'environ 3 minutes.

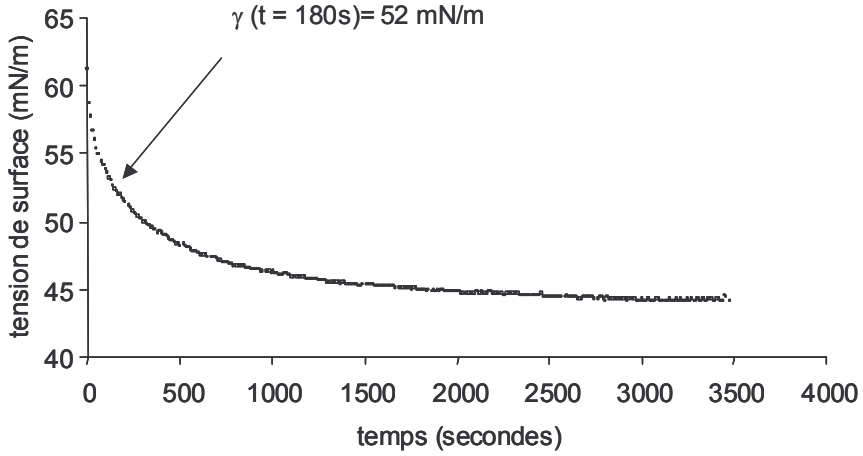


Figure I-55: *Cinétique de la diminution de la tension de surface pour une solution de C_{12}TAB (1.95 mM) + PSS (2.4 mM)*

Ainsi, même si les résultats présentés sur la Figure I-54 ne sont pas de rigoureuses valeurs à l'équilibre, la technique de la goutte pendante permet de sonder l'état de l'interface à des âges plus avancés que la technique de la goutte pesée. On remarque d'ailleurs qu'une heure après la formation de la goutte, la tension de surface présentée sur la Figure I-55 ne varie plus de façon

significative (< 0,01mN par minute). Ce n'est pas le cas de toutes les solutions, mais nous reviendrons un peu plus en détail sur la cinétique d'adsorption des complexes en section I.D.5.

En conclusion, la méthode de la goutte pesée est donc tout à fait valable pour les systèmes « rapides » comme les tensioactifs simples, mais la méthode de la goutte pendante est plus adaptée pour l'étude de systèmes « lents » comme les complexes polymères-tensioactifs ou les systèmes macromoléculaires en général. Pour cette raison, la méthode de la goutte pendante sera utilisée exclusivement par la suite.

Ellipsométrie et drainage

La Figure I-56 représente l'ellipticité des solutions C_{12}TAB/PSS en fonction de la concentration en C_{12}TAB. L'isotherme de tension de surface des solutions C_{12}TAB/PSS déjà présenté sur la Figure I-54 à nouveau représenté sur la Figure I-56 par des tirets (goutte pendante).

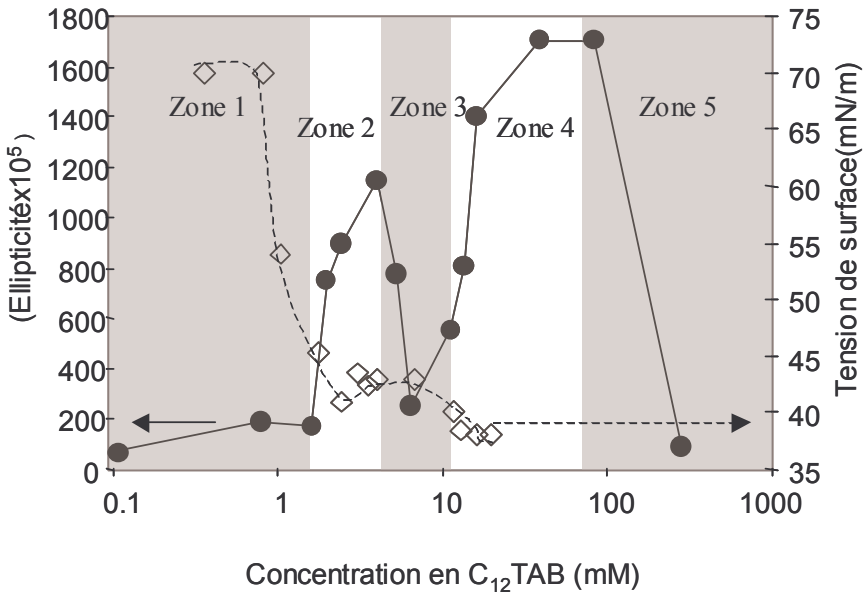


Figure I-56 : Ellipticité en fonction de la concentration en tensioactif (échelle logarithmique) en présence de 2.4 mM de PSS 43K (cercles pleins). En tirets + losanges ouverts, est représenté l'isotherme de tension de surface du système (C_{12}TAB+ 2,4 mM PSS 43K)

Tout d'abord, nous vérifions que la valeur de l'ellipticité obtenue avec de l'eau pure est de 40.10^{-5} et celle obtenue pour la solution de 2.4 mM de PSS est de 50.10^{-5}, ce qui confirme que le PSS seul ne s'adsorbe pas significativement à la surface de l'eau.

Les ellipticités mesurées pour les mélanges polymères-tensioactifs varient entre 200 et 1700.10^{-5} alors que les valeurs obtenues pour les solutions de tensioactif seuls sont toutes inférieures à 100.10^{-5}, ce qui confirme la notion d'adsorption synergique des complexes polymères / tensioactifs introduites précédemment.

De plus, on remarque que l'ellipticité des solutions C_{12}TAB/PSS varie de façon absolument non monotone avec la concentration en tensioactif. Afin d'en simplifier l'interprétation, nous avons séparé cette courbe en cinq zones que nous commenterons séparément dans la suite, en incluant les résultats de tension de surface, ainsi que les observations qualitatives de drainage et les observations de turbidité des solutions, consignées dans le Tableau I.

	Concentration C_{12}TAB (mM)	Film de savon	Turbidité
zone 1	0.8	drainage symétrique	limpide
	1.6	drainage symétrique	limpide
zone 2	2	d. symétrique + agrégats	limpide
	2.4	d. symétrique + agrégats	limpide
	4	d. symétrique + agrégats	turbide
zone 3	6.5	drainage asymétrique	claire + particules
	11.4	drainage asymétrique	claire + particules
zone 4	39	d. symétrique + structuration	turbide
	83.7	d. symétrique + structuration	turbide
zone 5	278	drainage asymétrique	limpide

Tableau I.2 : Types de drainages et aspect des solutions dans les cinq zones de concentrations en tensioactifs

(iv) Zone 1 : [C_{12}TAB] < 1,6 mM

Dans cette zone, la tension de surface passe de 72 mM/m à 45 mN/m pour 1,6 mM de C_{12}TAB. En parallèle, l'ellipticité passe de 50.10^{-5} (cas du PSS seul) à 200.10^{-5} pour 1,6 mM C_{12}TAB. Cette augmentation de l'ellipticité confirme l'adsorption de complexes polymères / tensioactifs hydrophobes à l'interface eau-air que l'on a déduite précédemment à partir de la forte baisse de la tension de surface. De plus, dans la zone 1, nous observons des drainages symétriques pour les films de savon correspondants, caractéristiques d'une augmentation de la viscosité de surface par rapport au cas des solutions de PSS seul ou de tensioactif seul, pour lesquels le drainage est toujours asymétrique (voir section I.A.1.e(ii)). Cette augmentation de la viscosité de surface confirme l'hypothèse d'une couche mixte de polymères et de tensioactifs à l'interface eau-air.

(v) Zone 2 : 1,6 mM <[C_{12}TAB] < 4 mM

-Dans cette zone, l'ellipticité augmente fortement de 200.10^{-5} à 1200.10^{-5}, alors que la tension de surface reste plutôt constante (environ 43mN/m).

-Les films de savon correspondants ont un aspect tout à fait différent de ceux observés pour les plus faibles concentrations en tensioactif. Les films contenant 2 et 2,4 mM de C_{12}TAB, contiennent de petits agrégats (1µm de large et de 1000 Angströms de hauteur) et les solutions correspondantes sont limpides.

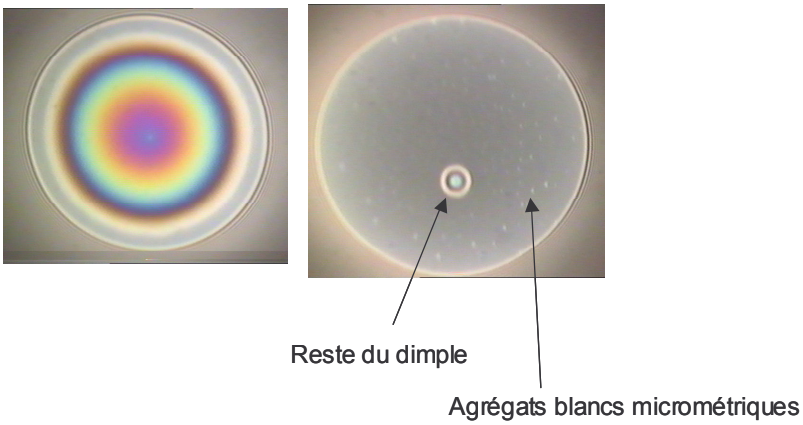


Figure I-57 : Drainage des films C_{12}TAB 2 mM et 2,4 mM/PSS. Le drainage est d'abord symétrique, puis laisse apparaître de petits agrégats micrométriques dans un film noir commun

Pour la solution à 4 mM (légèrement turbide), les agrégats sont plus nombreux et plus larges. La Figure I-58 représente les photos des films de savon observés pour une solution contenant 4 mM de C_{12}TAB à trois temps successifs.

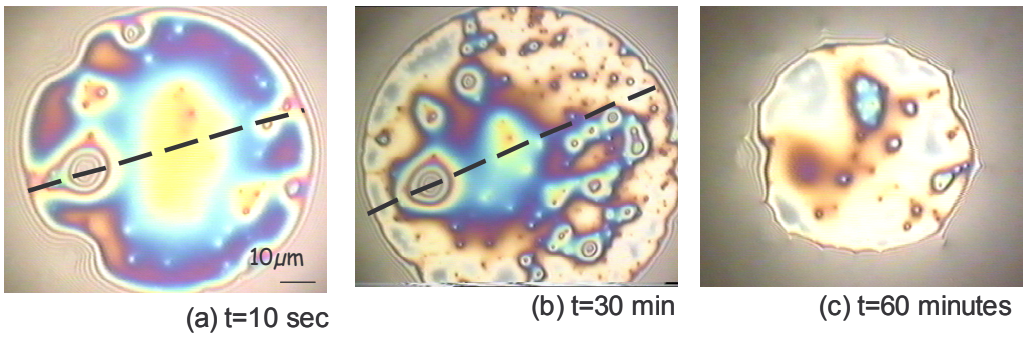


Figure I-58 : Photos de films de savon C_{12}TAB 4mM/PSS 2.4 mM contenant des agrégats piégés dans une matrice gélifiée, observés dans la zone 2. Les photos sont prises à des instants successifs après la formation du film (a-10 secondes, b-30 minutes, et c-1 heure). La dernière photo illustre l'adhésion des deux interfaces du film lorsque l'on essaye de faire disparaître le film.

Ces films de savon ont une épaisseur très hétérogène, révélée par la multitude de couleurs observée sur les photos et ont un temps de drainage de l'ordre de l'heure. La Figure I-59 représente l'épaisseur des films de savons a et b le long de la ligne noire. Ces épaisseurs sont obtenues qualitativement par la comparaison des couleurs d'interférences du film éclairé en lumière blanche avec l'échelle des teintes de Newton.

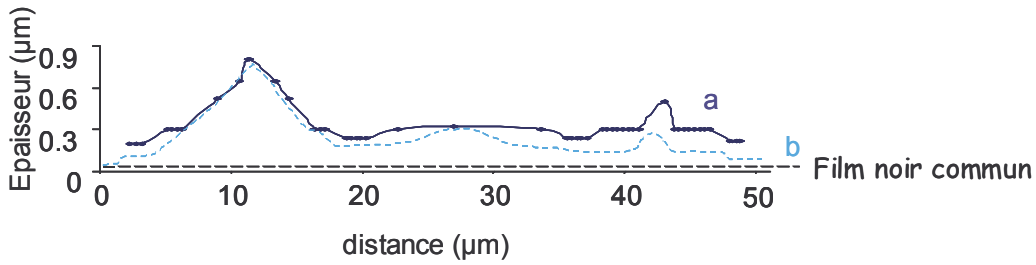


Figure I-59 : épaisseur du film de savon de la Figure I-58-a et b le long de la ligne pointillée

Ces films de savon comportent des agrégats d'une largeur micrométrique et d'une hauteur pouvant aller jusqu'à 0,9 µm soit 9000 Angströms. De plus, le contour de ces films de savon est loin d'être parfaitement circulaire, comme on l'attend d'un film de savon « standard ». La plupart des tensioactifs purs forment en effet des films circulaires, car c'est la géométrie qui minimise la surface du film pour un volume donné, et donc l'énergie du film. Ici, la déformation du film de savon indique que celui-ci est piégé dans un état métastable capable de relaxer extrêmement lentement vers des états de plus faible énergie. Pour cette raison nous concluons que le film est dans un état « semi-solide » de type gel[101]. On le représente comme composé d'agrégats micrométriques très hydrophobes de polymères et de tensioactifs que l'on appelle « microgels », piégés dans une matrice gélifiée. Ces agrégats sont dix fois plus larges que hauts : ce sont donc des galettes hydrophobes. Il est probable que ces agrégats prennent cette forme aplatie sous l'effet de la pression que l'on impose dans l'enceinte où se trouve le film.

Pour des temps supérieurs à l'heure, on voit apparaître un film de couleur grise, correspondant à une épaisseur de l'ordre de la centaine d'angströms : c'est le Film Noir Commun, qui contient des petits agrégats blancs qui subsistent encore pendant plusieurs heures. En modifiant la pression dans l'enceinte alternativement de façon à faire disparaître le film et à le former à nouveau plusieurs minutes plus tard, on retrouve les agrégats au même endroit du film. Cela permet de vérifier que ces agrégats sont bien fixés à la surface et que ce ne sont pas des agrégats provenant du volume, que l'on aurait piégés à l'intérieur du film lors de sa formation. Si les agrégats étaient piégés depuis le volume, ils auraient le temps de diffuser entre les deux interfaces lorsque le film est gonflé. Ils ne seraient plus visibles lors de la re-

formation du film. Plus précisément, il serait même impossible de capturer ces particules micrométriques à cause de l'écoulement capillaire, car les particules sont entraînées vers les bords de Plateau lors du drainage.

Enfin, la Figure I-58-c montre la séparation des interfaces du film de savon, que l'on provoque en diminuant la pression dans l'enceinte. Lorsque l'eau s'infiltre dans le film, des « points d'attache » apparaissent, où le film résiste à l'ouverture. Les deux interfaces eau-air du film de savon adhèrent entre elles, ce qui se traduit par des « singularités » dans le contour du film. Cette observation indique que les chaînes de complexes polymères/tensioactifs ancrées à l'interface sont capables de ponter les deux interfaces entre elles et de les rendre adhésives.

En résumé, la forte augmentation de l'ellipticité, combinée à l'apparition d'un gel de surface dans les films de savon, ainsi que l'apparition de solutions turbides, indique que dans cette zone de concentration, les complexes polymères/tensioactifs deviennent très hydrophobes. Ils s'adsorbent fortement à l'interface eau-air en des couches épaisses et très hétérogènes, capables de ralentir considérablement le drainage des films de savon. Cette adsorption massive dès 2.4 mM peut être interprétée comme une sorte de précipitation de surface précédant la précipitation macroscopique en volume.

Remarque

Notre décision de ne pas interpréter les valeurs d'ellipticité en terme d'épaisseur de couche s'avère prudente et justifiée. En effet, l'utilisation de modèles en couches d'épaisseur uniforme n'est manifestement pas adaptée à nos couches, dont l'épaisseur est particulièrement hétérogène.

(vi) Zone 3 : 4 mM <[C_{12}TAB] < 11,5 mM

Dans cette zone de concentrations, la tension de surface reste plutôt constante. L'ellipticité chute brusquement de 1200.10^{-5} à 300.10^{-5}. Les films de savon correspondants sont très fragiles et ont tendance à casser quelques secondes à peine après leur formation. Leur drainage est de type asymétrique. Les solutions correspondantes deviennent claires et contiennent des agrégats millimétriques tombant au fond de la solution.

Toutes ces informations coïncident et indiquent une désorption partielle des complexes polymères/tensioactifs de la surface. On peut expliquer ceci par le fait que les chaînes de PSS,

devenant saturées en molécules de tensioactifs, deviennent très hydrophobes et complètement insolubles dans l'eau. Ces complexes précipitent au fond du flacon. Il y a donc une séparation entre une phase diluée en complexes polymères/tensioactifs et une phase précipitée très riche en complexes. L'ellipsométrie détecte peu de matière à l'interface entre l'air et la phase surnageante diluée en complexes. De même, la tension de surface, si l'on regarde de plus près la Figure I-54, remonte légèrement dans les zones 2 et 3, ce qui est consistant avec une désorption partielle des complexes de l'interface[99].
Notons tout de même que l'ellipticité retourne à une valeur de 300.10^{-5}, ce qui reste supérieur à ce que l'on mesure pour les solutions de tensioactif pur. Il reste donc sûrement une partie des complexes C_{12}TAB/PSS adsorbés à l'interface eau-air.

Ce type de désorption partielle dans la zone de précipitation a déjà été observé par Staples *et al.*[99] avec des complexes de polymère-tensioactif de charge opposée. Leurs mesures de tensiométrie mettent en évidence une remontée importante de la tension de surface dans cette région (de plus de 10mN/m). Leurs mesures de réflectivité de neutrons permettent de relier cette hausse de tension de surface à une diminution importante de la quantité de polyélectrolyte et de tensioactif à l'interface eau-air.

(vii) Zone 4 : 11,5 mM <[C_{12}TAB] < 80 mM

Le résultat le plus intéressant de la Figure I-56 réside dans la remontée spectaculaire de l'ellipticité de 300.10^{-5} à 1700.10^{-5} entre 11 et 80 mM de C_{12}TAB. Dans cette zone de concentration, la tension de surface diminue faiblement (de 43 mN/m à 38 mN/m) pour rejoindre l'isotherme du C_{12}TAB pur. Parallèlement, les films de savon retrouvent un drainage plus lent tandis que les solutions redeviennent turbides et homogènes. Tout cela semble indiquer que les précipités formés en zone 3 se redissolvent par ajout de molécules de tensioactifs supplémentaires. Les complexes polymère-tensioactif redeviennent probablement partiellement chargés de la charge du tensioactif cationique. Ils sont donc à nouveau partiellement solubles dans l'eau et s'adsorbent à nouveau à l'interface eau-air.

La resolubilisation des complexes polymères/tensioactifs, (et leur inversion de charges) à haute concentration en tensioactifs est un phénomène connu, qui apparaît sur de nombreux diagrammes de phase de polymères tensioactifs et a été mis en évidence par des mesures d'électrophophorèse capillaire[82] (voir section I.A.3.b). En revanche, à notre connaissance, l'adsorption à l'interface eau-air de ces complexes resolubilisés n'a jamais été mise en évidence. La raison en est certainement que la présence de ces complexes à l'interface n'est

pas détectable par la tensiométrie, d'où l'intérêt de combiner plusieurs techniques expérimentales.

Taylor *et al*.[98] ont étudié l'adsorption de complexes polymères/tensioactifs C_{12}TAB/PSS (pour 0.1 et 0.67 mM de PSS Mw = 18000 g/mol) à l'interface eau-air à l'aide de la tensiométrie et de la réflectivité de neutrons. A des ratios molaires [C_{12}TAB]/[PSS] comparables aux nôtres (entre 15 et 80 mM de C_{12}TAB, le ratio des charges cationiques des tensioactifs par rapport au nombre de sites anioniques du PSS est compris entre 7 et 30, comme pour Taylor *et al*.), leurs mesures de réflectivité de neutron indiquent une structuration de l'interface en plusieurs couches. Selon les auteurs, les molécules de tensioactifs forment une monocouche reliée à une sous-phase composée de micelles ou des bicouches de tensioactifs décorées de chaînes de PSS. La technique de réflectivité de neutrons, basée sur la densité électronique des couches adsorbées ne permet pas de trancher entre la structure en micelles ou en bicouches. Néanmoins ces deux propositions permettent d'expliquer pourquoi dans la zone 4, l'ellipsométrie augmente fortement entre 11 et 80 mM de C_{12}TAB alors que la tension de surface reste constante (la tensiométrie n'est sensible qu'à la monocouche de tensioactifs).

Nous avons écrit que le drainage des films de savon dans cette zone redevient plus lent, et les films plus stables. Précisons quelques observations supplémentaires qui pourraient être consistantes avec la structuration de l'interface proposée par Taylor *et al*. Nous avons en fait observé que le drainage des films de savon dans la zone 4 commence de façon symétrique et que le film commun apparaissant en dessous contient des agrégats (Figure I-60-a). Puis, comme le montre la Figure I-60-b), nous avons observé la nucléation très rapide (en moins de 25 millisecondes) d'un film noir de Newton contenant des points blancs (Figure I-60-b et -c).

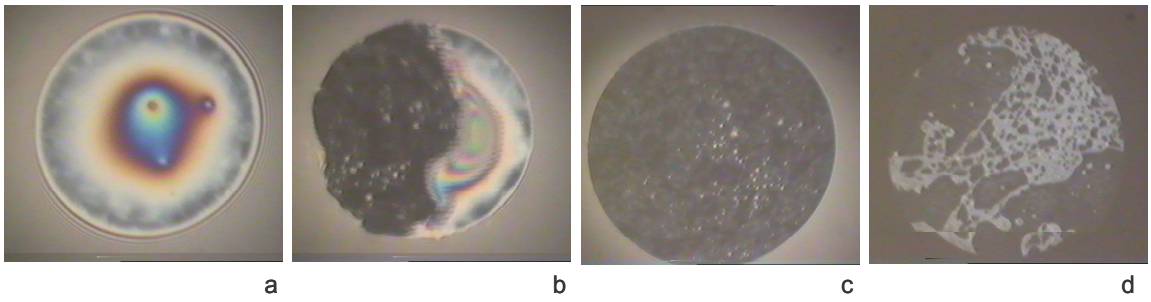


Figure I-60 : Films de savon dans la zone 4 . (a) : drainage symétrique, et film gris contenant des agrégats. (b) : nucléation d'un film noir de Newton piégeant des agrégats. (c) :. film noir de Newton avec des agrégats. (d). lorsque l'on essaye de faire disparaître le film, les tâches blanches coalescent pour former des réseaux.

Lorsque l'on essaye de faire séparer les interfaces eau-air du film en diminuant la pression dans l'enceinte, on remarque le gonflement de ces points, qui coalescent pour former des canaux dans le film (Figure I-60-d). Ce comportement semble indiquer que lorsque l'eau rentre à nouveau dans le film de façon à le gonfler et le faire disparaître, elle empreinte des chemins pré-existants dans le film et fait apparaître sa structure. Ce comportement est consistent avec la présence de bicouches ou de micelles sphériques (ou de micelles cylindriques) piégées à l'intérieur du film noir de Newton.

(viii) Zone 5 : $C_{12}TAB] > 80$ mM

Au delà de 80mM de $C_{12}TAB$, l'ellipticité repasse à 100.10^{-5}, la valeur typique mesurée avec des tensioactifs purs, tandis que la tension de surface reste constante et égale à 38 mN/m, identique à la tension de surface d'une solution de $C_{12}TAB$ au-dessus de la CMC. Les solutions redeviennent limpides, et le drainage des films redevient asymétrique, indiquant que cette fois, les complexes polymères/tensioactifs sont complètement solubilisés dans des micelles en solution. En surface ne se trouve plus qu'une monocouche de tensioactifs d'une vingtaine d'Angströms d'épaisseur[13]. L'étude du drainage des films de savon fait également apparaître un phénomène déjà connu : la nucléation de plusieurs films d'épaisseur de plus en plus mince, due à la structuration du film de savon en strates de micelles (Figure I-61- a, b, c, d), éjectées couche par couche du film[13].

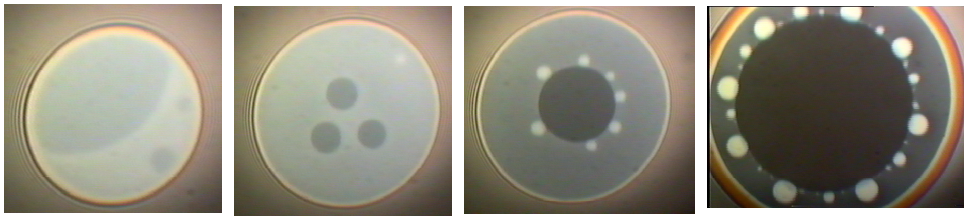


Figure I-61 : Nucléation de 4 films de savon d'épaisseur de plus en plus fine pour un mélange de 80Mm $C_{12}TAB$ / 2,4Mm PSS. La dernière image représente la nucléation d'un film noir de Newton.

I.D.1.b. Complexation du $C_{12}TAB$ et du PSS 43K en solution

Afin de mieux comprendre la formation des complexes PSS / $C_{12}TAB$, nous avons utilisé une technique potentiométrique pour étudier les interactions entre les chaînes de PSS et les molécules de tensioactifs dans le volume. A l'aide d'électrodes spécifiques, nous avons pu mesurer la force électromotrice des solutions et ainsi déterminer la proportion de tensioactifs libres par rapport aux tensioactifs fixés au polymère.

Courbes de fem

Les valeurs de la fem en fonction de la concentration en tensioactifs, pour des solutions de C_{12}TAB avec et sans PSS sont reportées sur la Figure I-62. Pour comparaison, la courbe en pointillés correspond à l'isotherme de tension de surface du système C_{12}TAB/PSS présenté en section I.D.1.a(ii). Comme nous l'avons expliqué en section I.C.4.d, la fem des solutions de C_{12}TAB pur varie linéairement avec le logarithme de la concentration en C_{12}TAB, comme le prédit la loi de Nernst. La rupture de la pente indique une CMC de 15 mM, ce qui est en excellent accord avec la littérature[121].

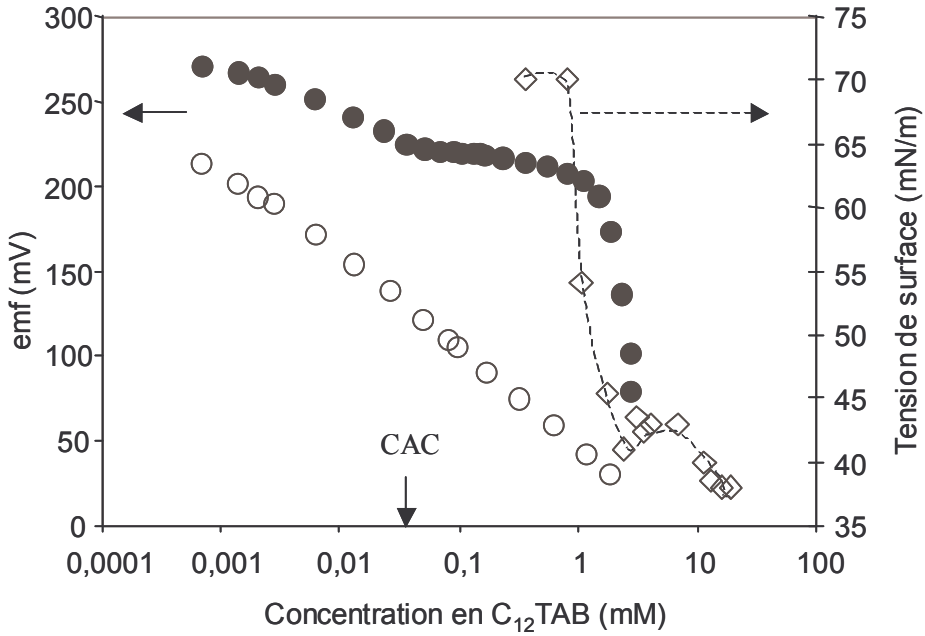


Figure I-62 : fem en fonction de la concentration en C_{12}ATB (échelle logarithmique) : C_{12}TAB seul (cercles ouverts), C_{12}TAB + 2,4 mM PSS 43K (cercles pleins). En pointillés l'isotherme de tension de surface du même système C_{12}TAB/PSS.

La courbe obtenue pour le système C_{12}TAB/PSS est décalée vers des fem plus élevées par rapport à la courbe de calibration du C_{12}TAB seul. Ce phénomène a déjà été reporté par plusieurs auteurs[75] et attribué à l'adsorption de PSS sur l'électrode spécifique. Pour les calculs de degré de fixation présentés plus bas, nous retirons simplement 58 mV aux valeurs expérimentales afin que la courbe se ramène sur la même ligne de base que la courbe de calibration[75].

La courbe suit la même évolution que la courbe de calibration jusqu'à une concentration de 2.10^{-5} M. A partir de cette concentration, la fem varie de façon beaucoup plus faible avec la concentration en tensioactif. Ce plateau de la fem est le signe que les molécules de C_{12}TAB que l'on ajoute en solution se fixent sur les chaînes de PSS. Ainsi la concentration en tensioactif libre stagne, et la fem reste presque constante. La concentration pour laquelle la

rupture de pente est observée correspond à la Concentration d'Agrégation Critique, ou CAC du système : la concentration à laquelle les molécules de tensioactif commencent à interagir de façon coopérative avec les molécules de PSS.

Au delà de 2 mM de C_{12}TAB, le plateau de la fem prend fin et la fem continue à diminuer. A ce point, les chaînes de PSS commencent à être saturées en molécules de tensioactifs, et la concentration en tensioactifs libres augmente à nouveau. Il est très intéressant de constater que la fin du plateau coïncide avec la baisse synergistique de la tension superficielle des solutions, ce qui semble indiquer que c'est lorsque les chaînes de PSS commencent à être saturées en molécules de tensioactifs que la tension de surface commence à baisser significativement.

Paramètre de fixation

Comme nous l'avons expliqué dans la partie expérimentale I.C.4, il est possible à partir de la différence entre la courbe de calibration et la courbe mesurée avec 2,4 mM de PSS de déterminer le degré de fixation, β qui représente le rapport du nombre de molécules de tensioactifs fixées aux chaînes de PSS par le nombre total de monomères de PSS en solution : β représente en quelque sorte le taux de greffage des chaînes de PSS en molécules de tensioactifs. Sur la Figure I-63, nous traçons l'isotherme de fixation expérimental (carrés pleins) ainsi que le meilleur fit obtenu avec l'équation de Satake-Yang[55] (voir section I.A.3.a, Eq I.52).

Comme dans d'autres études[78], le fit ne fonctionne qu'à bas degré de fixation : cela est dû au fait qu'au fur et à mesure que les tensioactifs se lient au polyélectrolyte, le potentiel électrostatique créé par celui-ci est modifié, ce qui n'est pas pris en compte par le modèle. On trouve un produit Ku égal à 5.10^4, un paramètre de coopérativité u de 25 et un paramètre d'interaction K de 2000. La valeur de Ku est en accord avec la littérature, en revanche, le paramètre u est faible par rapport d'autres résultats sur le PSS[78].

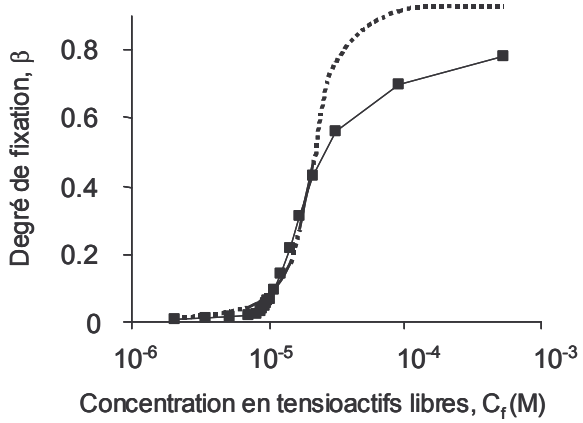


Figure I-63 : degré de fixation en fonction de la concentration en tensioactifs libres en solution. Meilleur fit de l'équation de Satake-Yang (courbe pointillée), points expérimentaux (carrés pleins)

La qualité du fit étant très moyenne (comme dans la littérature d'ailleurs), on préfère tracer le paramètre de fixation β en fonction de la concentration totale, qui nous donne des informations qualitatives très intéressantes (Figure I-64).

Notons que la Figure I-64 présente également la valeur de β en fonction du ratio molaire des concentrations [tensioactif]/[monomères de PSS]. En pointillés, on rappelle la courbe de tension de surface (attention, l'échelle n'est plus logarithmique).

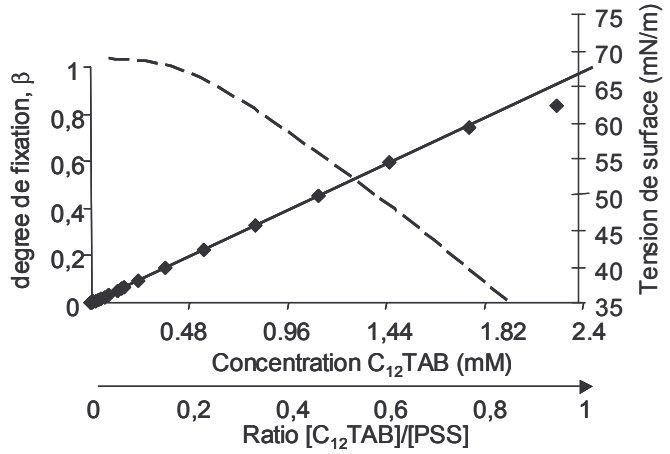


Figure I-64: degré de fixation en fonction de la concentration en tensioactif et du ratio molaire [C_{12}TAB]/[PSS].

On remarque que jusque 1,8 mM de C_{12}TAB (ratio égal à 0,8), le degré de fixation varie linéairement avec la concentration en tensioactifs. Sur cette gamme de concentration, et de façon remarquable, le degré de fixation β est exactement égal au ratio de la concentration en tensioactif par la concentration en monomères de PSS : cela veut dire *qu'augmenter le ratio molaire revient à augmenter le degré de substitution des chaînes de PSS en queues hydrophobes de tensioactif*. C'est le signe que dans cette gamme de concentration en tensioactif, chaque molécule de tensioactif ajoutée en solution se fixe sur le polymère : il y a peu de tensioactifs libres en solution et l'association est donc très coopérative. Nous reviendrons sur l'importance du ratio tensioactifs/monomères de PSS en section I.D.3.

Au delà de 2 mM, le degré de fixation semble saturer à 0,84, probablement en raison d'une gêne stérique entre les molécules de tensioactifs fixées au PSS. Les molécules supplémentaires restent donc libres en solution.

La tension de surface du même système passe de 72 à 50 mN/m lorsque que le ratio passe de 0,33 à 0,6. Les complexes polymères/tensioactifs deviennent donc tensioactifs pour un taux de greffage supérieur à 33 %. Pour des ratios inférieurs, les chaînes sont trop chargées et pas assez hydrophobes pour s'adsorber spontanément à l'interface eau-air, en accord avec de précédents résultats sur les polyélectrolytes hydrophobes PS-PSS.

- Pour un taux de fixation de 84%, la tension de surface atteint la valeur de 41 mN/m, qui correspond au début du plateau de la tension de surface et à la présence d'agrégats dans les films de savon. Ce résultat conforte notre interprétation donnée en section I.D.1.a consistant à dire que c'est lorsque les chaînes de PSS deviennent saturées en queues hydrophobes que les chaînes s'adsorbent massivement à l'interface eau-air résultant en une importante baisse de la tension de surface et une précipitation de surface.

Composition des précipités de $C_{12}TAB$/PSS

Nous avons effectué une analyse élémentaire des complexes de $C_{12}TAB$ (12.9 mM) / PSS (2,4 mM), que nous avons récupérés et lavés par filtration. L'analyse élémentaire (Brome, Azote, Soufre, Sodium) montre que le précipité est composé d'autant de molécules de tensioactif que de monomères de PSS. L'analyse montre également que les complexes ne contiennent que des traces infimes d'ions Bromure, et Sodium. Cette analyse montre que les complexes précipitent car ils sont hautement hydrophobes, absolument non chargés et qu'ils relarguent en précipitant les contre-ions du tensioactif et du PSS dans le surnageant. Cela montre également que les tensioactifs se fixent aux chaînes de PSS sur la totalité de ses sites sulfonate, que ce soient les 67% de contre-ions sodium condensés sur la chaîne ou les 33 % de contre-ions libres. Enfin, on peut supposer qu'il reste dans la solution surnageante environ 10,5 mM de $C_{12}TAB$ sur les 12,9 mM introduits au départ.

En résumé, notre étude potentiométrique montre que les complexes PSS/$C_{12}TAB$ commencent à se former à une concentration en $C_{12}TAB$ de 2.10^{-5} M, et que l'association est très coopérative. Au premier ordre, augmenter le ratio tensioactif/polyélectrolyte revient à augmenter le taux de substitution des chaînes de PSS en queues hydrophobes de tensioactifs.
La CAC mesurée par potentiométrie est deux ordres de grandeur plus faible que la concentration à laquelle la tension de surface atteint son premier plateau. Nous montrons donc que la rupture de pente dans l'isotherme de tension de surface est le signe précurseur du début de la précipitation macroscopique, et correspond à une sorte de précipitation de complexes polymères/tensioactifs à l'interface eau-air.

I.D.1.c. Conclusion sur l'influence de la concentration en tensioactif

Cette étude nous a permis de mettre en évidence le comportement des mélanges C_{12}TAB/PSS à l'interface eau-air et en solution lorsque l'on augmente la concentration en C_{12}TAB. La Figure I-65 représente schématiquement la structure de l'interface eau-air lorsque la concentration en tensioactifs augmente.

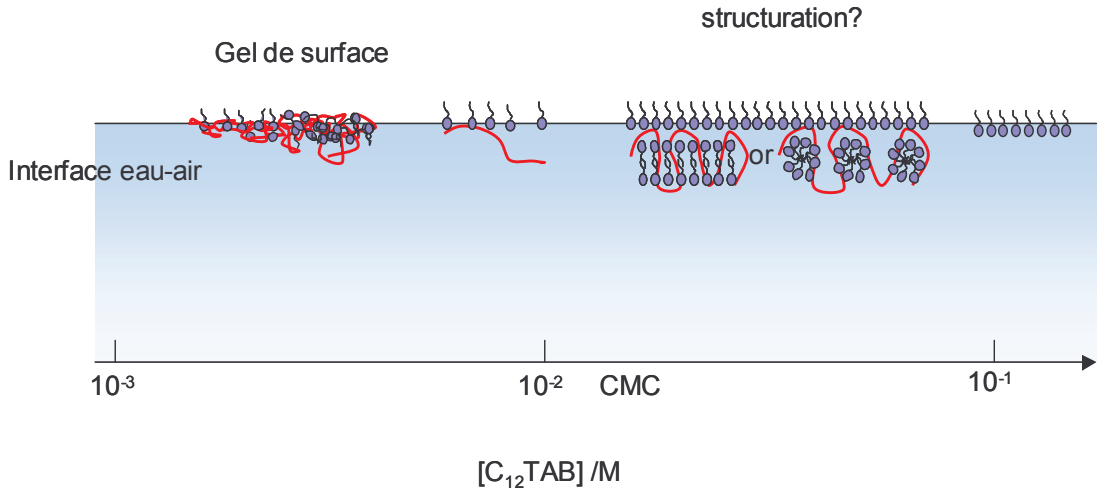


Figure I-65 : Structure de l'interface eau-air des solutions C_{12}TAB/2,4 mM PSS 43K en fonction de la concentration en C_{12}TAB. Au delà de la CMC, la structure présentée a été d'abord proposée par Taylor et al. à la suite de résultats de réflectivité de neutrons[98] .

1. Les mesures de fem ont montré que les interactions entre les chaînes de PSS et les molécules de C_{12}TAB démarrent dès les très faibles concentrations en tensioactifs (2.10^{-5} M). A ces concentrations très faibles en tensioactifs, les complexes C_{12}TAB/PSS sont encore peu hydrophobes et très chargés, car de nombreux groupements sulfonate du PSS sont inoccupés. Ces complexes ne s'adsorbent pas spontanément à l'interface eau-air restent en solution.

2. Lorsque la concentration en C_{12}TAB augmente, les complexes deviennent de plus en plus hydrophobes, et de moins en moins chargés. Ils deviennent donc tensioactifs : les complexes commencent à s'adsorber à l'interface eau-air, tout d'abord en couches fines, et plutôt homogènes. Lorsque les chaînes de PSS deviennent presque saturées en molécules de C_{12}TAB, les complexes précipitent à l'interface en une couche épaisse (>1000 Angströms) et hétérogène. Les films de savon correspondants contiennent des agrégats hydrophobes, ou

microgels, de taille micrométrique piégés dans une matrice semi-solide. Sur la Figure I-65, on représente l'interface eau-air comme un enchevêtrement de chaînes de PSS et des molécules de C_{12}TAB sans ordre particulier. C'est certainement la concentration importante de matière à l'interface eau-air qui permet aux chaînes de s'enchevêtrer et de former ce matériau semi-solide que l'on appelle gel de surface. Cette couche semi-solide a pour effet de diminuer considérablement le drainage des films de savon correspondants. Cette adsorption massive à l'interface eau-air apparaissant juste avant la zone de précipitation peut éventuellement être interprétée comme une sorte de pré-précipitation, ou de précipitation de surface.

3. A plus haute concentration en C_{12}TAB, les complexes polymères/tensioactifs deviennent insolubles dans l'eau : ils désorbent partiellement de l'interface eau-air pour former une phase précipitée riche en complexes au fond de la solution, en équilibre avec une phase diluée en complexes. La formation de cette nouvelle phase précipitée en volume consomme les complexes de la solution surnageante, et l'adsorption devient donc beaucoup plus faible. Les précipités formés sont non chargés et très hydrophobes.

4. Puis à des concentrations encore plus élevées en tensioactifs, ces précipités se resolubilisent partiellement car les molécules de tensioactifs supplémentaires peuvent s'associer par liaison hydrophobe aux molécules déjà fixées aux chaînes de polymères. Les complexes C_{12}TAB/PSS, encore hydrophobes, redeviennent partiellement solubles dans l'eau et voient probablement leur charge s'inverser. Ils s'adsorbent donc à nouveau fortement à l'interface eau-air en une couche structurée composée d'une monocouche de tensioactif et d'une sous-phase composée de bicouches ou de micelles de tensioactifs décorées de chaînes de PSS. Les films de savon correspondants font apparaître des canaux à l'intérieur d'un film de noir de Newton, ce qui est consistant avec la structure proposée par Taylor[98].

5. A des concentrations atteignant 200 fois la CMC, les complexes C_{12}TAB/PSS deviennent totalement solubilisés dans des micelles de C_{12}TAB. L'interface est alors saturée avec une monocouche de tensioactifs. Les films de savon sont structurés en strates de micelles, ce qui se traduit par la nucléation de films d'épaisseurs de plus en plus fines.

Cette étude a également permis de montrer que le début du plateau dans l'isotherme de tension de surface est obtenu pour des concentrations 100 fois plus élevées que la CAC. Le début du plateau de tension de surface représente donc les prémices de la précipitation volumique.

I.D.2. INFLUENCE DE LA LONGUEUR DE LA QUEUE HYDROPHOBE DU TENSIOACTIF

Nous avons vu que le système PSS/C_{12}TAB peut former des complexes très hydrophobes qui peuvent s'adsorber fortement à l'interface eau-air en un gel de surface. Nous avons vu que l'hydrophobie du complexe C_{12}TAB/PSS, modulée par la concentration en tensioactifs a une grande influence sur son comportement à l'interface eau-air. Il est donc légitime de s'interroger sur l'influence de la queue hydrophobe du tensioactif sur l'adsorption des complexes à l'interface eau-air. De plus, cette étude va nous permettre de déterminer si le comportement caractérisé par deux zones d'adsorption et une zone de précipitation est un phénomène général des systèmes polyélectrolyte - tensioactif de charge opposée.
Dans cette section, la concentration en monomères de PSS reste fixée à 2,4 mM. Les tensioactifs utilisés ont une queue hydrophobe comprenant entre 8 et 16 atomes de carbone. Nous adoptons la même démarche que pour la section précédente : nous présentons d'abord les résultats de tensiométrie, d'ellipsométrie, les observations des films de savon puis l'étude de la complexation en volume[123].

I.D.2.a. Tensiométrie

Les Figures I-42 à I-46 représentent les isothermes de tension de surface des tensioactifs C_nTAB n=8, 10, 12, 14, 16, avec (symboles pleins) et sans (symboles ouverts) PSS 43K
Notons que les CMC des tensioactifs déterminées par la rupture de pente des isothermes de tension de surface sont en excellent accord avec la littérature.

n = 8, 10, 12

Les trois isothermes présentés sur les Figures ci-dessous ont la même allure typique que les systèmes polyélectrolyte/tensioactif de charge opposée. En effet, similairement au cas du C_{12}TAB/PSS commenté précédemment, les mélanges C_8TAB/PSS et C_{10}TAB/PSS présentent une diminution synergique de la tension de surface à basse concentration en tensioactif, suivie

d'un plateau. Au delà de la CMC, les isothermes des mélanges C_nTAB/PSS et des tensioactifs purs se rejoignent.

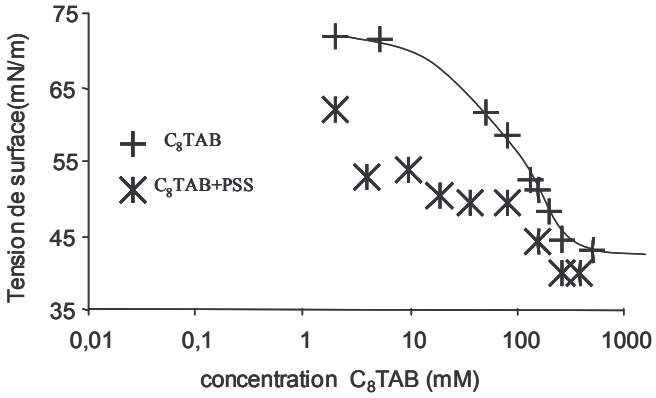


Figure I-66 : Isothermes du C_8TAB (croix) et C_8TAB + 2,4 mM PSS (étoiles)

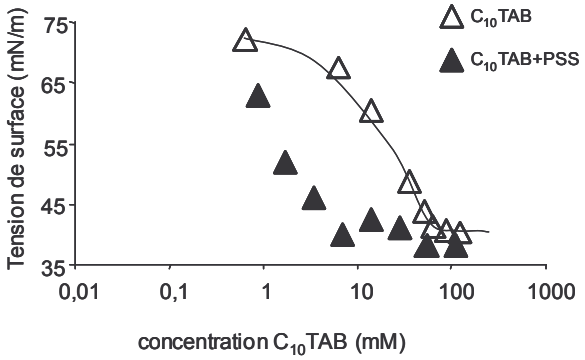


Figure I-67 : Isothermes du C_{10}TAB (triangles ouverts) et du C_{10}TAB + 2,4 mM PSS (triangles fermés)

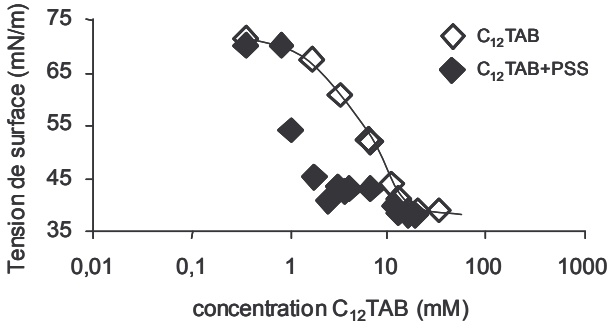


Figure I-68: Isothermes du C_{12}TAB (losanges ouverts) et du C_{12}TAB + 2,4 mM PSS (losanges fermés)

La valeur de la tension de surface du système C_8TAB/PSS sur le plateau est de 53 mN/m, et est donc supérieure à ce que l'on mesure pour le C_{10}TAB et le C_{12}TAB, ce qui reflète le fait que le C_8TAB est le moins tensioactif des C_nTAB utilisés.

n = 14, 16

Dans le cas du C_{14}TAB et du C_{16}TAB, les isothermes de tension de surface mesurés en présence de PSS sont au-dessus des isothermes des tensioactifs purs. C'est-à-dire que, de façon tout à fait surprenante, les tensions de surface des mélanges C_{14}TAB/PSS et C_{16}TAB/PSS sont toujours supérieures à celles des tensioactifs purs. Pour le C_{14}TAB, la

tension de surface reste égale à 72mN/m jusqu'à une concentration de 1.2 mM en tensioactif, puis rejoint les valeurs de l'isotherme du C_{14}TAB seul aux environs de la CMC. Ce résultat est surprenant, puisque ces deux tensioactifs sont plus hydrophobes que les précédents. On s'attendait plutôt à mesurer des tensions de surface beaucoup plus faibles.

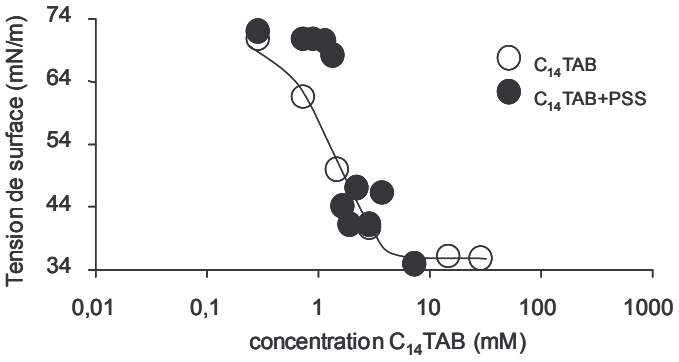


Figure I-69 : Isothermes du C_{14}TAB (triangles ouverts) et du C_{14}TAB + 2,4 mM PSS (triangles fermés)

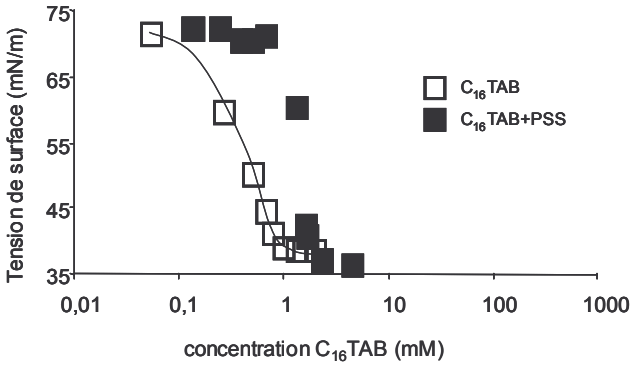


Figure I-70 : Isothermes du C_{16}TAB (triangles ouverts) et du C_{16}TAB + 2,4 mM PSS (triangles fermés)

I.D.2.b. Ellipsométrie

Sur la Figure I-71 sont superposées les évolutions de l'ellipticité avec la concentration en tensioactif pour le C_8TAB, le C_{10}TAB, le C_{12}TAB et le C_{14}TAB.

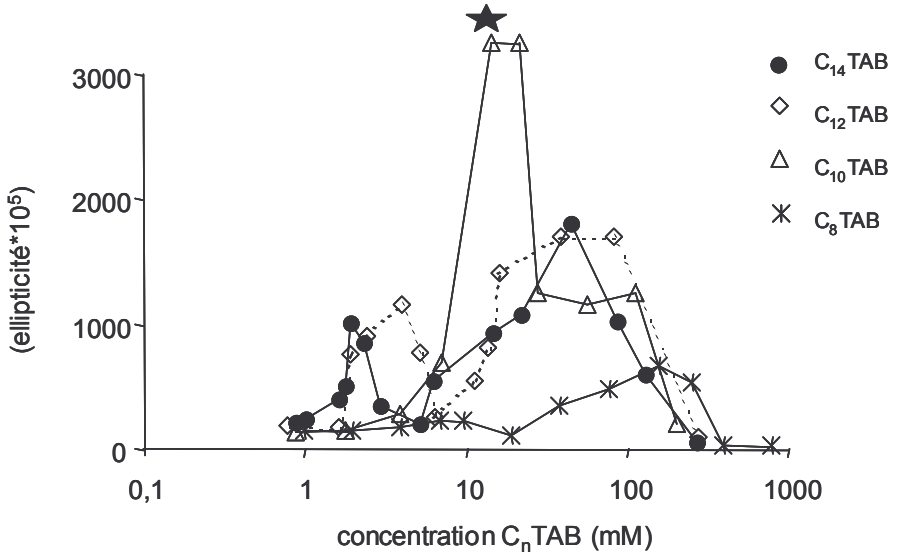


Figure I-71 : Ellipticité en fonction de la concentration en tensioactif C_nTAB, pour n = 8, 10, 12, 14

Le cas du C_{14}TAB est très similaire au cas du C_{12}TAB commenté en I.D.1. On reconnaît les deux zones d'adsorption des complexes (précipitation de surface et ressolubilisation) ainsi que la zone de faible ellipticité (désorption partielle lors de la précipitation). Les valeurs absolues d'ellipticité sont très proches pour les deux tensioactifs.

En revanche, le cas du C_{10}TAB est très différent. Pour ce tensioactif, la courbe d'ellipticité ne comporte qu'un seul maximum d'ellipticité. Par ailleurs, la valeur de l'ellipticité à ce maximum est bien plus élevée (3000.10^{-5}) pour le C_{10}TAB que pour les autres tensioactifs, ce qui indique une très forte adsorption.
Pour le vérifier, nous avons effectué une expérience supplémentaire sur la solution de C_{10}TAB 14mM représentée par une étoile sur la Figure I-71. Lors des mesures d'ellipsométrie, nous avons essayé de « casser » la surface de l'eau avec une aiguille : nous avons découpé la couche en petits carrés millimétriques en promenant la pointe de l'aiguille plusieurs fois à travers la couche. A l'œil nu, on peut alors repérer les zones fracturées. Alors qu'avant le « découpage » de l'interface, l'ellipticité est de 3600.10^{-5}, après cette expérience, l'ellipticité chute vers 1200.10^{-5} (environ trois fois moins). Cependant en l'espace de quelques minutes, l'ellipticité retrouve sa valeur de départ. Cela montre que la couche formée peut se cicatriser. En revanche, il est difficile de savoir si la structure de l'interface après cicatrisation est identique à la structure avant le « découpage ».

Dans le cas du C_8TAB, l'unique pic d'ellipticité est caractérisé par une valeur d'ellipticité quatre fois plus faible que pour les C_{12} et C_{14}TAB. Ce résultat confirme que le C_8TAB n'est pas assez hydrophobe pour rendre les complexes très tensioactifs.

I.D.2.c. Etude du drainage des films de savon

Le cas du C_{14}TAB est complètement identique au cas du C_{12}TAB, caractérisé par une zone où des agrégats sont formés dans les films, une zone où les films sont fragiles à cause de la désorption des complexes lors de la précipitation, une zone où l'on peut observer des canaux blancs dans un Film Noir de Newton, et une zone de drainage rapide et de structuration du film par les micelles de tensioactif.

Dans le cas du C_8TAB, les films de savon sont très fragiles pour toutes les concentrations en tensioactifs et cassent quelques secondes après leur formation. La chaîne

hydrophobe du C_8TAB n'est pas assez longue pour rendre les complexes C_8TAB/PSS assez tensioactifs pour stabiliser les films de savon correspondants.

Dans le cas du C_{10}TAB, le drainage est symétrique et les films contiennent des agrégats sur une large gamme de concentration.

I.D.2.d. Complexation dans le volume

Turbidité

Contrairement au C_{12}TAB et au C_{14}TAB les solutions mixtes contenant le C_8TAB restent toutes limpides quelque soit la concentration en tensioactif. Encore une fois, le comportement du C_{10}TAB est intermédiaire : aucune précipitation macroscopique n'est observée, mais il existe une zone de concentration, entre 14 et 115 mM, correspondant au maximum d'ellipticité, où les solutions deviennent turbides.
La Figure I-72 indique la concentration en tensioactif C_nTAB qu'il faut atteindre pour observer des solutions turbides.

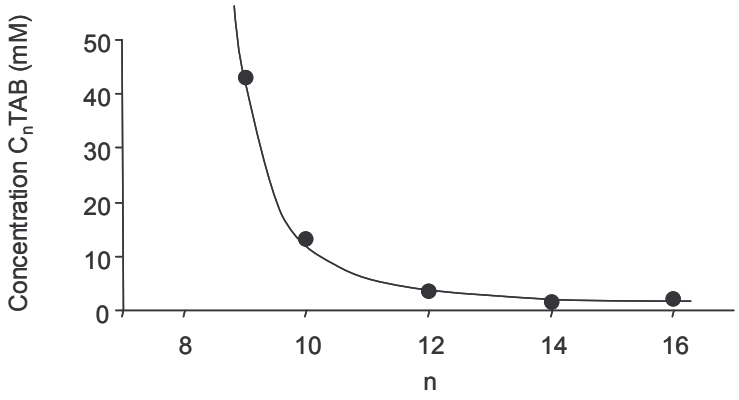


Figure I-72 : concentration critique en tensioactif C_nTAB au delà de laquelle les solutions sont turbides, en fonction de n. Pour le C_8TAB, cette concentration est infinie, puisque les solutions sont toutes limpides.

Moins le tensioactif est hydrophobe, plus il faut augmenter sa concentration pour rendre les complexes insolubles. Ces résultats sont en accord avec de nombreuses études de diagrammes

de phase polymères/tensioactifs qui montrent que plus le tensioactif est hydrophobe, plus la zone de séparation de phase est étendue[71, 80].

Isotherme de fixation du $C_{12}TAB$ et du $C_{14}TAB$ avec le PSS

Cette fois, au lieu d'utiliser une concentration de 2,4 mM de monomères de PSS, nous avons travaillé avec des solutions contenant 1 mM de PSS en présence de 10 mM de NaCl. Nous avons procédé de cette manière afin de limiter l'adsorption du PSS sur l'électrode, comme indiqué dans la Référence. Nous sommes conscients que la présence de sel peut écranter les interactions entre le PSS et le $C_{12}TAB$, et modifier la conformation des complexes en solution, mais nous pensons que la comparaison qualitative des deux tensioactifs reste possible. Si l'on représente les résultats sous la même forme que la Figure I-64, c'est-à-dire le paramètre de fixation β en fonction de la concentration totale en tensioactif, les courbes correspondant au $C_{12}TAB$ et au $C_{14}TAB$ sont superposées. En revanche, comme les courbes de calibration sont différentes, si l'on trace les isothermes de fixation pour les deux tensioactifs, ceux-ci ont un comportement différent (Figure I-73). En effet, la fixation du $C_{14}TAB$ démarre à de plus faibles concentrations en tensioactifs libres et les chaînes de PSS deviennent saturées en $C_{14}TAB$ pour un degré de fixation de 1, alors que les complexes $C_{12}TAB$/PSS semblent saturer à un degré de fixation de 0.8.

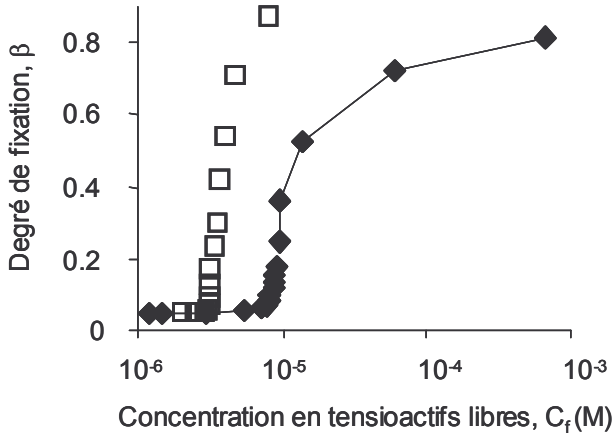


Figure I-73 : Isothermes de fixation du $C_{12}TAB$ et du $C_{14}TAB$ avec 1mM de PSS en présence de 10 mM de sel

Cette différence de comportement a déjà été observée dans la littérature et est due au fait que le $C_{14}TAB$ est plus hydrophobe que le $C_{12}TAB$[80]. Mesurer les isothermes de fixation des autres C_nTAB avec le PSS permettrait de vérifier plus clairement la tendance observée avec le $C_{12}TAB$ et le $C_{14}TAB$.

I.D.2.e. Conclusion sur l'influence de l'hydrophobie du tensioactif

La combinaison des résultats de tensiométrie, d'ellipsométrie (surface), ainsi que des observations de drainage (deux surfaces) et de turbidité (volume) met en évidence une relation étroite entre le diagramme de phases des systèmes polyélectrolyte/tensioactif et leur adsorption (Figure I-74).

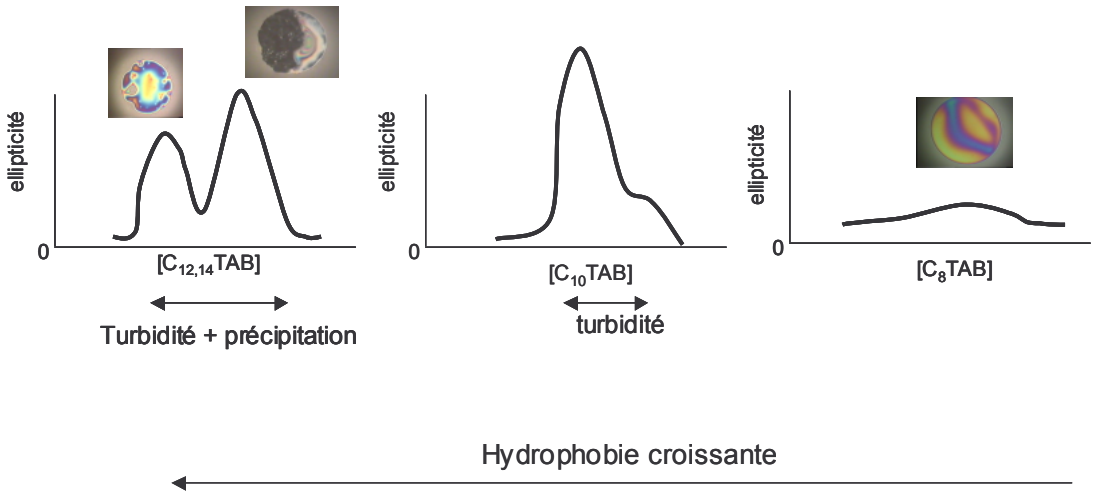


Figure I-74 : Résumé des résultats ellipsométriques, de drainage et de turbidité

La formation d'une phase précipitée s'accompagne toujours de la désorption des complexes de l'interface. Lorsque les solutions ne précipitent pas, mais restent turbides et homogènes, comme dans le cas du C_{10}TAB, la zone de concentration en tensioactifs où les complexes sont les plus hydrophobes est caractérisée par une forte adsorption à l'interface eau-air. Enfin, dans le cas du tensioactif le moins hydrophobe, les complexes formés sont peu hydrophobes ce qui se traduit par une absence de turbidité, et une faible adsorption à l'interface eau-air.

Cela peut se comprendre par une compétition entre précipitation et adsorption pour ces chaînes de complexes qui sont en mauvais solvant dans l'eau. L'adsorption représente un gain énergétique pour les chaînes hydrophobes en solution. Mais lorsque l'hydrophobie devient trop élevée il semble plus favorable de créer une nouvelle phase concentrée. D'où l'existence d'une longueur de chaîne hydrophobe intermédiaire pour laquelle les complexes C_nTAB/PSS s'adsorbent fortement à l'interface eau-air sans précipiter de façon macroscopique. Il en

résulte que les complexes formés avec les tensioactifs les plus hydrophobes ne sont pas nécessairement ceux qui s'adsorbent en plus grande quantité à l'interface eau-air.

Ce résultat peut être rapproché de l'étude théorique de Rajesh *et al.*[31], que nous avons présentée en section I.A.2.b. Leurs résultats montrent que le comportement de chaînes près d'une surface attractive dépend des paramètres d'interaction monomère-monomère et monomère-surface. Une transition de désorption d'un globule hydrophobe de la surface vers le volume est prédite lorsque l'attraction du globule pour la surface diminue. Dans notre cas, les paramètres à prendre en compte seraient l'attraction entre deux groupements CH_2 de queues hydrophobes voisines, ainsi que l'interaction entre un groupement CH_2 et la surface eau-air et aussi le paramètre d'interaction CH_2-eau.

D'un point de vue expérimental, notre étude a également permis de montrer que l'ellipsométrie et la tensiométrie sont deux techniques complémentaires. Alors que les isothermes de tension de surface montrent une grande différence entre le C_{12}TAB et le C_{14}TAB, nos mesures d'ellipsométrie, et nos observations de drainage semblent montrer que leur adsorption avec le PSS est pourtant très similaire. Les résultats de tensiométrie sont donc à interpréter avec prudence.

I.D.3. INFLUENCE DU RATIO MOLAIRE [C_NTAB]/[PSS]

Comme nous l'avons vu, l'hydrophobie des complexes PSS/C_nTAB a une grande influence sur leur diagramme de phase et leur adsorption. On peut modifier l'hydrophobie des complexes polyélectrolyte/tensioactif en augmentant la concentration en tensioactif pour une concentration donnée en PSS. Nous avons même montré en section I.D.1.b, que dans une certaine gamme de concentration, augmenter le ratio des concentrations tensioactif / PSS revient presque exactement à augmenter le taux de greffage des chaînes de PSS en queues hydrophobes des molécules de C_{12}TAB. Il semble donc que le ratio tensioactif/polymère est un des paramètres-clés qui gouvernent la complexation polyélectrolytes/tensioactifs de charge opposée. Afin de déterminer dans quelle mesure ce paramètre gouverne l'adsorption des complexes polyélectrolyte/tensioactif à l'interface eau-air, nous présentons une étude systématique de l'influence du ratio [C_nTAB]/[PSS] sur l'adsorption des complexes C_{14}TAB/PSS et C_{12}TAB/PSS, pour plusieurs concentrations en PSS, comprises entre 0,5 et 5 mM.

I.D.3.a. Cas du C_{14}TAB

La Figure I-75 représente les isothermes de tension de surface du C_{14}TAB/PSS (Mw = 43K) pour des concentrations en monomères de PSS de 0,48, 0,96, 1,68, 2,4 et 4,8 mM. La Figure I-76 représente ces mêmes isothermes, non pas en fonction de la concentration en C_{14}TAB, mais en fonction du ratio C_{14}TAB/PSS (que l'on appellera ratio s/p par la suite).

Lorsque l'on augmente la concentration en PSS, les isothermes sont décalés vers des concentrations plus élevées en tensioactif. En effet, plus le nombre de chaînes de PSS en solution est important, plus il faut ajouter de molécules de C_{14}TAB pour les saturer, et les rendre tensioactifs, ce qui est en accord avec des études précédentes[75, 77]. Notons également que le minimum en tension de surface avant la CMC, déjà observé pour le mélange C_{12}TAB/PSS, est plus marqué pour les faibles concentrations en PSS.

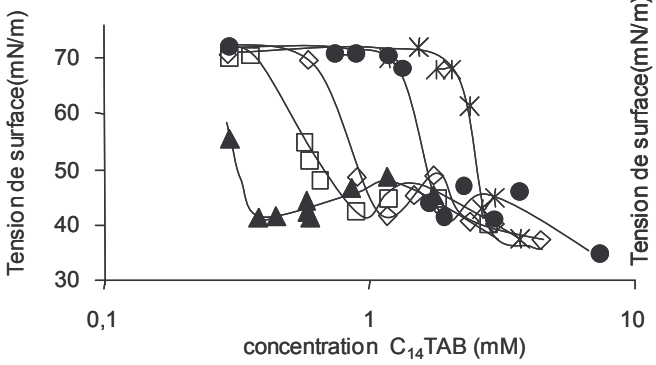


Figure I-75 : Isothermes de tension de surface du $C_{14}TAB$ + PSS en fonction de la concentration en PSS.

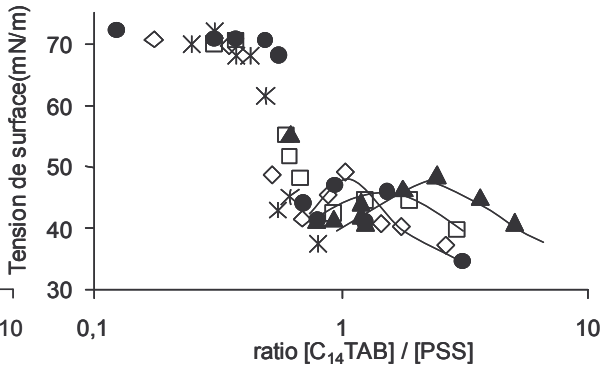


Figure I-76 : Mêmes isothermes renormalisés par la concentration en PSS : γ en fonction du ratio $[C_{12}TAB]/[PSS]$

Triangles pleins : 0,48 mM, carrés ouverts : 0,96 mM, losanges ouverts : 1,68 mM, cercles pleins : 2,4 mM et étoiles : 4,8mM de PSS. Les lignes sont des guides pour les yeux.

Une fois renormalisés par la concentration en PSS, les isothermes de tension de surface se confondent tous en une seule courbe, sur une plage de ratio allant jusqu'au minimum de tension de surface (ratio de 0,8). L'amplitude de la remontée de la tension de surface après ce minimum dépend de la concentration en PSS, comme nous venons de le voir. Ce résultat montre que pour un ratio s/p donné, la tension de surface ne dépend pas de la concentration en PSS sur un ordre de grandeur de concentrations.

Afin de confirmer ce résultat intéressant, nous avons effectué des expériences complémentaires : nous avons préparé de nouveaux mélanges $C_{14}TAB$/PSS à différents ratios s/p (0,3 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,8), que nous avons dilués plusieurs fois. Nous avons donc à notre disposition plusieurs séries de solutions caractérisées par des ratios s/p constants et des concentrations décroissantes en PSS, dont nous avons mesuré la tension de surface. Les résultats correspondants (Figure I-77) confirment qu'à ratio imposé, la tension de surface reste constante en fonction de la concentration en monomères de PSS sur plus d'un ordre de grandeur. Nous avons limité notre étude à cette gamme de concentration en PSS comprise entre 0,5 et 5 mM, car au delà de 5 mM, les solutions deviennent visqueuses à cause des enchevêtrements entre les chaînes de PSS dans le volume, ce qui complique l'interprétation des mesures de tension de surface. Nous avons également maintenu la concentration en monomères de PSS au dessus de 0,2 mM, car pour des solutions plus diluées, il existe un risque que les complexes s'adsorbent tous à la surface de l'eau, sans qu'il n'y ait de réservoir

dans le volume. Alors la tension de surface peut devenir très sensible à l'aire de l'interface étudiée et aboutir à des résultats peu reproductibles.

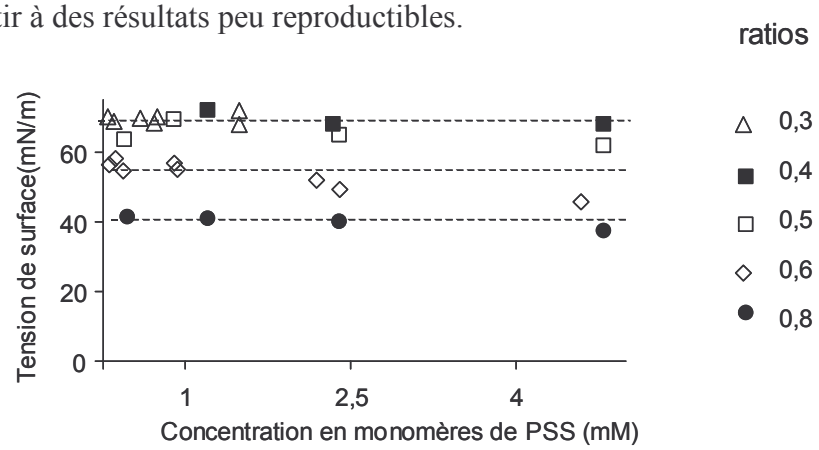


Figure I-77 : Tension de surface de mélanges C_{14}TAB/PSS pour des ratios s/p de 0.3 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,8 en fonction de la concentration en monomères de PSS croissante

Une autre façon de présenter les résultats de tensiométrie consiste à reporter la valeur de la concentration en C_{14}TAB pour laquelle est mesurée le minimum de la tension de surface (que nous appellerons C_{min}) en fonction de la concentration en monomères de PSS (Figure I-78). C_{min} varie linéairement avec PSS, avec une pente de 0,8 qui correspond au ratio s/p du minimum de tension de surface. Or, la rupture de pente dans l'isotherme de tension de surface a été attribuée en section à la précipitation de surface, et aux prémices de la précipitation macroscopique. Le ratio de 0,8 représente donc le ratio critique pour lequel les complexes C_{14}TAB/PSS précipitent à l'interface.

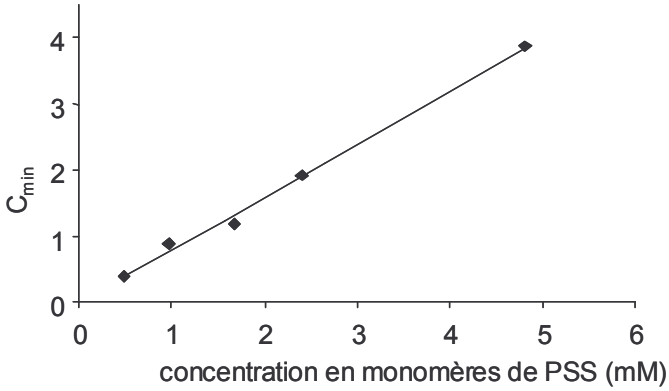


Figure I-78 : Concentration en tensioactifs C_{min} (pour laquelle on observe la rupture de pente dans l'isotherme de tension de surface) en fonction de la concentration en monomères de PSS

Nous présentons également deux courbes d'ellipticité en fonction de la concentration en tensioactif puis les mêmes renormalisées par la concentration en PSS à 0,96 et 2,4 mM. On

remarque tout d'abord sur la Figure I-81 que la courbe correspondant à une concentration de 2,4 mM de PSS est décalée vers de plus grandes concentrations en C_{14}TAB que la courbe correspondant à 0,96 mM, comme nous l'avons déjà observé pour les isothermes de tension de surface.

Après renormalisation par la concentration en PSS, les courbes se superposent pour un ratio s/p restant inférieur à 1, confirmant les mesures de tensiométrie (Figure I-80). Signalons que les mesures d'ellipsométrie sont effectuées sur des mélanges différents de ceux utilisés pour la tensiométrie, ce qui rend l'effet de la renormalisation encore plus robuste.

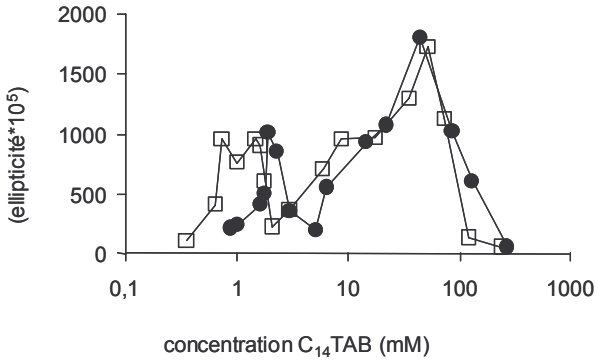


Figure I-79 : Courbes d'ellipticité du C_{14}TAB en fonction de la conc. En C_{14}TAB, pour [PSS] = 0.96 mM (carrés ouverts) et [PSS] = 2.4 mM (cercles fermés)

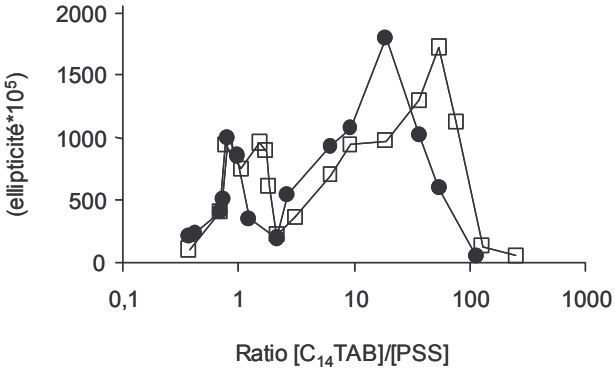


Figure I-80 : Même courbe représentée en fonction du ratio s/p

I.D.3.b. Cas du C_{12}TAB

Afin de déterminer si ce résultat est général, nous avons effectué des mesures de tensiométrie et d'ellipsométrie pour le C_{12}TAB pour des concentrations en PSS de 2,4 et 4,8 mM (Figure I-81 et Figure I-83).

Similairement au cas du C_{14}TAB, les courbes se superposent lorsque la tension de surface et l'ellipticité sont tracées en fonction du ratio s/p, pour des ratios s/p inférieurs à 1 (Figure I-82

et Figure I-84). Ce résultat confirme que le ratio s/p est un paramètre clef qui influence l'adsorption des complexes C_nTAB/PSS.

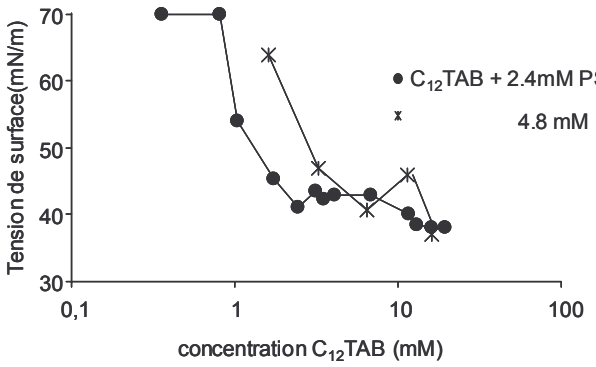


Figure I-81 : isotherme classique C_{12}TAB + PSS 2,4 mM (cercles pleins), 4,8 mM PSS (étoiles)

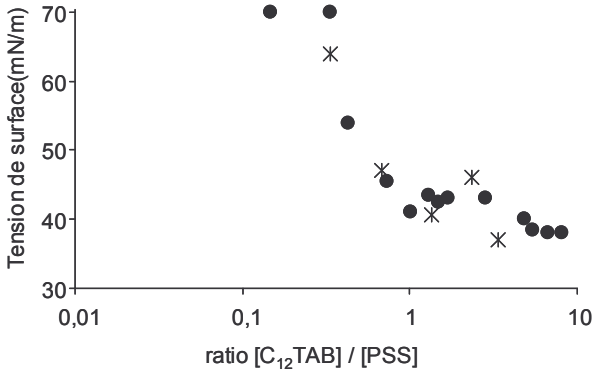


Figure I-82 : isotherme renormalisé par le ratio s/p

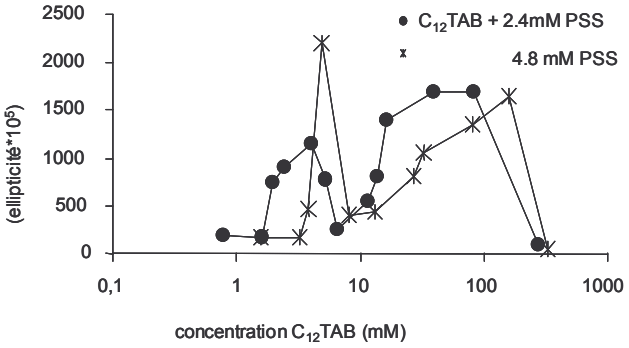


Figure I-83: courbes d'ellipticité du C_{12}TAB en fonction de la concentration en C_{12}TAB, pour [PSS] = 2,4 mM (cercles fermés) et [PSS] = 4,8 mM (étoiles)

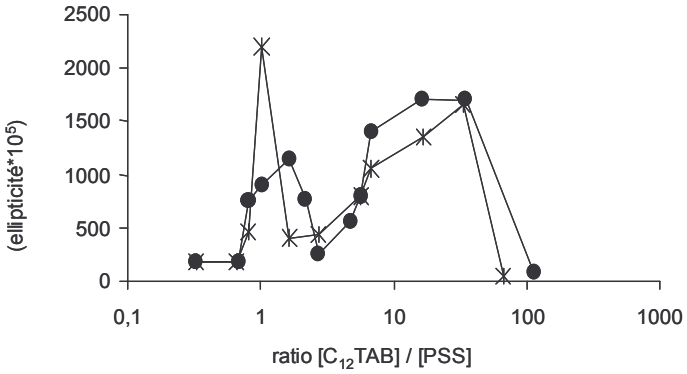


Figure I-84: mêmes courbes représentée en fonction du ratio s/p

On peut également constater que dans le cas du C_{12}TAB, le ratio s/p critique pour lequel le minimum de tension de surface est observé est égal à 1.

Complexation en volume

La Figure I-85 représente la force électromotrice de la solution, en fonction de la concentration en C_{12}TAB, pour deux concentrations en PSS : 1 mM et 2,4 mM. Notons que comme dans la

section précédente, les solutions contiennent 10 mM de NaCl, afin de limiter l'adsorption du PSS sur l'électrode[75].

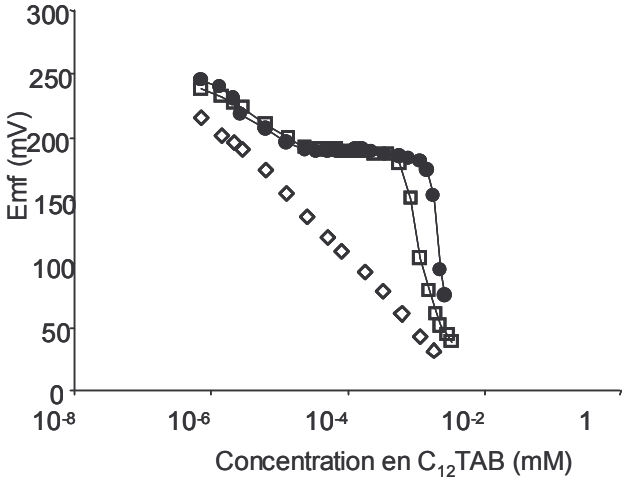


Figure I-85 : force électromotrice de la solution en fonction de la concentration en $C_{12}TAB$ pour une solution contenant 1mM de PSS + 10mM NaCl(carrés ouverts), et une solution contenant 2,4 mM PSS + 10 mM NaCl (cercles pleins). Les losanges ouverts représentent la courbe de calibration du $C_{12}TAB$.

Le plateau de la courbe correspondant à la concentration la plus élevée (2,4 mM) s'achève à de plus grandes concentrations que celui de la courbe correspondant à une concentration de 1 mM. Ce résultat confirme qu'il est nécessaire d'ajouter plus de molécules de tensioactifs pour saturer les chaînes de PSS, lorsque la concentration en PSS augmente. On retrouve ici pourquoi les isothermes de tension de surface sont décalés vers de plus grandes concentrations en tensioactif, lorsque la concentration en PSS augmente.

I.D.3.c. Discussion sur l'influence du ratio s/p

Le principal résultat de cette partie est que le ratio s/p est le paramètre pertinent qui détermine l'hydrophobie des complexes polymères/tensioactifs. Celui-ci influence solubilité ainsi que leur comportement à l'interface eau-air. Plusieurs commentaires s'imposent à propos de ce résultat :

- Considérons nos complexes C_nTAB/PSS à un ratio s/p donné comme des « objets » ayant une hydrophobie donnée. Nous avons vu que modifier le ratio s/p revient à modifier leur hydrophobie, leur structure, leur densité à l'interface eau-air et donc la tension de surface. Nos résultats montrent que pour un ratio fixé, la tension de surface des solutions de ces objets ne dépend pas de leur concentration. Ce résultat peut paraître surprenant au premier abord. En effet, l'équation de Gibbs montre que la tension de surface d'une solution de tensioactifs

dépend de la concentration. Bien évidemment, cette équation ne s'applique pas simplement aux polymères, puisque les molécules forment des boucles, et même des agrégats en surface qui ne sont pas pris en compte. Cependant, en gardant le raisonnement de l'équation de Gibbs, le fait que la tension de surface ne soit pas modifiée par la concentration en objets hydrophobes peut indiquer que la surface est saturée en objets, ce qui est en accord avec le fait que les polymères sont des molécules capables de saturer une interface à très basse concentration (voir section I.A.2.b).

-Concernant le cas particulier du C_{14}TAB/2,4mM PSS, nous avons été surpris en section I.D.2 par le fait que les tensions de surface des mélanges C_{14}TAB/PSS sont plus élevées que celles du C_{14}TAB pur. Dans cette section, on constate que les isothermes C_{14}TAB/PSS passent en dessous de l'isotherme du C_{14}TAB, pour des concentrations en PSS inférieures à 1,68 mM. Par ailleurs, l'ellipsométrie a montré que le comportement de ces mélanges en fonction du ratio s/p est le même quelque soit la concentration en polymère. Ce résultat montre donc que l'interprétation de mesures de tensiométrie est délicate. Il est par ailleurs utile de coupler cette technique avec l'ellipsométrie (ou la réflectivité de rayons X ou de neutrons) pour avoir une meilleure compréhension du système.

-Enfin, reprenons le travail de Rajesh *et al.*[31], que nous avons décrit en section I.A.2.b(ii). Les auteurs montrent qu'une chaîne de polymère près d'un mur attractif peut former un globule en surface ou en volume ou peut avoir une configuration étendue selon les potentiels d'interaction monomère-surface et monomère-monomère, U et W respectivement. A bas ratio s/p, les chaînes sont tout d'abord très chargées et restent donc en volume. A des ratios s/p plus élevés, les chaînes s'adsorbent d'abord certainement en configuration étirée, et précipitent en surface à des ratios proches de 1. Enfin, les chaînes se désorbent pour précipiter en volume. Si on reprend le raisonnement de ces auteurs, augmenter le ratio s/p revient à faire varier alternativement U et W, ce qui paraît surprenant (Figure I-86).

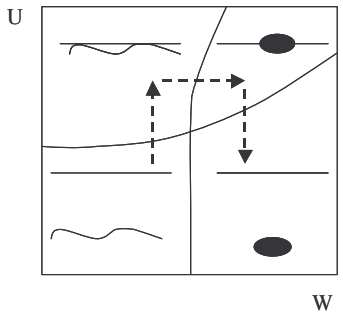


Figure I-86 : chemin parcouru lorsque le ratio s/p augmente de 0 à 2

Lorsque le ratio passe de 2 à 100, les chaînes parcourent le chemin inverse. Qualitativement, nos résultats montrent que modifier le ratio s/p revient à modifier la qualité du solvant pour la chaîne, ainsi que sa conformation et son affinité pour la surface. Il existe une « compétition » entre la précipitation et l'adsorption : des chaînes très hydrophobes précipitent et déplètent la surface et des chaînes très peu hydrophobes restent solubilisées en volume. Il existe donc deux gammes de ratios intermédiaires pour lesquelles les chaînes s'adsorbent à l'interface sans précipiter.

I.D.3.d. Conclusion

Nos résultats montrent que le ratio s/p est le paramètre clé permettant de moduler l'hydrophobie des complexes tensioactifs/polymères. Augmenter le ratio s/p revient en effet à modifier le degré de substitution des chaînes de PSS en queues hydrophobes et ainsi la qualité du solvant pour les complexes et leur affinité pour la surface. A bas ratio, les chaînes sont chargées : elles n'ont pas d'affinité pour la surface et ne s'y adsorbent pas. Puis, les chaînes s'adsorbent fortement, voire précipitent en surface avant de précipiter en volume. L'interprétation complète de nos résultats est délicate, mais il semble que selon l'hydrophobie des complexes, il existe une compétition entre précipitation et adsorption pour les complexes polyélectrolytes/tensioactifs.

I.D.4. INFLUENCE DE LA MASSE MOLECULAIRE DU POLYELECTROLYTE

I.D.4.a. Questions

Nous avons vu que l'hydrophobie des complexes C_nTAB/PSS influence beaucoup leur adsorption ainsi que leur précipitation. La compétition entre ces deux phénomènes est intimement reliée aux potentiels d'interaction entre complexes, ainsi qu'entre les complexes et l'eau ou les complexes et la surface.
On peut à présent supposer qu'il existe aussi une composante d'origine entropique à cette compétition entre adsorption et précipitation et que la masse moléculaire des molécules de PSS utilisées doit avoir une grande influence sur leur comportement en solution et aux interfaces. En effet, de longues molécules perdent plus d'entropie de conformation que de petites molécules lorsqu'elles sont confinées, mais elles perdent moins d'entropie de translation. On sait aussi que de longues chaînes de polymère ont une tendance plus marquée à la séparation de phase que de petites molécules, encore pour des raisons entropiques. Modifier la masse moléculaire des PSS devrait donc avoir plusieurs effets sur leur comportement en solution et aux interfaces. Une étude systématique de l'adsorption de nos complexes en fonction de la masse moléculaire nous permettra de mieux connaître l'importance relative de chacune de ces composantes.

Une telle étude soulève d'autres questions intéressantes : nous avons vu que nos complexes C_nTAB/PSS forment des gels à la surface de l'eau et dans les films de savon. Par « gel », on entend matériau semi-solide probablement enchevêtré, dont les temps de réarrangements sont très longs. Il paraît probable que la masse moléculaire joue un grand rôle dans leur formation : de petites masses moléculaires, pense-t-on, vont diminuer les possibilités d'enchevêtrement et ainsi accélérer les dynamiques. Les questions posées ici sont alors : existe-t-il une masse moléculaire critique pour laquelle ces gels de surface se forment ? En d'autres mots, existe-t-il une masse moléculaire critique au dessous de laquelle les propriétés interfaciales seraient particulières des « *oligoélectrolytes* » et au delà de laquelle elles seraient bien caractéristiques des « *polyélectrolytes »*?

Pour répondre à ces questions, nous avons utilisé les mêmes techniques expérimentales que précédemment (en surface : l'ellipsométrie, la tensiométrie, la Thin-Film Balance ; en volume : les électrodes spécifiques et les observations de turbidité) pour étudier la complexation volumique et en surface du C_{12}TAB avec des PSS comprenant 1, 6, 20, 30, 206, 375 et 745 monomères[124]. Ces PSS sont respectivement de masse moléculaire M_w = 208, 1290, 4400, 6600, 43000, 78000 et 155000 g/mol et nous les appellerons respectivement PSS 208, 1290, 4400, 6600, 43K, 78K et 155K. La concentration utilisée est fixée à 2,4 mM de monomères de PSS. *Dans cette étude, nous travaillons donc à nombre de monomères de PSS constant ; En augmentant M_w, c'est la connectivité de ces monomères en solution qui est modifiée*.
Dans la section I.D.4.e, nous présenterons un cas limite de cette étude : l'adsorption du C_{14}TAB avec des tensioactifs alkylsulfonate de charge opposée.

I.D.4.b. Etude à l'interface eau-air

Tensiométrie

Remarques générales

La Figure I-87 présente les isothermes de tension de surface du C_{12}TAB avec 2,4 mM de PSS de masse moléculaire croissante. Précisons que la tension de surface de chacune des solutions préparées avec uniquement 2,4 mM de PSS de différentes masses est de 72mN/m, donc sans adsorption mesurable à l'interface eau-air.
On distingue clairement deux régimes différents pour les PSS de petite masse molaire (208 et 1290) et les PSS de grande masse molaire (4400, 6600, 43K, 78K).

Comme pour le PSS 43K, les grands PSS (N = 20-375) sont caractérisés par une forte baisse « synergique » de la tension de surface, que nous avons déjà expliquée dans les sections précédentes, suivie d'une remontée légère de la tension de surface, puis d'une nouvelle baisse aux environs de la CMC.

En revanche, le cas des PSS 208 et 1290, correspondant à 1 et 6 monomères est plus intriguant. La tension de surface des mélanges C_{12}TAB/PSS commence à décroître à partir de très faibles concentrations en C_{12}TAB : pour le PSS 1290, la tension de surface est de 37

mN/m dès 0,2 mM de C_{12}TAB. Dans le cas du PSS 208, la tension de surface atteint 29 mN/m à 3,2 mM de C_{12}TAB, puis remonte ensuite jusque 32 mN/m. Les tensions de surface atteintes par les mélanges comprenant le PSS 208 sont donc bien plus basses que celles mesurées avec tous les autres PSS. Pareillement aux autres PSS, il existe donc un synergisme entre le tensioactif et ces deux oligomères, mais d'une amplitude bien supérieure.

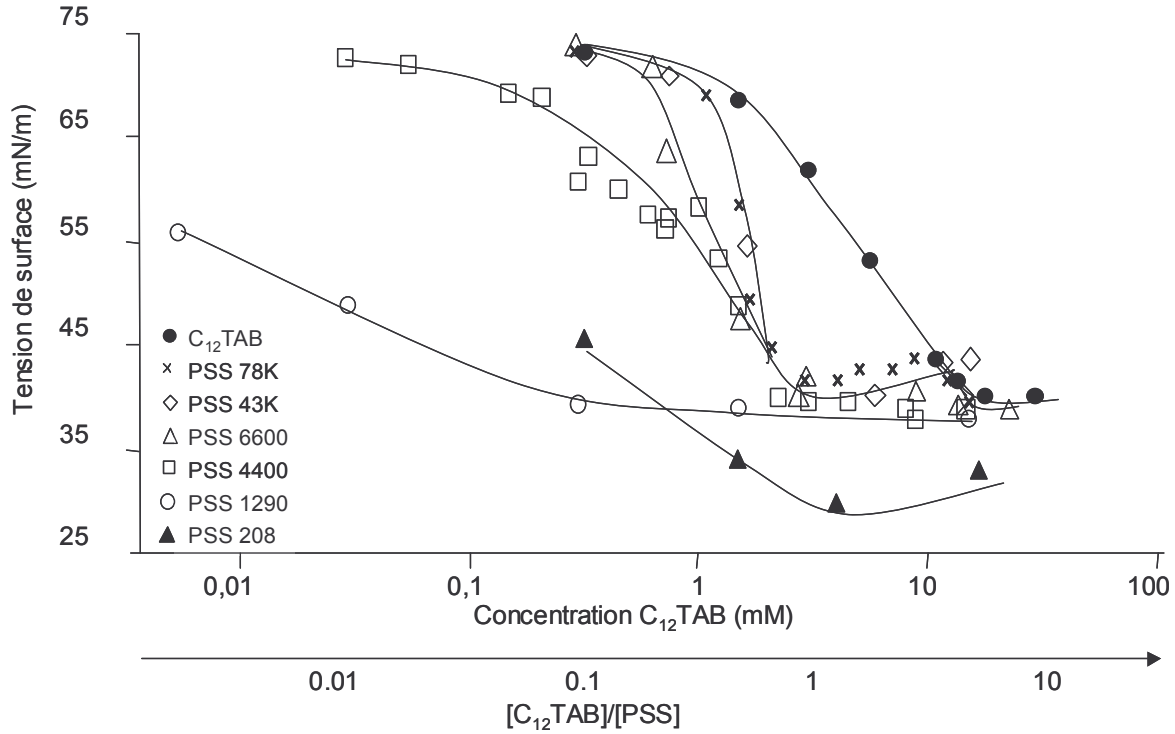


Figure I-87 : Isotherme de tension de surface du C_{12}TAB avec 2,4 mM PSS de masses moléculaires Mw = 208, 1290, 4400, 6600, 43K, 78K. les lignes continues sont des guides pour les yeux

Ces mesures montrent donc qu'il existe une sorte de *transition entre un régime « oligoélectrolyte » caractérisé par de très faibles tensions de surface (Mw<4400), et un régime « polyélectrolyte » au delà de 20 monomères*.

Cas du PSS 1290 (N = 6) : effet des bouts de chaîne ?

Lors de la caractérisation de nos échantillons (section I.B) par RMN et MALDI-TOF, nous avons vu que les bouts de chaîne des PSS ont un caractère hydrophobe, puisqu'ils comportent quatre atomes de carbone. On peut donc penser que pour le PSS 1290, qui ne contient que 12 atomes de carbone sur son squelette, ces 4 atomes de carbone apportent une hydrophobie non négligeable à la chaîne. De plus, la concentration en bouts de chaîne en solution est 5 fois plus importante pour le PSS 1290 que pour les solutions de PSS 6600. Cela pourrait éventuellement expliquer les très faibles tensions de surface que nous avons reportées pour le PSS 1290. En

effet, des études théoriques et expérimentales[125, 126] ont montré qu'il est possible d'observer une diminution de la tension de surface lorsque la masse moléculaire décroît dans le cas de polymères hydrophiles ayant des bouts de chaînes avec des attractions spécifiques avec la surface.

Cependant, la tension de surface de la solution de 2,4 mM de PSS 1290 étant de 72mN/m, l'hydrophobie des bouts de chaîne n'est pas suffisante pour expliquer nos résultats. En revanche, il est possible que les bouts de chaîne puissent avoir un effet synergique et interagir de façon hydrophobe avec le C_{12}TAB en aidant les molécules de tensioactifs à former des couches compactes à la surface de l'eau.

Cas du PSS 208 (N=1) :

Comme nous l'avons déterminé par RMN, le PSS 208 n'est ni un polymère, ni même un oligomère. Sa formule exacte est celle du sodium éthylbenzène sulfonate, $C_8H_9SO_3^-$, Na^+. A première vue, PSS 208 est donc un sel complexe. Cependant, l'ajout de 2,4 mM de KBr ou de NaCl aux solutions de C_{12}TAB sans PSS ne résulte pas en des baisses de la tension de surface de plus de 10 mN/m et ne sauraient expliquer les fortes baisses de la tension de surface obtenues avec PSS 208. En fait, PSS 208 contient un ion sulfonate et 8 atomes de carbone : c'est donc presque un co-surfactant du C_{12}TAB. Il est donc fort probable que le cas du système C_{12}TAB/PSS 208 s'apparente au cas des mélanges « *catanioniques* », mélanges entre deux tensioactifs de charges opposées. Ces systèmes sont très connus pour diminuer de façon impressionnante la tension de surface, à cause d'une forte diminution de l'aire par molécule de tensioactif[127] et de la formation de couches très compactes à l'interface eau-air. Xiao et Bao[128] ont mesuré la tension de surface de solutions de SDS et de C_{12}TAB. Ils ont aussi observé une très forte diminution de la tension de surface. De plus, leurs mesures montrent également une légère remontée de γ aux alentours de la CMC, que les auteurs attribuent à la formation de micelles mixtes de C_{12}TAB et de SDS, ce qui pourrait tout à fait être notre cas. Nous présenterons des résultats concernant la tensiométrie de mélanges de C_{14}TAB et de tensioactifs sulfonés dans la section I.D.4.e.

Ellipsométrie

Les figures ci-dessous présentent les valeurs d'ellipticité mesurées en fonction de la concentration en C_{12}TAB, pour les PSS 43K, 78K et 155K (Figure I-88) et pour les PSS 208, 1290, 4400, 6600 (Figure I-89).

Cas des grands PSS : N ≥ 200

Le cas du PSS 78K est très similaire au cas du PSS 43K, que nous avons déjà commenté. La courbe du PSS 78 K présente en effet deux pics d'ellipticité, séparés par un minimum, correspondant à la précipitation des complexes très hydrophobes et à leur désorption partielle de l'interface eau-air.

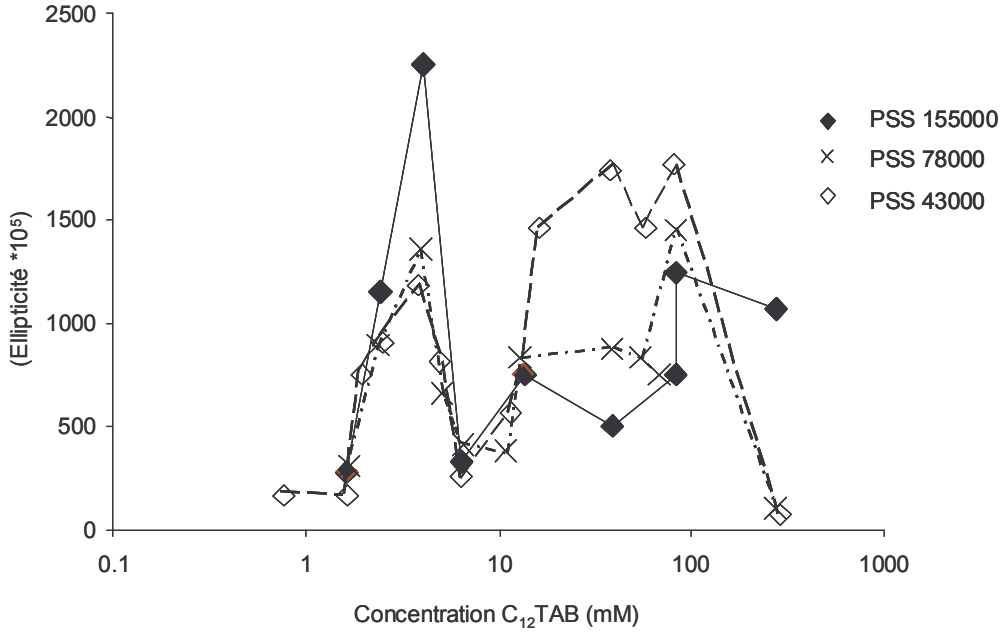


Figure I-88 : Ellipticité en fonction de la concentration en $C_{12}TAB$, pour les PSS 43K, 78K et 155K

Cependant, dans le cas du PSS 78K, il faut atteindre des concentrations plus importantes en $C_{12}TAB$ pour ressolubiliser les complexes $C_{12}TAB$/PSS et pour que l'ellipticité remonte à 1600.10^{-5}.

Dans le cas du PSS 155K, cette tendance est encore plus prononcée, puisque l'ellipticité ne remonte pas à 1600.10^{-5} sur la gamme de concentrations étudiée. On n'observe pas non plus de resolubilisation totale des complexes au delà de 80 mM. Ce résultat est certainement dû à l'élargissement de la zone de précipitation dans le diagramme de phase PSS-$C_{12}TAB$-H_2O lorsque la masse moléculaire augmente, et cela pour des raisons entropiques. Il est probable que pour des concentrations plus élevées en $C_{12}TAB$, l'ellipticité atteigne de plus hautes valeurs et retourne à 100.10^{-5} pour des concentrations encore plus élevées qui deviennent difficiles à étudier expérimentalement à cause de la viscosité des solutions.

Dans le cas du PSS 155K, la valeur du premier maximum en ellipticité est en revanche bien plus élevée que pour les PSS 43K et 78K. L'ellipticité atteint 2400.10^{-5} pour le PSS 155K contre 1300.10^{-5} pour le PSS 43K.

Cas des petits PSS : N < 200

Le cas des PSS 208, 1290, 4400 et 6600 est très différent, puisque les courbes d'ellipticité ne comportent qu'un seul maximum d'ellipticité. Par exemple, pour le PSS 6600, l'ellipticité atteint 1200.10^{-5} pour 5mM de $C_{12}TAB$ puis chute à 200.10^{-5} au delà de 50 mM.

Plus la masse moléculaire diminue, plus la zone de forte adsorption est raccourcie et plus les ellipticités maximales atteintes sont faibles. Ainsi, pour le PSS 1290, l'ellipticité dépasse 200 10^{-5} entre 2.5 et 6mM seulement, et l'ellipticité maximale atteinte est de 800.10^{-5}. Enfin, le PSS 208, qui représente le cas limite, est caractérisé par une ellipticité constante et égale à 150 10^{-5} (comparable au cas des solutions de $C_{12}TAB$ seul).

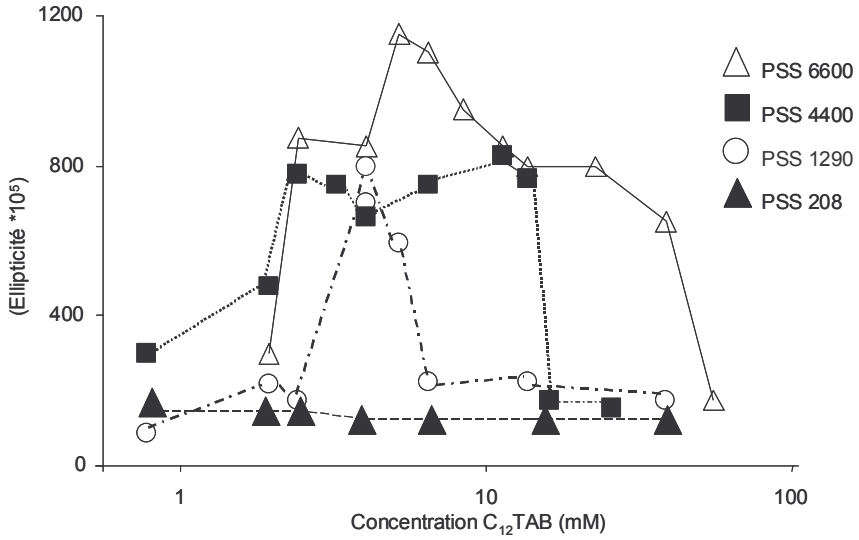


Figure I-89 : Ellipticité en fonction de la concentration en $C_{12}TAB$, pour les PSS 208,1290, 4400 et 6600

Drainage des films de savon (Tableau I.3)

- Le drainage des PSS 208 et 1290 est asymétrique à toutes les concentrations en $C_{12}TAB$ utilisées, révélant une faible viscosité de surface.

- Dans le cas des PSS 4400 et 6600, et pour des concentrations supérieures à 2.4 mM de tensioactif, le drainage commence de façon symétrique. Puis nous avons pu observer la nucléation et la croissance d'un Film Noir de Newton piégeant des agrégats. Ce scénario est très similaire à ce que nous avons reporté pour le PSS 43K à des concentrations en $C_{12}TAB$ entre 11 et 80 mM, correspondant à la resolubilisation des précipités de C_nTAB/PSS. Dans le cas de ces oligomères, il semble que précipitation et resolubilisation à l'interface soient

confondues sur la même gamme de concentrations, ce qui est cohérent avec le fait que les courbes d'ellipticité des PSS 4400 et 6600 ne présente qu'un seul pic.

Mw	**drainage**
208	asymétrique
1290	asymétrique
4400	symétrique, agrégats, structuration
6600	symétrique, agrégats, structuration
43K	symétrique, agrégats, structuration
78K	symétrique, agrégats, structuration

Tableau I.3 : Types de drainage en fonction de la masse moléculaire du PSS

Résumé sur l'influence de Mw sur l'adsorption des complexes C_{12}TAB/PSS

Nos mesures concernant l'adsorption peuvent être résumées de la façon suivante :

- N>200 : les isothermes de tension de surface présentent la baisse de la tension de surface typique des mélanges polyélectrolytes/tensioactifs de charge opposée. Les mesures d'ellipsométrie présentent deux zones d'adsorption importante ainsi qu'une zone de désorption partielle.

- N = 20, 30 : les isothermes de tension de surface sont identiques à ceux des longs PSS, mais les mesures d'ellipsométrie ne montrent qu'une seule zone d'adsorption. Dans cette zone, les films de savon drainent lentement et présentent une transition d'épaisseur vers un film Noir de Newton contenant des agrégats. Il semble que pour ces deux oligomères, les zones de précipitation et de resolubilisation de surface soient presque confondues en une seule zone.

-Pour N = 6, les chaînes de PSS sont très efficaces pour diminuer la tension de surface dès les très basses concentrations en tensioactif. Les ellipticités mesurées sont faibles. Cela semble indiquer que PSS 1290 s'adsorbe à plat à l'interface eau-air, mettant toutes ses parties hydrophobes en contact avec l'air.

-N=1 : le cas du C_{12}TAB/PSS 208 semble s'apparenter au cas des mélanges catanioniques, connus pour diminuer fortement la tension de surface.

Ces résultats semblent indiquer que les petits PSS s'adsorbent en des couches minces, mais très efficaces pour diminuer la tension de surface, alors que les grands PSS forment des couches plus hétérogènes moins efficaces pour diminuer la tension de surface.

I.D.4.c. Complexation en volume

Potentiométrie

Nous avons mesuré les forces électromotrices des solutions de $C_{12}TAB$ en présence de PSS de différentes masses moléculaires (Figure I-90). Cette fois encore, nous avons travaillé avec des solutions de 1 mM de PSS en présence de 10 mM de NaCl, afin de limiter l'adsorption du PSS sur l'électrode.

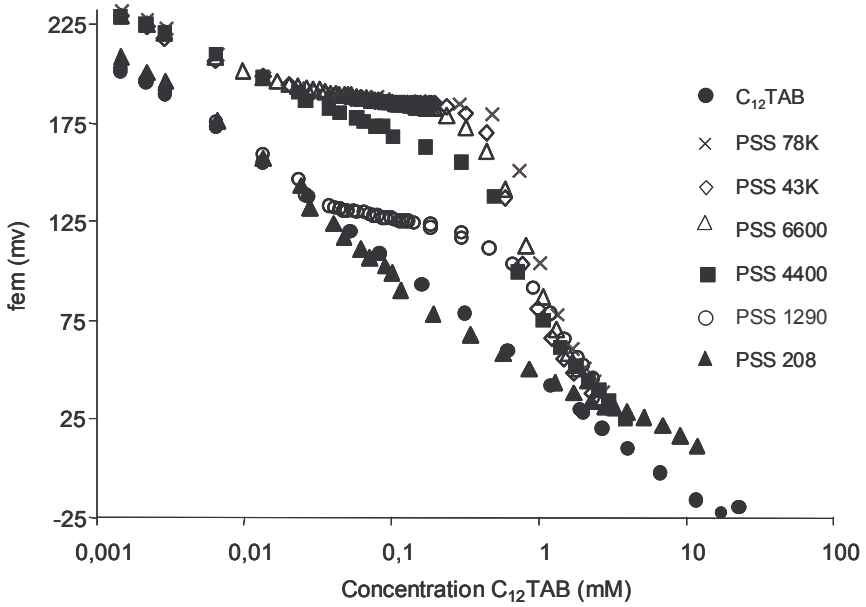


Figure I-90 : Courbes de potentiométrie en fonction de M_w pour les systèmes $C_{12}TAB$/PSS 1mM/ 10mM NaCl

- Le comportement des PSS 6600, 43K et 78K est très similaire : la CAC est de 0,025 mM et la largeur du plateau de la fem ainsi que leur pente est identique.

- Le cas du PSS 4400 est particulier, car on n'observe quasiment pas de rupture de pente de la fem avec la concentration en tensioactif. Le plateau de la fem est s peu marqué, indiquant que l'association est peu associative.

- Pour le PSS 1290, la CAC est plus élevée, et le plateau bien plus marqué que pour le PSS 4400. On remarque aussi que la courbe correspondant au mélange $C_{12}TAB$/PSS 1290 est

bien plus proche de la courbe de calibration, indiquant que le PSS 1290 s'adsorbe moins sur l'électrode.

- Enfin, dans le cas du PSS 208, la courbe de potentiométrie reste collée à la courbe de calibration. Un épaulement dans la courbe près de la CMC est corrobore l'idée d'une micellisation mixte du C_{12}TAB avec le PSS 208.

La Figure I-91 représente la CAC du système C_{12}TAB / 2,4mM PSS / 10mM NaCl en fonction de la masse moléculaire du PSS. Pour le PSS 208, la CAC est définie comme le commencement de l'épaulement de la courbe mesuré pour 3mM de tensioactif. Lorsque la masse moléculaire augmente de 1290 jusque 4400 g/mol (20 monomères), la CAC chute à 0,025mM et reste constante au delà de 20 monomères de PSS. Cela confirme donc la transition entre un régime oligomère et un régime polymère autour de 20 monomères.

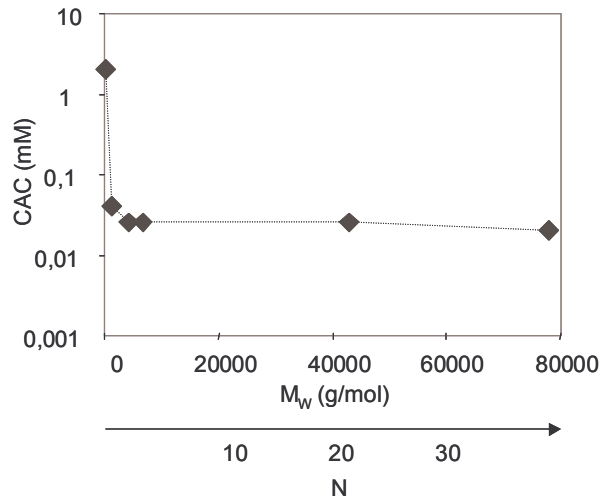


Figure I-91 : CAC des systèmes C_{12}TAB/1 mM PSS/ 10 mM NaCl en fonction de M_w

Turbidité

Nous avons remarqué que les solutions contenant les PSS 208 et 1290 sont limpides quelques soient les concentrations en C_{12}TAB (Tableau I.4). En revanche, pour les PSS 4400 et 6600, les solutions apparaissent turbides et homogènes à l'œil nu entre 3,2 et 16 mM de tensioactif signifiant que les agrégats sont de taille inférieure au micron (limite de résolution de l'œil). Pour ces échantillons, nous n'avons pas observé d'agrégats millimétriques tombant au fond de la solution. En revanche, pour les PSS 43K et 78K, les solutions sont turbides de 3,2 à 80mM de C_{12}TAB, avec une zone de précipitation macroscopique autour de 8 mM de C_{12}TAB.

Ainsi, lorsque l'on augmente la longueur des chaînes de PSS et donc la « connectivité » entre monomères de PSS dans la solution, on augmente la connectivité entre agrégats en formant des « agrégats d'agrégats » plus volumineux ; les agrégats grossissent du nanomètre au millimètre.

Mw	**turbidité**
208	toujours limpide
1290	toujours limpide
4400	3,2-16 mM
6600	3,2-23 mM
43K	3,2-81 mM
78K	3,2-81 mM

Tableau I.4: Aspect des solutions et zone de turbidité pour les différentes masses moléculaires du PSS

Ces résultats sont en accord avec ceux de Li *et al*.[86] qui montrent par des mesures quantitatives de turbidimétrie et de diffusion de lumière (statique et dynamique) que pour un système de PDADMAC (un polyélectrolyte cationique) avec des micelles mixtes de SDS et de Triton X (des tensioactifs anioniques et neutres), la taille des agrégats augmente avec la masse moléculaire.

Résumé sur l'influence de M_w sur la complexation en volume

En résumé, lorsque la masse moléculaire diminue, la CAC augmente et la taille des agrégats diminue. Cette tendance est certainement reliée à la flexibilité de nos PSS : de petits PSS seuls en solution peuvent être assimilés à des bâtonnets rigides en solution, car leur longueur de persistance électrostatique est bien supérieure à la longueur de leur chaîne, à cause des répulsions électrostatiques entre monomères chargés. Or, comme le montrent plusieurs simulations Monte-Carlo ainsi que des calculs analytiques présentés en section I.A.3.a, plus la chaîne de polymère ou de polyélectrolyte est rigide, plus il est difficile pour la chaîne d'entourer les micelles de tensioactifs. Des polymères flexibles peuvent s'enrouler autour des micelles en relaxant les contraintes plus facilement, ce qui résulte en des CAC plus faibles. Il semble donc que les oligomères complexent plus difficilement les tensioactifs que les longs PSS, à cause de leur rigidité. Dans le cas du PSS 4400 cela se traduit par un plateau de fem et une coopérativité moins marqués et dans le cas du PSS 1290 par une CAC plus élevée.

I.D.4.d. Conclusion sur l'influence de M_w

En résumé, à concentration en monomères constante, nous avons vu que lorsque la masse moléculaire augmente :
-La tension de surface et l'ellipticité augmentent
-Les films de savon sont épais et hétérogènes
-Les temps de drainage augmentent
-La complexation est favorisée en volume et la connectivité entre agrégats augmente : la CAC diminue, la turbidité et la précipitation sont favorisées.

Comme la Figure I-92 le résume, nos résultats indiquent que les petits PSS s'adsorbent à plat en des couches homogènes très efficaces pour diminuer la tension de surface, probablement car la plupart des queues hydrophobes des tensioactifs sont en contact avec l'interface.

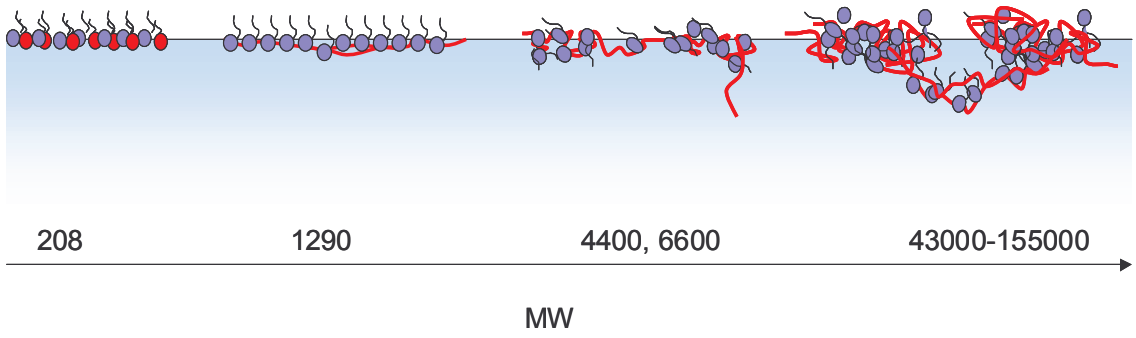


Figure I-92 : Schéma représentant les couches adsorbées en fonction de la masse moléculaire.

Les grands PSS s'adsorbent en des couches hétérogènes composées d'agrégats de polymère-tensioactifs connectés entre eux, mais moins efficaces pour diminuer la tension de surface. D'après nos mesures, le cas des oligomères contenant 20 et 30 monomères est intermédiaire entre les molécules simples et le cas des PSS de M_w élevée.

Remarque importante : toutes les mesures présentées dans cette section I.D.4 (tensiométrie, ellipsométrie, drainage, potentiométrie) ont également été effectuées avec le C_{14}TAB (non présenté) et présentent exactement les mêmes tendances que le C_{12}TAB, ce qui confirme la robustesse de nos observations.

I.D.4.e. Cas limite : mélanges $C_{14}TAB$ avec des tensioactifs de charges opposée :

Nous avons vu que le PSS 208 interagit avec le $C_{12}TAB$ de la même manière qu'un tensioactif. Cependant, comme nous l'avons déjà mentionné, la présence de 2,4 mM de sel simple comme le NaCl ne modifie pas de façon si spectaculaire la tension de surface du $C_{12}TAB$ (le résultat est présenté sur la figure ci-dessous, courbe (2)).
Mais alors où est la transition entre un sel simple et un tensioactif ionique ? A partir de combien d'atomes de carbone un sel agit-il comme un tensioactif ? L'idée était de se procurer une série de tensioactifs alkyl sulfonate en descendant jusqu'au plus faible nombre d'atomes de carbone possible. Finalement, nous n'avons pas trouvé de alkylsulfonate contenant moins de 6 atomes de carbone. Toutefois, la comparaison des $C_6SO_3^-$, $C_8SO_3^-$, $C_{10}SO_3^-$ et $C_{12}SO_3^-$ entre eux est intéressante (Figure I-94). En addition, nous présentons les résultats obtenus avec le $BzSO_3^-$ et le PSS 208, qui contiennent un cycle benzénique (Figure I-93).

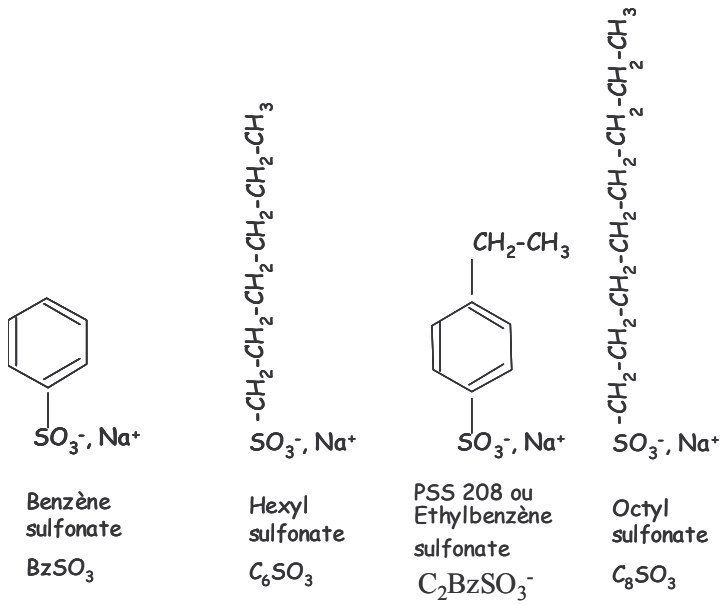


Figure I-93 : structure chimique des tensioactifs sulfonés utilisés

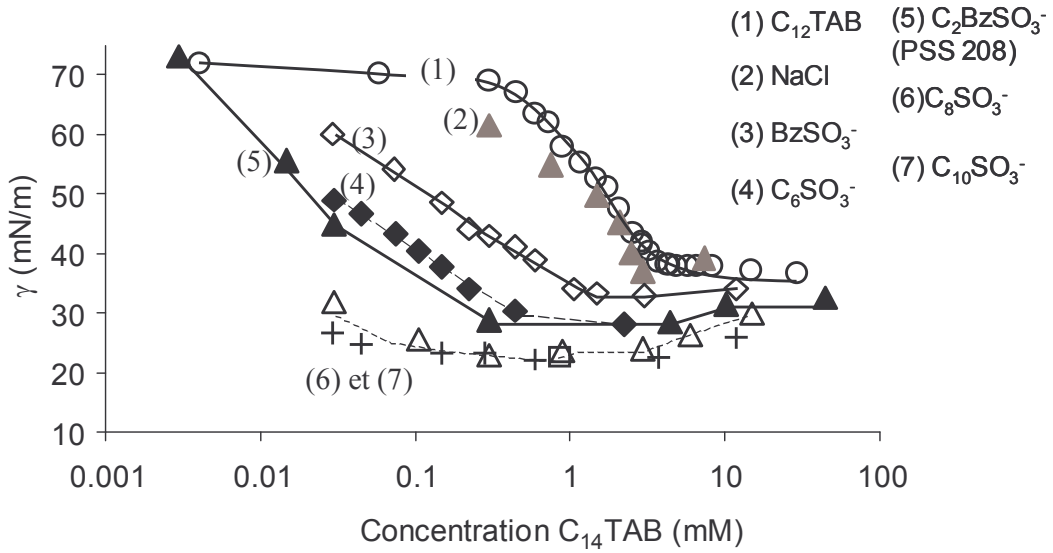


Figure I-94 : Isothermes de tension de surface du C_{14}TAB en présence de différents tensioactifs de charge opposée

-La comparaison des courbes (3) et (4) ainsi que (5) et (6) montrent qu'à nombre de carbone égal, le cycle benzénique a un effet beaucoup moins tensioactif qu'une chaîne aliphatique linéaire.

-De plus, plus le nombre d'atomes de carbone de la chaîne augmente, plus la tension de surface du mélange diminue avant la CMC du C_{14}TAB, comme on l'attendait.

-La tension de surface remonte après la CMC. Cet effet est dû à la formation de micelles mixtes C_{14}TAB/PSS 208, résultant en une diminution de la concentration surfacique en tensioactif anionique. Dans le cas de mélange SDS + dodecanol, l'isotherme de tension de surface présente souvent un minimum semblable de la tension de surface qui a été attribué depuis longtemps à la solubilisation des molécules de dodecanol dans les micelles de SDS aux environs de la CMC[3]. Par ailleurs, les solutions de C_{14}TAB + PSS 208 près de la CMC sont visiblement plus visqueuses, confirmant la formation de structures dans le volume, très probablement des micelles géantes (worm-like micelles) mixtes, phénomène déjà observé avec des mélanges catanioniques[129].

-Dans le cas du $C_{12}SO_3^-$, (non montré ici par souci de clarté de la figure) la remontée de la tension de surface après la CMC est bien plus marquée : la tension de surface passe de 22 à 39 mN/m à la CMC. Par ailleurs, les solutions sont turbides et biréfringentes. Les complexes C_{14}TAB/$C_{12}SO_3^-$, plus hydrophobes, forment certainement des bicouches mixtes, dont la formation est en compétition avec l'adsorption à l'interface eau-air.

I.D.5. CINETIQUE D'ADSORPTION

On distingue trois sortes de cinétiques suivant les zones de ratios s/p (Figure I-95) :

- Pour les faibles ratios s/p (chaînes peu hydrophobes et très chargées), les cinétiques sont très lentes : la tension de surface décroît extrêmement lentement, et passe de 72,5 mN/m à 68 mN/m en une heure. Cette très faible et très lente adsorption est comparable au cas des polyélectrolytes hydrophobes très chargés : les polyélectrolytes ont peu d'attraction avec la surface et forment une couche de déplétion à son voisinage[40, 41].

- Dans le cas des polyélectrolytes moyennement chargés, l'adsorption suit une loi en $t^{1/2}$ aux premiers instants, caractéristique d'une adsorption limitée par la diffusion, puis devient logarithmique aux longs temps. Cette décroissance logarithmique est certainement due à des gênes stériques ou des répulsions d'origine électrostatique entre les premières couches adsorbées et les molécules en solution[130].

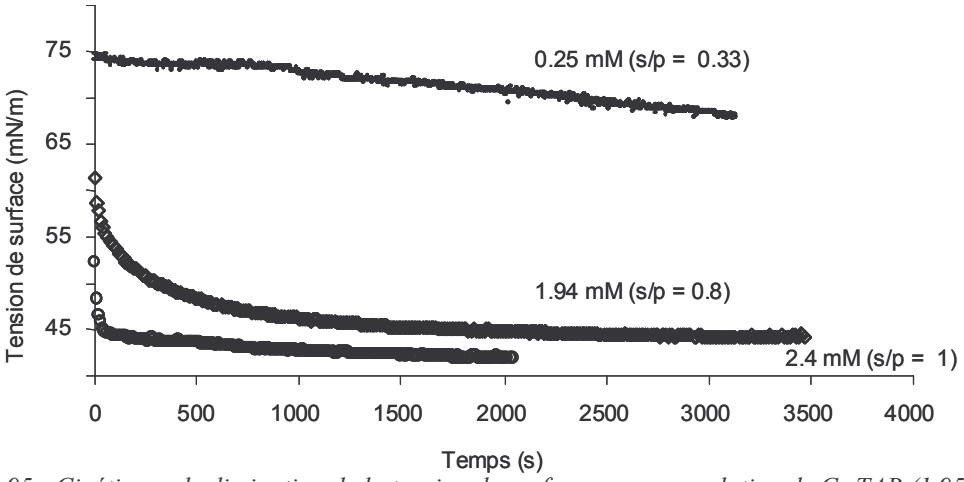


Figure I-95 : Cinétiques de diminution de la tension de surface pour une solution de $C_{12}TAB$ (1,95 mM) + PSS (2,4 mM)

- Enfin, pour les complexes les moins chargés et les plus hydrophobes, les cinétiques sont plus rapides (de l'ordre de la minute). Les complexes ayant une affinité plus grande pour la surface y diffusent et s'y adsorbent plus rapidement. Pourtant, nous verrons en section II, que les chaînes s'y réarrangent très lentement et indéfiniement sans influencer la tension de surface.

I.D.6. COMPARAISON ENTRE LES COMPLEXES TENSIOACTIFS / POLYELECTROLYTES ET LES POLYELECTROLYTES MODIFIES HYDROPHOBES

Comme nous l'avons mentionné, il est tentant de considérer nos complexes C_nTAB/PSS comme des « objets » d'hydrophobie donnée, et plus précisément, comme des polyélectrolytes substitués avec des queues pendantes hydrophobes. Dans notre cas, la substitution est physique et d'origine électrostatique. Cependant, ce genre de polyélectrolyte modifié hydrophobe peut aussi être synthétisé chimiquement[131]. Dans ce cas, les liaisons entre le squelette chargé et les queues pendantes sont covalentes. Les chimistes sont capables de synthétiser des polyélectrolytes ayant des hydrophobies variables en modifiant leur taux de substitution ou la longueur de la queue pendante. Dans notre cas, nous pouvons faire varier l'hydrophobie de nos complexes en modifiant la concentration en tensioactifs et en utilisant des tensioactifs ayant des queues hydrophobes de taille variable.
Une des principales différences entre ces deux types de polyélectrolytes hydrophobes est l'ordre de grandeur des énergies des liaisons mises en jeu : dans le cas d'une substitution chimique, les liaisons covalentes ont des énergies de l'ordre de la centaine de kT alors que les complexes polyélectrolytes/surfactants mettent en jeu des liaisons électrostatiques, de l'ordre de la dizaine de kT. La deuxième différence est la répartition des chaînes pendantes hydrophobes : dans le cas des polymères synthétiques, elle est souhaitée aléatoire sur la chaîne, alors que dans le cas des complexes tensioactifs/polyélectrolytes, les molécules de tensioactifs ont tendance à se fixer sur des sites adjacents du polyélectrolyte (association ccopérative), de façon à optimiser les interactions hydrophobes entre molécules de tensioactifs.

Il apparaît donc intéressant de comparer l'adsorption de ces deux types de polyélectrolytes hydrophobes : d'un point de vue pratique d'une part, de façon à guider les formulateurs dans leurs choix et d'un point de vue fondamental d'autre part, car ce problème soulève d'importantes questions sur les relations structure-propriétés des macromolécules tensioactives aux interfaces.

Dans cette section, nous présenterons en premier lieu une revue des résultats expérimentaux et théoriques concernant l'adsorption des polyélectrolytes greffés hydrophobes, puis nous comparerons ces résultats avec ceux présentés dans les sections précédentes.

I.D.6.a. Revue bibliographique sur l'adsorption des polyélectrolytes avec des queues pendantes hydrophobes

Généralités – Cas des polysavons et polymères en peigne en volume

D'une manière générale, la littérature indique que les polymères greffés hydrophobes avec des taux de substitution importants ou de longues chaînes pendantes forment facilement des liaisons intra- ou intermoléculaires[132-134]. Cela résulte en d'impressionantes modifications des propriétés rhéologiques des solutions[131].
Deux cas limites de polymères greffés illustrent cette tendance générale : les « polysavons » et les polymères en « peigne ».

Dans les *polysavons*, (polysoaps en anglais) la chaîne pendante fait partie du monomère : le taux de substitution d'un tel polymère est donc de 1. Ces molécules sont connues pour former des agrégats intramoléculaires, similaires à des micelles où se regroupent les chaînes pendantes, quelque soit la concentration en polymère utilisée.

Les *polymères en « peigne »* (comb polymers) sont caractérisés par des chaînes pendantes d'une taille comparable à la taille du squelette du polymère. Ainsi, les polymères en peigne (également appelés polymères associatifs) à bas degré de substitution sont utilisés comme agents épaississants dans les formulations, car au delà d'une concentration critique en polymères appelée CAC, les chaînes pendantes peuvent interagir avec les chaînes de molécules voisines. Au dessus de la CAC les molécules de polymères peuvent donc s'associer en solution pour former un réseau, ce qui a pour conséquence d'augmenter la viscosité de la solution. Précisons que dans le cas des polymères en peigne, la CAC représente la concentration critique en polymère pour laquelle les premières liaisons intermoléculaires sont formées (par opposition au le jargon des complexes polymères/tensioactifs où la CAC est la concentration en tensioactif pour laquelle les tensioactifs commencent à se fixer de façon coopérative aux molécules de polymère).

Résultats théoriques sur l'adsorption des polymères greffés

Les résultats théoriques concernant l'adsorption des polyélectrolytes ou polymères greffés avec des queues pendantes hydrophobes sont plutôt rares[135-137]. D'une manière générale, les études théoriques (numériques ou analytiques) montrent que ces polymères ont tendance à former des couches très fines aux interfaces, par rapport à des homopolymères linéaires. En effet, les chaînes pendantes hydrophobes servent à ancrer la chaîne de polymère en plusieurs endroits de l'interface et l'empêchent de former de longues boucles en solution. Il a ainsi été montré que plus le nombre de chaînes pendantes augmente, plus les chaînes de polymère s'adsorbent à plat et forment des couches fines. Cependant, Kim *et al.*[137] ont montré à l'aide de simulations « Monte-Carlo » que si l'énergie d'attraction des chaînes pendantes pour l'interface est faible, (quelques kT), l'épaisseur de la couche adsorbée peut augmenter avec le nombre de queues pendantes pour des raisons entropiques : il devient en effet très défavorable de maintenir les chaînes de polymère à plat à l'interface.

Résultats expérimentaux

D'une manière générale, les études expérimentales rapportent que les polyélectrolytes greffés hydrophobes s'adsorbent en faible quantité et en des couches minces aux interfaces hydrophobes.

Par exemple, les travaux pionniers de Jorgensen[138] en 1961 a montré que la tension de surface de solutions de polystyrène sulfonate (NaPSS ou HPSS) greffé avec 20% de chaînes hydrophobes octylstyrène n'est pas modifiée par rapport à la tension de l'eau pure, ce que les auteurs attribuent au caractère peu tensioactif des chaînes octylstyrène.

(i) Adsorption sur les solides hydrophobes

Bien qu'ils concernent l'adsorption sur des surfaces solides hydrophobes, nous présentons les résultats de Gobel *et al.*[139], qui ont montré par ellipsométrie à l'interface eau-polystyrène, que le Polyacrylate modifié hydrophobe (polyélectrolyte anionique modifié hydrophobe, noté HMPAA ensuite) s'adsorbe faiblement lorsqu'il est très chargé (à des pH élevés) à cause de la répulsion électrostatique entre les chaînes en volume et les chaînes déjà adsorbées. L'existence de cette barrière électrostatique ralentit considérablement l'adsorption des chaînes de HMPAA.

Poncet *et al*[140]. ont montré par ellipsométrie à l'interface eau-solide hydrophobe que l'épaisseur de la couche adsorbée atteint un maximum avec la concentration en polymère, que

les auteurs attribuent à la compétition entre la formation de micelles en volume et l'adsorption à l'interface.

(ii) Adsorption à l'interface eau-air et dans les films de savon

Millet *et al*. ont effectué une série d'études systématiques[130, 141-143] concernant l'adsorption de HMPAA aux interfaces eau-air et dans les films de savon, par tensiométrie et réflectivité de rayons X. Ils ont utilisé des HMPAA à des concentrations massiques comprises entre 0,1 et 10% et ayant des taux de substitution (pourcentage de monomères substitués par rapport au nombre total de monomères sur la chaîne de PAA) variant entre 1 et 25 %. Les chaînes pendantes comprennent entre 8 et 12 atomes de carbone. Les auteurs montrent qu'en dessous de 0,1% de polymère, la tension de surface est de 72mN/m. De plus, la tension de surface varie de façon non monotone avec le degré de substitution (elle atteint un minimum pour un taux de substitution de 3%). Les auteurs invoquent le même argument que Kim *et al.*[137] et expliquent ce résultat par la compétition entre le gain enthalpique causé par l'adsorption d'un maximum de queues pendantes hydrophobes à l'interface eau-air, et la contrainte d'origine entropique qui consiste à maintenir les chaînes à l'interface.

Par ailleurs, le travail de ce groupe montre que lorsque la concentration en HMPAA augmente, la tension de surface chute et l'épaisseur de la couche adsorbée augmente. Ainsi, lorsque la concentration augmente au delà de la CAC, la tension de surface devient constante, et les films de savon obtenus à partir des solutions correspondantes changent de structure. Avant la CAC, les interfaces eau-air du film sont composées d'une zone proximale composée des queues pendantes et d'une sous-couche composée de larges boucles de HMPAA, ne se recouvrant pas les unes les autres. Au delà de la CAC, et pour les hautes masses moléculaires, les molécules de HMPAA commencent à interagir : les parties hydrophobes s'associent et forment un gel physique dans le film de savon. Pour les plus petites masses moléculaires, les films sont plutôt ordonnés avec une taille caractéristique ξ. Il en résulte une transition d'épaisseur dans le film de savon, dont l'amplitude est de ξ.

(iii) Adsorption à l'interface eau-octane

Enfin, citons le travail de Barrazza[144, 145] sur l'adsorption à l'interface eau-octane d'une série de polysavons, l'acide maleïque (dont le monomère contient deux charges négatives) greffé avec des chaînes aliphatiques comprenant entre 12 et 18 atomes de carbone. Leurs mesures de tension interfaciale indiquent de façon inattendue une croissance monotone de la tension de surface lorsque l'hydrophobie de la queue pendante est accrue, et cela pour toutes les

concentrations en polymère étudiées entre 0,01 et 0,1 M (par ailleurs lorsque la concentration passe de 0,01 à 0,1 M, la tension interfaciale décroît de façon monotone). Les auteurs expliquent ce résultat par la formation de micelles en solution, d'autant plus stables que les polysavons sont hydrophobes et qui les empêchent de s'adsorber à l'interface eau-air.

(iv) Résumé

- Lorsque le taux de greffage augmente, l'adsorption présente un minimum, à cause d'une compétition entre gain enthalpique et contrainte entropique des chaînes confinées à l'interface.
- Lorsque la concentration en polymère augmente, la tension de surface décroît ou bien atteint un maximum, si les polymères forment des micelles.
- Lorsque la longueur des chaînes hydrophobes pendantes augmente, la tension interfaciale augmente dans le cas des polysavons à cause de la formation de micelles, et diminue dans le cas des HMPAA étudiés par Millet[141-143].
- A partir d'une masse moléculaire critique et pour des polyélectrolytes chargés, il est possible d'observer des gels dans les films de savon.

I.D.6.b. Comparaison entre les polyélectrolytes greffés chimiquement avec des queues pendantes et nos complexes électrostatiques

La comparaison entre nos complexes polymères/tensioactifs et les polyélectrolytes greffés chimiquement, qui paraissait intéressante au prime abord, s'est avérée difficile à réaliser. En effet, les paramètres comme le taux de substitution et les concentrations en polymère utilisées dans les études citées sont très différentes des nôtres. Par exemple, dans notre étude, la concentration en PSS varie entre 0,2 et 5 mM, (soit 0,04 à 1g/L ou encore de 0,004%w/w à 0,1% w/w), alors que les concentrations utilisées par Millet *et al.*[130, 141-143]. varient entre 0,1 et 10 % w/w, concentrations pour lesquelles leurs complexes s'associent en volume. De plus, les taux de substitution de Millet *et al*. varient entre 0 et 10%, alors que nos complexes C_nTAB/PSS peuvent être greffés à 100% et même bien plus. Lorsque les chaînes de PSS sont solubilisées dans les micelles les ratios s/p de l'ordre de 100 (le taux de substitution est de 10000% !).

(i) Effet du taux de greffage

Comme nous l'avons vu, les données que nous avons trouvées dans la littérature montrent qu'à faible taux de greffage, les polymères modifiés chimiquement sont peu tensioactifs, ce qui est en accord avec nos résultats. Par exemple, Millet *et al*. mesurent des tensions de surface de 72 mN/m pour des HMPAA à des taux de greffage inférieurs à 10 % et à des concentrations inférieures à 0,1% w/w, ce qui est notre cas : à des ratios s/p inférieurs à 0,1, nous mesurons des tensions de surface identiques à celle de l'eau. Ces résultats sont également consistants avec ceux de Jorgensen[138] et de Gobel[139], qui rapportent de faibles adsorptions à ces faibles taux de greffage.

Cependant, entre des ratios s/p de 0 et 0,8, nos résultats montrent une claire diminution monotone de la tension de surface, alors que des simulations numériques et des observations expérimentales indiquent un minimum de la tension de surface. Dans le cas des polymères greffés chimiquement, les chaînes hydrophobes sont greffées aléatoirement ce qui maintient les chaînes de polymère plutôt à plat à la surface. Ceci devient défavorable entropiquement pour les taux de greffage importants. Dans notre cas, le taux de greffage peut être augmenté jusque 100%, ce qui permet de former des chaînes plus hydrophobes et tensioactives. De plus, les queues pendantes ne sont pas vraiment des points d'ancrage, car elles forment plutôt des globules hydrophobes le long de la chaîne.

(ii) Effet de la concentration en polymère

Nos études montrent que la tension de surface ne dépend pas de la concentration en polymère à ratio s/p fixé, contrairement à l'ensemble des résultats expérimentaux trouvés dans la littérature.

(iii) Effet de l'hydrophobie de la chaîne pendante

Avant tout, rappelons que les polymères de Barrazza[144, 145] sont des polysavons, qui comportent une queue hydrophobe par monomère. Pour comparer nos résultats avec ceux de ces auteurs, il faut donc utiliser nos mesures obtenues à des ratios de 1. Nous avons trouvé que lorsque n augmente, les valeurs d'ellipticité ont tendance à augmenter, et la tension de surface décroît. Ces résultats diffèrent de ceux de Barraza qui trouve une augmentation de la tension de surface lorsque n augmente à cause de la formation de micelles dans le volume.

Mais n'oublions pas que les polymères de Barrazza comportent deux charges par monomère et sont donc très hydrophiles. Dans notre cas, nos complexes 100% substitués par les molécules de C_nTAB sont absolument non chargés et extrêmement hydrophobes. Dans leur cas, il y a une

compétition entre micellisation et adsorption alors que dans notre cas il y a compétition entre précipitation et adsorption.

(iv) Effet de la masse moléculaire

L'étude de Millet *et al*. montre qu'il existe une masse moléculaire critique de 30000 g/mol pour observer des gels dans les films de savon, et que ces gels sont formés pour des polymères chargés à 90%[141-142]. Dans notre cas, on observe des gels plutôt avec des PSS de longue masse moléculaire, mais très peu chargés. La différence provient certainement de notre définition de gel : dans leur cas, le gel est très chargé : il s'agit d'un réseau gonflé dans l'eau. Quant à nous, nous appelons « gel », un ensemble d'enchevêtrements très hydrophobes et hétérogènes qui donnent une grande viscosité de surface capable de ralentir considérablement le drainage.

I.D.6.c. Conclusion

Nous avons tenté de comparer nos résultats sur l'adsorption des complexes C_nTAB/PSS à l'adsorption des polyélectrolytes modifiés hydrophobes chimiquement. Cette comparaison s'est avérée difficile, et nous avons plutôt mis en évidence des tendances différentes pour ces deux types de polyélectrolytes hydrophobes.

A cause de l'association coopérative entre les tensioactifs et le PSS, nos complexes peuvent atteindre des taux de substitution de 100%. Ils peuvent devenir très hydrophobes, car de gros domaines hydrophobes se forment sur les chaînes. La formation de ces gros globules n'impose pas à la chaîne de s'adsorber à plat. Les chaînes peuvent former des couches hydrophobes épaisses et hétérogènes. En revanche, les polyélectrolytes modifiés comme les HMPAA sont moins substitués, ce qui les rend beaucoup moins tensioactifs, mais très associatifs. La rhéologie des solutions correspondantes devient donc importante, ce qui rend délicat l'interprétation de données de surface. L'utilisation de ces deux types de molécules est donc très différente : les complexes tensioactifs/polyélectrolytes de charge opposée seront plutôt utilisés comme agent moussant, alors que les polyélectrolytes modifiés chimiquement sont de bons agents épaississants.

I.E. CONCLUSION DE LA PARTIE SUR L'ADSORPTION

En étudiant l'influence de la concentration en tensioactif pour une concentration en PSS fixée, ainsi que l'influence du ratio s/p sur l'adsorption de ces complexes C_nTAB/PSS à l'interface eau-air, nous avons mis en évidence que le ratio s/p est un paramètre clé permettant de moduler la structure des couches formées. En fonction du ratio s/p nous avons mis en évidence plusieurs régimes d'adsorption :

A bas ratio (< 0,3), le nombre de molécules de tensioactif fixées aux chaînes de polyélectrolyte est faibles. Les complexes ne sont pas assez hydrophobes pour s'adsorber massivement à l'interface eau air. Les cinétiques de décroissance de la tension de surface sont extrêmement lentes. Les complexes sont en bon solvant et restent solubulisés en volume.
Puis, lorsque l'on augmente le ratio s/p et que l'on s'approche de ratio égal à 1, les chaînes de PSS deviennent de plus en plus substituées en queues hydrophobes provenant des C_nTAB. Il en résulte que les complexes deviennent de moins en moins chargés et de plus en plus hydrophobes. Ces complexes s'adsorbent alors à l'interface eau-air, d'abord en couches fines, puis en des couches épaisses et hétérogènes et ce avec des cinétiques de plus en plus rapides. Les films de savon drainent alors très lentement et sont très déformés, signifiant qu'ils sont dans un état semi-solide évoluant très lentement. Ils contiennent des agrégats micrométriques, probablement composés de tensioactifs et de chaînes de PSS. Cette adsorption massive précédant la précipitation macroscopique des complexes peut éventuellement être interprétée comme une sorte de précipitation de surface ou « induite par la surface ».

A des ratios supérieurs (entre 1 et 3), les complexes deviennent insolubles dans l'eau et précipitent. Ceux-ci se trouvent en grande partie dans les précipités solides. Il en résulte une faible adsorption des complexes à l'interface.

A des ratios compris entre 20 et 80, les précipités se resolubilisent car les molécules de tensioactif supplémentaires s'associent par liaisons hydrophobes aux molécules déjà adsorbées aux chaînes de PSS. Dans cette gamme de ratios, les complexes redeviennent certainement partiellement chargés, ce qui résulte en une deuxième zone de forte adsorption. Il se forme alors possiblement une couche structurée composée d'une monocouche de tensioactif et d'une sous-couche composées de micelles ou de bicouches de tensioactif entourées de chaînes de PSS. Cette réadsorption des complexes après la zone de précipitation n'avait jamais été mise

en évidence auparavant, probablement car des mesures de tension de surface seules ne permettent pas d'en présager.

A des ratios supérieurs à 100, les complexes sont complètement solubilisés et se trouvent uniquement en volume, laissant l'interface saturée avec une monocouche de tensioactifs.

Ainsi, le comportement à l'interface eau-air des complexes C_{12}TAB/PSS est caractérisé par deux zones de forte adsorption aux deux frontières du diagramme de phase ternaire C_{12}TAB/PSS/eau. Cependant, en étudiant l'influence de l'hydrophobie du tensioactif, nous avons aussi montré que le comportement caractérisé par une zone de désorption et deux zones d'adsorption n'est pas général. Il peut être modifié en jouant sur l'hydrophobie du tensioactif. Pour le C_{10}TAB, on ne trouve qu'une seule zone d'adsorption, caractérisée par des ellipticités bien plus élevées que pour le C_{12}TAB et le C_{14}TAB. Dans le cas du C_{10}TAB, nous n'observons pas de séparation de phase macroscopique, mais uniquement des solutions turbides. Il n'y a donc pas de désorption partielle et au maximum d'hydrophobie, les complexes s'adsorbent en des couches extrêmement épaisses au lieu de précipiter. Qualitativement, nos résultats montrent qu'il existe une « compétition » entre la précipitation et l'adsorption : des chaînes très hydrophobes précipitent et déplètent la surface et des chaînes très peu hydrophobes restent solubilisées en volume. Ceci explique qu'il existe deux gammes de ratios intermédiaires pour lesquelles les chaînes s'adsorbent à l'interface sans précipiter. De même, le C_{10}TAB représente le tensioactif d'hydrophobie optimale permettant de supprimer la précipitation en maintenant une forte adsorption des complexes à l'interface.

L'étude de la complexation des C_{12}TAB/PSS en fonction de la masse moléculaire du PSS sur une large gamme de masses moléculaires (1 à 750 monomères) a montré que diminuer la masse moléculaire revient à diminuer la taille des objets formés, que ce soit en volume ou en surface. Ainsi nous avons montré que les petits PSS (N = 1, 6) forment des couches très fines et très denses à l'interface eau-air avec les molécules de tensioactifs : dans ces couches la plupart des queues des tensioactifs sont en contact avec l'air, ce qui permet de réduire considérablement la tension de surface. En comparaison, les longues chaînes de PSS (N>200) forment des globules hydrophobes, moins efficaces pour diminuer la tension de surface : les couches formées sont épaisses et hétérogènes. La zone de précipitation macroscopique disparaît pour les oligomères (N = 20, 30). Similairement au cas du C_{10}TAB, cela résulte en l'observation d'une seule zone d'adsorption.

II. RHEOLOGIE INTERFACIALE DE COMPLEXES POLYELECTROLYTES / TENSIOACTIFS – APPLICATION A LA STABILISATION DES MOUSSES

La rhéologie interfaciale joue un grand rôle dans la stabilité et les propriétés des mousses[136-151]. En effet, il existe plusieurs mécanismes dans la déstabilisation d'une mousse, chacun d'entre eux étant influencé par la structure de la couche adsorbée. Tout d'abord, les films de savon commencent par drainer et la vitesse du drainage est très influencée par les viscosités et élasticités de surface en cisaillement[7, 8, 9] et en dilatation[146, 147, 151]. Ajoutons que lors du drainage d'une mousse, l'écoulement dans les bords de Plateau joue un rôle important et peut être influencé par la rhéologie interfaciale[154-157]. Puis les bulles éclatent ou coalescent, et la formation du trou d'air au sein de la bulle est très sensible au module élastique en compression-dilatation. Enfin, à long terme, le gaz peut diffuser des petites vers les grandes bulles ce qui tend à détruire la mousse[158]. Ce phénomène, appelé mûrissement d'Ostwald, peut être freiné par la présence d'une couche rigide à l'interface eau-air. Ajoutons qu'il a été prédit que la rhéologie des interfaces eau-air qui composent une mousse influencent directement sa rhéologie[159-161]. Il est donc important de savoir mesurer les propriétés de rhéologie interfaciale, afin de les corréler aux propriétés des mousses dans le but ultime de mieux contrôler leur stabilisation pour une application donnée.

Depuis les années 50, de nombreuses études ont concerné l'étude de la rhéologie interfaciale, principalement motivées par des applications dans l'agro-alimentaire[162]. J. et E.H. Lucassen

ainsi que L. Van den Tempel[163-166] qui ont été des pionniers de l'adsorption et la rhéologie de surface de dilatation des protéines travaillaient pour Unilever, un des leaders mondiaux de l'agro-alimentaire. Il a été observé que les protéines peuvent former des couches visco-élastiques [167-171], parfois même des peaux très rigides[172] à l'interface eau-air en fonction du pH[173-174], de la salinité[174] ainsi que de la structure interne de la protéine[168]. Ainsi, des protéines flexibles comme la caséine forment des couches moins rigides que la BSA ou la Lysozyme[168], protéines globulaires. Curieusement peu d'études concernent les mélanges polyélectrolyte/tensioactifs[175-176] qui sont pourtant des systèmes plus simples et plus faciles à caractériser que les protéines.

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats de rhéologie interfaciale que nous avons obtenus avec nos complexes C_{12}TAB/PSS, dont nous avons présenté l'adsorption dans la première partie. Ce travail préliminaire nous servira de base pour corréler les propriétés d'adsorption de ces complexes à leurs propriétés de rhéologie interfaciale.
Nous utilisons deux techniques de rhéologie interfaciale : la rhéologie de surface en cisaillement et la rhéologie en dilatation. Peu d'études concernent la comparaison entre ces deux techniques. Pourtant, comme nous l'avons mentionné plus haut, ces deux types de propriétés peuvent avoir des effets distincts sur la stabilité de la mousse.

Dans un premier temps, nous présenterons les bases de la rhéologie interfaciale en cisaillement et en dilatation, ainsi que les techniques expérimentales existantes. Ensuite nous décrirons les techniques expérimentales que nous avons utilisées : la technique de la goutte pendante oscillante pour les mesures de modules de surface en dilatation et la technique du rhéomètre à force imposée « Interfacial Stress Rheometer », mis au point dans le laboratoire de G. Fuller à Stanford University en 1999[178, 179] et que nous avons utilisé lors d'un séjour sur place. Enfin, nous présenterons les résultats que nous avons obtenus pour des complexes tensioactifs–polyélectrolytes de charge opposée C_{12}TAB/PSS. Notons que la troisième partie de cette thèse présente les détails de la constructtion d'appareil basé sur le même principe.

II.A. BIBLIOGRAPHIE SUR LA RHEOLOGIE DE SURFACE

II.A.1. DEFINITION DE LA RHEOLOGIE DE VOLUME ET DE SURFACE. HISTORIQUE.

Le terme « *rhéologie »* a été inventé par E.C. Bingham en 1928 s'agissant de l'étude de l'écoulement et des déformations de la matière. Plus précisément, c'est l'étude des déformations d'un corps sous l'effet des contraintes qui lui sont appliquées. Dans les systèmes volumiques, les rhéologues étudient la rhéologie de toutes sortes de fluides complexes tels que les polymères, les gels, les pâtes, les boues, les émulsions, les solutions micellaires afin de mieux prévoir comment mettre en œuvre ces matériaux à l'échelle industrielle.

La *rhéologie interfaciale* est l'étude de ces mêmes relations contrainte/déformation ayant lieu au sein des interfaces, donc dans des phases bi-dimensionnelles comme des monocouches de tensioactifs, ou de polymères.
Les ouvrages de Wasan[147] et Matijevic[179] dressent un historique intéressant de la rhéologie interfaciale. On y apprend que Plateau[180] en 1869 a le premier introduit le terme de viscosité interfaciale pour expliquer le ralentissement des oscillations d'une aiguille à la surface de l'eau par rapport au volume (et en 1871 pour expliquer la stabilité de films de savon). Plateau, qui croyait travailler avec de l'eau pure, n'était pas encore conscient que cet effet était dû aux impuretés qui subsistent toujours à la surface de l'eau. C'est Marangoni[181] qui le comprit en 1871. Ce dernier décrivit aussi les mécanismes de gradients de surface qui peuvent être à l'origine de mouvement de convection aujourd'hui connus sous le nom d'« effet Marangoni », bien que Thomson fut en fait le premier à les observer en 1855. C'est Gibbs[182] en 1878 qui introduisit les concepts d'élasticité du même nom, basés sur l'effet Marangoni. Dans les années 1910 - 1916, Lebedev et Silvey ont mesuré les vitesses de sédimentation de goutelettes d'huile dans l'eau et trouvèrent des vitesses plus lentes que celles prédites par des théoriciens. En 1913, Boussinesq reintroduisit le terme de viscosité de surface pour expliquer pourquoi leur comportement était étonnamment proche de celui des sphères dures. Ce n'est qu'en 1962 que Levich expliqua ces expériences avec l'effet Marangoni et non par la viscosité de surface. Aujourd'hui on sait qu'il existe à la fois des élasticités et des viscosités de surface. De plus, en rhéologie bidimensionnelle comme en rhéologie volumique, on distingue plusieurs types de

déformations : la dilatation, l'élongation et le cisaillement, réprésentées schématiquement sur la Figure II-1 :

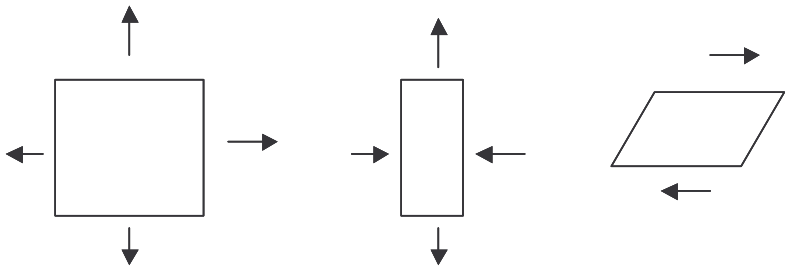


Figure II-1 : Modes de déformation d'une interface : dilatation, élongation, cisaillement

On peut définir des élasticités et des viscosités pour chacun de ces types de déformations. Dans ce travail, nous nous intéresserons uniquement à des déformations de cisaillement et de dilatation.

II.A.2. RHEOLOGIE DE SURFACE EN DILATATION

II.A.2.a. Origine qualitative de l'élasticité de surface en dilatation

Considérons une interface eau-air d'aire A_0, de tension de surface γ, recouverte d'une quantité Γ de tensioactifs[183]. Si une indentation ou une dilatation locale apparaît dans cette interface comme le montre la figure ci-dessous, l'aire de la surface augmente localement (Figure II-2). Ainsi, la concentration surfacique des molécules adsorbées diminue localement et la tension de surface augmente. Il y a alors un gradient de tension de surface au sein de l'interface. Afin de supprimer ce gradient de tension de surface, les molécules de tensioactifs ont tendance à migrer vers les régions de tension plus élevée (effet Marangoni). Il y a donc une force de rappel qui s'oppose à la déformation : c'est l'origine de l'élasticité interfaciale dilatationelle.

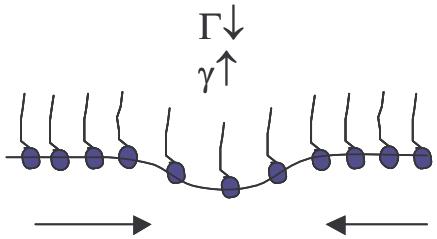


Figure II-2 : Schéma représentant l'effet Marangoni, responsable de l'élasticité de dilatation

On peut définir un module élastique comme l'augmentation de la tension de surface en fonction d'une déformation dA/A_0 :

$$E = \frac{A_0 d\gamma}{dA} = \frac{d\gamma}{d\ln A} \qquad \textit{Eq II.1}$$

Dans le cas d'une couche de *tensioactifs insolubles*, diminuer l'aire revient à augmenter la quantité adsorbée Γ par unité de surface et l'élasticité s'écrit alors :

$$E_0 = -\frac{d\gamma}{d\ln\Gamma} \qquad \textit{Eq II.2}$$

Le module élastique de surface en dilatation est donc le coefficient de proportionnalité entre une déformation (dA/A_0) et une contrainte de surface (en N/m), la tension de surface. Si on dilate et on comprime une surface de façon sinusoïdale à une fréquence ω et une amplitude ΔA, et pour une surface viscoélastique, il peut apparaître un déphasage ϕ entre la variation de la déformation ($\Delta A/A_0$) et la tension de surface. Le module élastique E devient un nombre complexe, avec une partie réelle E', représentant l'énergie stockée et récupérable, et une partie imaginaire E'', correspondant aux mécanismes qui dissipent l'énergie mécanique :

$$E = E' + iE'' = |E|\cos\phi + i|E|\sin\phi \qquad \textit{Eq II.3}$$

Avec $|E|$, qui s'exprime comme

$$|E| = \sqrt{(E')^2 + (E'')^2} \qquad \textit{Eq II.4}$$

II.A.2.b. Mécanismes dissipatifs en rhéologie de dilatation

La dissipation et le déphasage entre la tension de surface et la déformation peuvent avoir plusieurs origines très différentes.

Relaxation par diffusion[184]

Dans le cas de *tensioactifs solubles* à des concentrations proches de la CMC, il est possible que les molécules diffusent et s'adsorbent assez rapidement à l'interface en empêchant l'établissement d'un gradient de concentration en tensioactif. Lors d'une dilatation, si les tensioactifs diffusent et s'adsorbent en un temps plus court que le temps qu'il ne faut pour dilater l'interface, la tension de surface n'augmente pas localement et les modules E, E' et E'' sont nuls. De même, lors de la compression, il faut que la désorption des molécules et leur diffusion vers le volume soit plus rapide que le temps de la compression.

A l'inverse, si on déforme la surface avec une fréquence infiniment élevée devant la vitesse de diffusion et d'adsorption des tensioactifs, la couche de tensioactif se comporte comme une

couche insoluble. Le module élastique E'' est nul et E est égale à l'élasticité E_0 d'une couche insoluble.

Le modèle de Lucassen - Van den Tempel[184] décrit la variation des modules élastiques en fonction de ω pour des couches de tensioactifs contrôlées par la diffusion (les auteurs négligent toute barrière énergétique à l'adsorption ou la désorption. De plus, le réarrangement des molécules dans l'interface est instantané). Dans ce cas, le seul phénomène dépendant du temps est le transport de matière entre la surface et le volume. Les auteurs trouvent l'expression de E' et E'':

$$E'=E_0\frac{1+\Omega}{1+2\Omega+2\Omega^2} \qquad \textit{Eq II.5}$$

$$E''=E_0\frac{\Omega}{1+2\Omega+2\Omega^2} \qquad \textit{Eq II.6}$$

avec $\Omega=\frac{dC}{d\Gamma}\sqrt{\frac{D}{2\omega}}$.

C est la concentration en tensioactif, Γ l'excès de surface, D le coefficient de diffusion des molécules de tensioactifs. Le paramètre Ω est un paramètre sans dimension qui représente le rapport de la fréquence caractéristique de diffusion par la fréquence expérimentale d'oscillation.

Lorsque la fréquence d'oscillation est très supérieure à la vitesse de diffusion ($\Omega<<1$), les tensioactifs n'ont pas le temps de diffuser. La couche est comme insoluble et on retrouve que $E = E' = E_0$ et $E'' = 0$.

Lorsque l'oscillation est lente ($\Omega>>1$), on trouve que le module élastique varie avec la racine carrée de la fréquence d'oscillation :

$$E=\frac{E_0}{\Omega\sqrt{2}}\propto\sqrt{\omega} \qquad \textit{Eq II.7}$$

Relaxation par effondrement des micelles[185]

Dans les solutions micellaires, les micelles représentent un réservoir de matière juste en dessous de la surface. Il faut alors tenir compte du temps caractéristique d'échange des tensioactifs depuis une micelle vers l'interface.

Relaxation moléculaire au sein de l'interface

Dans le cas de molécules volumineuses comme les polymères, le réarrangement des molécules au sein de la couche n'est pas toujours instantané. Les molécules résistent à la déformation, car elles doivent glisser les unes par rapport aux autres, ce qui dissipe l'énergie mécanique. Par exemple, le modèle Noskov[186,187] prend en compte la reptation de macromolécules à l'interface. Il existe aussi plusieurs modèles mécaniques phénoménologiques permettant de décrire le comportement rhéologique de couches de polymère, utilisés en rhéologie 3D[188, 189]. Citons les deux modèles les plus simples et les plus connus : le modèle de Maxwell et le modèle de Voigt (Figure II-3).

Figure II-3 : Modèle de Maxwell (à gauche) et de Voigt (à droite).

Les modèles de Maxwell et de Voigt peuvent décrire certains processus de relaxation dans une couche de polymère en assimilant le comportement de la couche à celui d'un ressort et d'un piston en série. Le piston représente le caractère visqueux du fluide, et le ressort représente le caractère élastique.

Dans le cas du modèle de Maxwell, il est possible d'exprimer les modules élastiques E' et E'' en fonction de la fréquence ω de déformation de l'interface.

$$E' = E_\infty + E_m \frac{\tau_m^2 \omega^2}{1+\tau_m^2 \omega^2} \qquad \textit{Eq II.8}$$

$$E'' = E_m \frac{\tau_m \omega}{1+\tau_m^2 \omega^2} \qquad \textit{Eq II.9}$$

E_m est un module élastique à fréquence infinie, τ_m est un temps caractéristique de relaxation, et E_∞ est un module élastique à fréquence nulle. A fréquence élevée, le caractère élastique est dominant. A basse fréquence, le caractère visqueux est dominant, ce qui rend ce modèle intéressant pour la description de couches visco-élastiques à caractère fluide[190,191].

Le modèle de Voigt est représenté par un piston et un ressort en parallèle. Il peut décrire le comportement de couches viscoélastiques à caractère solide, comme les élastomères.

Noton qu'il existe d'autres modèles de relaxation moléculaire utilisés en rhéologie 3D pour décrire les comportements rhéologiques de fluides complexes comme les élastomères, les gels, les solutions semi-diluées de polymères, les émulsions[188, 189].

II.A.2.c. Techniques expérimentales existantes et modes de déformation

Déformation oscillatoire

Selon la gamme de fréquences que l'on désire étudier il existe plusieurs techniques :
- La technique de la goutte (ou de la bulle) oscillante, dont le principe est de faire osciller une goutte de la solution à étudier dans l'air (ou une bulle dans la solution à étudier) et de mesurer la tension de surface en fonction de son aire. En général, la goutte ou la bulle peut être sollicitée à des fréquences allant de 0,001 à 1 Hz. Les revues de Kovalchuk[192] et Loglio[193] donnent de nombreux détails expérimentaux et théoriques sur ces techniques.
- La technique des ondes capillaires[194], dont le principe est de perturber une interface plane de façon sinusoïdale à l'aide d'une barrière. Il se crée des zones de compression et de dilatation à l'interface. Le suivi de l'atténuation de l'onde créée à la surface de l'eau renseigne sur les propriétés viscoélastiques de l'interface.
- La technique de diffusion de la lumière sonde des fréquences plus élevées[195].

Relaxation de contrainte

Il est possible de déformer soudainement une interface et d'étudier la relaxation de la contrainte qui suit[196]. On peut effectuer ce genre d'expérience avec la méthode de la goutte pendante : on impose une dilatation soudaine à la goutte. Il en résulte un saut rapide de la tension de surface, qui décroît ensuite lentement vers sa valeur d'équilibre.

II.A.2.d. Résultats classiques pour les tensioactifs

Pour les tensioactifs simples, on mesure expérimentalement un maximum de E avec la concentration en tensioactif (Figure II-4), que l'on explique de la façon suivante[195] :
à concentration nulle en tensioactif, le module élastique est nul, puisqu'il ne peut y avoir de gradient de tension de surface pour un liquide pur (si sa température est uniforme). A faible concentration en tensioactifs, il y a très peu d'échanges diffusifs entre la solution et la surface

car la distance moyenne entre une molécule de tensioactif de l'interface et une molécule du volume est très grande. Les tensioactifs ont un temps de diffusion important. La couche se comporte donc comme une couche insoluble : dans ce cas, E est égale à l'élasticité d'une couche insoluble, E_0. D'après l'Eq II.2, l'élasticité de surface augmente car Γ augmente avec la concentration. Puis, près de la CMC, à haute concentration en tensioactifs, la diffusion des tensioactifs permet de court-circuiter les gradients de tension de surface, ce qui résulte en une diminution de l'élasticité avec la concentration en tensioactifs.

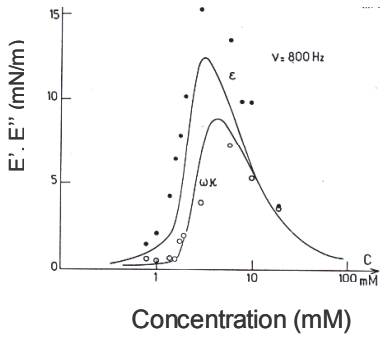


Figure II-4 : Modules de surface de dilatation E' (cercles fermés) et E'' (cercles ouverts) en fonction de la concentration en $C_{12}TAB$ (mesuré avec la technique des ondes capillaires) d'après Monroy et al. [196].

En conclusion l'aire de l'interface n'étant pas constante, la difficulté de la rhéologie de surface en dilatation consiste à découpler la dynamique des échanges volume-surface des effets des réarrangements moléculaires ayant lieu au sein de la couche adsorbée.

II.A.3. RHEOLOGIE DE CISAILLEMENT

II.A.3.a. Principe – Nombre de Boussinesq

En rhéologie de surface de cisaillement, on déforme la couche adsorbée à aire constante, par exemple en y déplaçant un objet de géométrie variable. L'amplitude du mouvement de l'objet, ainsi que son retard par rapport à la force imposée donne accès aux modules de viscoélasticité de la surface.

Le mouvement de l'objet définit une déformation de surface notée γ_s dans le cas d'un cisaillement. La force appliquée à l'objet par unité de longueur définit une contrainte de surface notée σ_s, dont l'unité est le N/m. Tout comme en rhéologie de dilatation, le module élastique est le coefficient de proportionnalité entre la contrainte et la déformation :

$$G=\frac{\sigma_s}{\gamma_s} \qquad \textit{Eq II.10}$$

Si la force appliquée varie de façon sinusoïdale avec le temps, la déformation prend également une forme sinusoïdale avec un déphasage ϕ par rapport à la force. Le module élastique est alors un nombre complexe, la somme d'un module élastique G' et d'un module de perte G'', relié à la viscosité de la couche :

$$G^*=G'+iG'' \qquad \textit{Eq II.11}$$

$$\left|G^*\right|=\sqrt{G'^2+G''^2} \qquad \textit{Eq II.12}$$

$$G^*=G'+iG''=\left|G^*\right|\cos\phi+i\left|G^*\right|\sin\phi \qquad \textit{Eq II.13}$$

Comme l'aire de la surface n'est pas modifiée, les données ne sont *à priori* pas dépendantes de la dynamique d'adsorption (en réalité, le déplacement de l'objet dans la couche peut parfois perturber la couche, et la dynamique d'échange peut avoir une influence sur les résultats). De plus, il faut découpler l'influence de la rhéologie du volume par rapport à la rhéologie de la surface. En effet, comme l'objet flottant est en contact avec la solution, celui-ci subit à la fois une force de traînée provenant de la surface ainsi que de la solution. Le choix de la géométrie de l'objet, et la description hydrodynamique de l'écoulement jouent un rôle essentiel dans l'interprétation des données.

Pour décrire l'importance relative des forces de surface et de volume, on définit le nombre de Boussinesq (Bo). Bo est un paramètre adimensionnel qui décrit le rapport entre la force de traînée en surface et la force de traînée correspondant à la sous-phase :

$$Bo=\frac{\eta_s V\frac{P_c}{Ls}}{\eta V\frac{A_c}{L}} \qquad \textit{Eq II.14}$$

où η et η_s sont les viscosités de volume et de surface, V la vitesse caractéristique de déplacement de l'aiguille, L et L_s les longueurs caractéristiques sur lesquelles la vitesse décroît dans la sous-phase et à la surface, P_c le périmètre de contact entre l'objet en mouvement et la surface, et A_c l'aire de contact entre l'objet en mouvement et la sous-phase.

Quand Bo >> 1, la traînée exercée par l'objet en surface est dominante, et on mesure les propriétés rhéologiques de la surface. Si Bo << 1, on mesure plutôt les propriétés d'écoulement de la sous-phase.

P_c/A_c, qui caractérise la géométrie de l'objet flottant, est le paramètre expérimental qui permet d'optimiser le plus aisément la sensibilité de l'appareil. Par exemple, pour un disque de diamètre D = 30mm, le ratio $P_c/A_c = 4/D = 0{,}13mm^{-1}$. Pour une aiguille de longueur L = 30 mm et de diamètre a = 450 µm, $P_c = 2(L + a)$, $A_c = \pi a^2 L$. Dans ce cas, $P_c/A_c = 2{,}8mm^{-1}$. Cet exemple montre que l'on peut atteindre des nombres de Bo vingt fois plus élevés en utilisant une aiguille au lieu d'un disque.

II.A.3.b. Techniques existantes et modes de déformation

Ecoulement par un gradient de pression de surface

En analogie avec les rhéomètres capillaires qui servent industriellement à caractériser les plastiques fondus, il est possible d'imposer un gradient de pression à une monocouche en la comprimant avec une barrière et d'observer son écoulement dans un canal fin[197,198] (Figure II-5) : c'est la technique du « channel viscometer ».

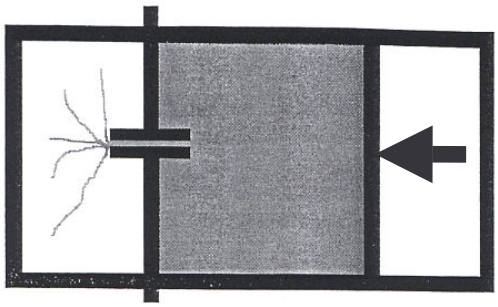


Figure II-5 : « Channel viscometer ». Figure provient de de la Référence 199

En pratique, on place des particules à la surface du fluide et on repère leur mouvement à l'intérieur du canal pour déterminer leur profil de vitesse et ainsi la viscosité de surface. Le gradient de pression imposé est mesuré à l'aide de lames de Wilhelmy situées de part et d'autre du canal. Cette technique présente plusieurs désavantages : d'une part, l'étude du mouvement des particules est fastidieux et d'autre part les gradients de pression imposés peuvent modifier sa structure.

Ecoulement causé par la traction de la sous-phase

En géométrie cylindrique, citons le « deep channel viscometer » de Mannheimer et Schechter[200] (Figure II-6) qui utilise la traction de la sous-phase pour mettre la surface en mouvement. Un canal circulaire fixe est enfoncé dans une solution contenue dans un récipient

cylindrique. Lorsque le récipient est mis en rotation à l'aide d'un moteur, la sous-phase est mise en mouvement, ce qui exerce une contrainte sur la surface. Le profil de vitesse à la surface est déterminé à l'aide de particules, ce qui est fastidieux. Par rapport au « channel viscometer », cet appareil a l'avantage de ne pas modifier la pression de surface dans la couche.

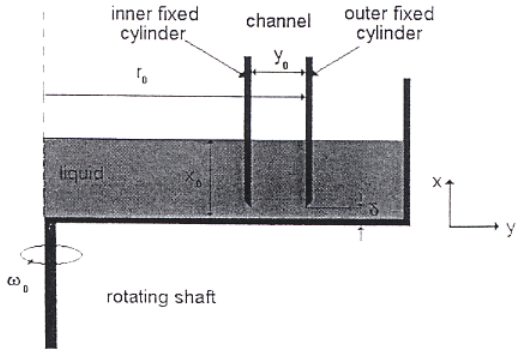


Figure II-6 : Deep-channel viscometer

Mise en mouvement par la rotation d'une paroi

Poskanzer *et al.*[201, 202] ont mis au point le «wall rotating knife-edge viscometer », dont le principe est de faire tourner un « anneau aiguisé » à la surface de l'eau (Figure II-7-a). La différence de vitesse angulaire entre l'anneau lui-même et une particule placée à la surface du fluide (à l'intérieur de l'anneau) permet d'accéder à la viscosité de surface. C'est encore le mouvement des particules à la surface en régime stationnaire de l'eau qui permet de remonter à la viscosité de surface.

Citons également l'analogue 2D de l'appareil de « Couette », le « knife edge viscometer ». (Figure II-7-b).

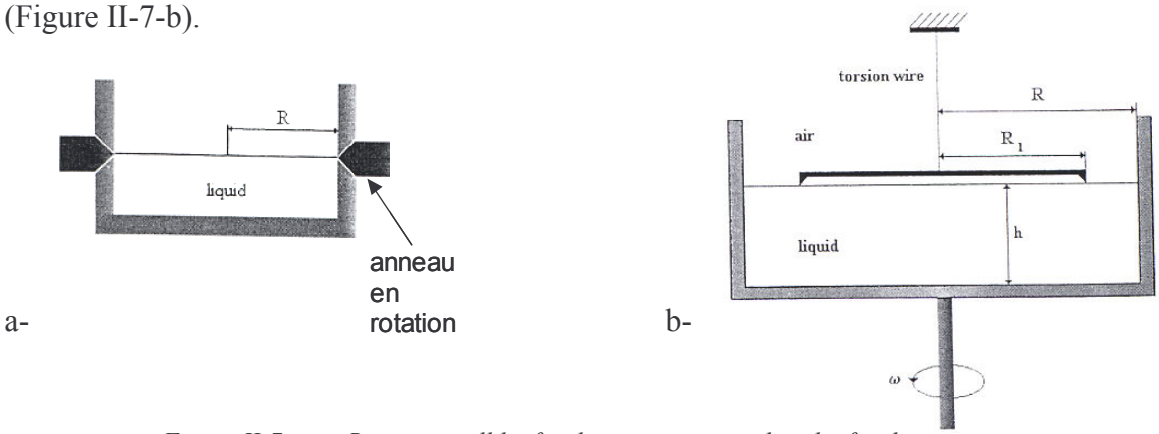


Figure II-7 :a- « Rotating wall knife edge viscometer ». b- « knife edge viscometer »

Avec cette technique, la solution est contenue dans un récipient cylindrique. Un anneau aiguisé relié à un capteur de torsion est mis en contact avec la surface de l'eau. Le récipient

cylindrique est mis en rotation, ce qui met en mouvement le fluide et la surface. La force de traînée s'exerçant sur l'anneau est mesurée à l'aide du capteur de torsion.
Enfin, Zakri *et al*.[203] ont mis au point un rhéomètre de cisaillement magnétique. Son principe est de mettre en rotation un disque magnétique flottant à la surface de l'eau à l'aide de bobines de Helmoltz créant un champ magnétique perpendiculaire au champ terrestre. Les bobines créent un champ très faible, qui tend à mettre en rotation le disque. Le champ magnétique terrestre exerce alors une force de rappel. Il est ainsi possible de faire osciller le disque avec la fréquence voulue. Un miroir est posé sur le disque, un faisceau laser y est réfléchi qui sert à repérer le mouvement du disque et son déphasage par rapport au champ magnétique.

Translation d'objets flottants

(i) Sphères

Danov et Petkov[204] ont repéré le déplacement d'une particule sous l'influence d'un ménisque créé à la surface de l'eau (par l'immersion d'une lame d'hydrophobie contrôlée), et développé un modèle hydrodynamique pour rattacher le mouvement de la bille à la viscosité de la surface. Citons également Regismond *et al*.[205,206] qui ont observé qualitativement le mouvement de particules de talc sous l'action d'un courant d'air exercé à la surface de l'eau. En observant une force de rappel, un mouvement instantané ou retardé par rapport au courant d'air, les auteurs classent les surfaces étudiées dans les catégories « purement élastique », « purement visqueuse », « viscoélastique », ou de viscosité nulle.

(ii) Disque

Barentin *et al*.[207, 208] ont construit un viscosimètre de surface dont le principe consiste à mesurer la force de traînée exercée sur un disque flottant à la surface de l'eau retenu par une fibre de raideur connue. La cuve contenant le liquide est translatée avec une vitesse donnée et le disque, entraîné par ce mouvement, exerce une contrainte sur la tige. La déflection de la tige permet de remonter à la mesure d'une force de traînée. Les auteurs présentent un modèle hydrodynamique prenant en compte le rôle de la sous-phase et de la surface permettant d'extraire les valeurs des viscosités de surface. Leur modèle, basé sur l'équation de Navier-Stokes et l'approximation de lubrification, permet de mesurer de très faibles viscosités de surface (à partir de 10^{-8} Pa.s.m). Le désavantage de cette technique et de ce modèle est qu'il ne permet pas d'étudier des surfaces visco-élastiques. De plus, des gradients de pression peuvent se créer en avant et en arrière du disque lors de son mouvement, qui peuvent induire une désorption des molécules avec une dynamique à prendre en compte.

(iii) Aiguille

Shahin[209] a le premier proposé d'étudier le mouvement longitudinal d'une aiguille sous l'action d'un champ magnétique. Dans une première version, c'est l'observation des particules à la surface de l'eau qui permettait de mesurer la déformation de la surface et donc le taux de cisaillement. L'avantage de l'aiguille par rapport au disque, est que son rapport d'aspect permet une grande sensibilité de la surface par rapport au volume. Cependant, l'utilisation de particules est laborieuse. En 1999, Brooks[177, 178] dans l'équipe de G. Fuller a mis au point un rhéomètre interfacial basé sur le même principe : il s'agit de faire osciller longitudinalement une aiguille magnétique à l'aide d'un gradient de champ magnétique oscillant créé par des bobines de Helmoltz. Le mouvement de l'aiguille est repéré à l'aide d'un microscope. C'est avec ce dispositif que nous avons effectué les mesures de rhéologie en cisaillement que nous présentons dans la section « Résultats expérimentaux » de cette partie.

II.B. METHODES EXPERIMENTALES

II.B.1. RHEOLOGIE DE SURFACE EN COMPRESSION-DILATATION : LA GOUTTE PENDANTE OSCILLANTE

La technique de la goutte oscillante, que nous avons construite au laboratoire de Physique, permet de mesurer les modules viscoélastiques de surface de dilatation d'une bulle ou d'une goutte à des fréquences entre 0,01 et 0,1 Hz. Comme nous l'avons vu, le principe de cette technique est de faire osciller périodiquement la surface d'une goutte ou d'une bulle et de mesurer sa tension de surface γ au cours du temps. L'amplitude de la variation de γ par rapport à la variation de l'aire de la goutte est reliée à l'élasticité de surface en dilatation.

II.B.1.a. Montage expérimental

Le montage est une version modifiée du montage de la méthode de la goutte pendante décrit en section I.C.1.b, permettant cette fois l'oscillation de la goutte à l'aide d'un système de disques piézo-électriques.

La solution à étudier est injectée dans un tuyau souple en silicone à usage alimentaire et pharmaceutique (Tygon R3603®), à l'aide d'une seringue. Ce tuyau est connecté à l'aiguille en inox au bout de laquelle pend la goutte, elle-même dans une cellule en quartz étanche (Hellma). Ainsi ce montage est identique au montage présenté en Figure I-47 excepté qu'un tuyau en silicone est ajouté entre la seringue et l'aiguille.

La compression périodique de ce tuyau par deux couples de disques piézoélectriques permet la variation de volume de la goutte au bout de la seringue. Traditionnellement la méthode utilisée pour faire osciller la goutte consiste à actionner mécaniquement la seringue à l'aide d'un moteur ou d'un système piézoélectrique, ou bien à augmenter périodiquement la pression de l'air dans l'enceinte où se trouve la goutte. La technique que nous avons développée est la seule de la sorte à notre connaissance.

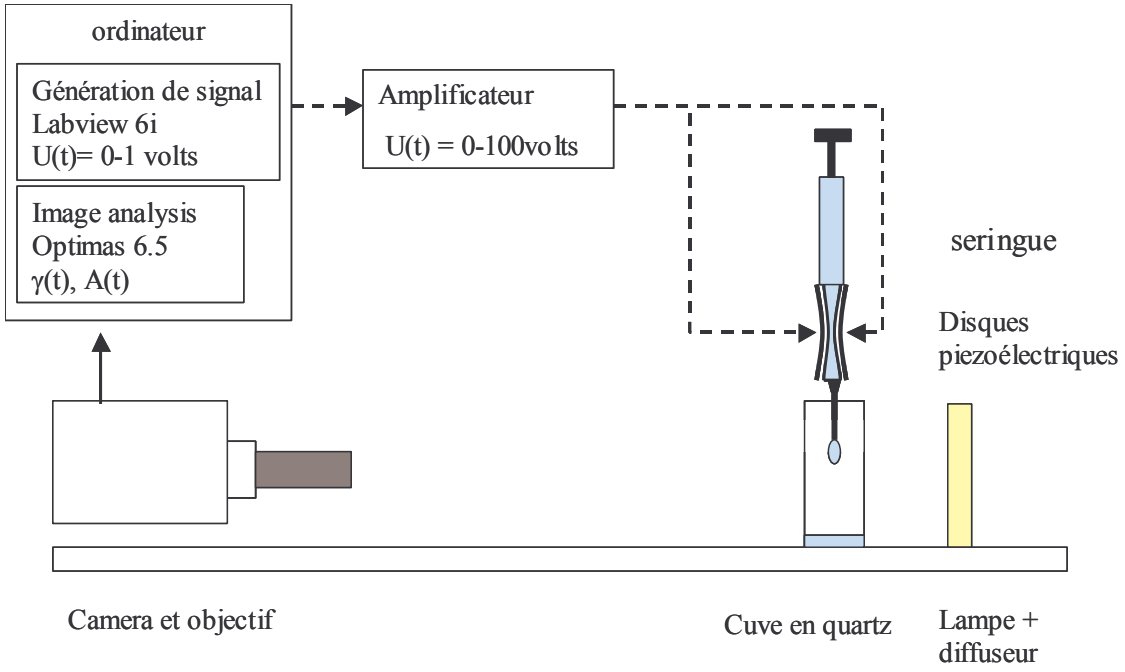


Figure II-8 : Montage expérimental de la goutte pendante oscillante

Les disques piézoélectriques (Murata Manufacturing Co., Ltd) sont composés d'un disque en céramique piézoélectrique collé en sandwich entre deux électrodes, l'une d'entre elles étant collée sur une plaque métallique. Lorsqu'une tension périodique entre 0 et 100 volts est appliquée entre les deux électrodes, la céramique tend à se déformer à cause de l'effet piézoélectrique : elle tend à s'étendre de façon radiale. Comme la plaque métallique à laquelle elle est collée ne peut se dilater, il en résulte une déformation comme indiquée sur la Figure II-9.

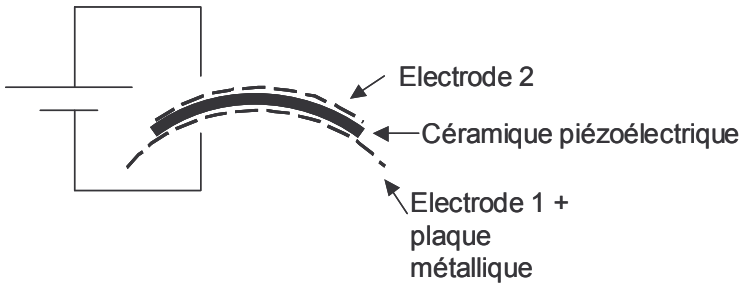


Figure II-9 : principe de fonctionnement d'un disque piézoélectrique

Dans notre montage, deux couples de disques sont attachés sur 2 supports en plexiglas à l'aide de trois têtes de vis de façon à ce que chacun des couples soit en face l'un de l'autre et le tuyau en silicone au milieu. Sous l'action d'une tension sinusoïdale, les disques se déforment et compressent le tuyau de façon sinusoïdale, résultant en une dilatation sinusoïdale de la goutte.
En pratique, notre ordinateur est muni d'une carte d'entrée/sortie analogique National Instrument (PCI 6036 E) et nous utilisons le logiciel Labview 6i pour générer une tension

sinusoïdale entre 0 et 1 volt. Cette tension est amplifiée 100 fois à l'aide d'un amplificateur de puissance (Kepco, Bipolar Operational Supply/Amplifier, BOP 1000 M). Puis, à l'aide du logiciel d'analyse d'image Optimas 6.5 et du programme ADSAP, on mesure la tension de surface, ainsi que l'aire de la goutte au cours du temps.

Pour des déformations sinusoïdales de fréquence ω, la tension de surface et l'aire de la goutte varient avec le temps :

$$\gamma(t) = \gamma_0 + \Delta\gamma \cos(\omega t+\varphi_2) \qquad \textit{Eq II.15}$$

$$A(t) = A_0+\Delta A \cos(\omega t+\varphi_1) \qquad \textit{Eq II.16}$$

où $\Delta\gamma$ est l'amplitude de la variation de la tension de surface au cours de la déformation, γ_0 la tension de surface moyenne, A_0 l'aire de la goutte avant déformation, ou bien l'aire moyenne de la goutte, et ΔA l'amplitude de la déformation. On peut également définir $\phi = \varphi_2-\varphi_1$, le déphasage entre les courbes de tension de surface et de déformation au cours du temps.
On en déduit alors les paramètres A_0, ϕ, ΔA, et $\Delta\gamma$ qui permettent de déterminer E', E'' et E avec les équations ().

$$E' = \Delta\gamma \frac{A_0}{\Delta A}\cos(\phi) \qquad \textit{Eq II.17}$$

$$E'' = \Delta\gamma \frac{A_0}{\Delta A}\sin(\phi) \qquad \textit{Eq II.18}$$

Calibration des disques

Expérimentalement, le paramètre que nous pouvons régler est la tension appliquée aux disques et non pas le pourcentage de déformation de la goutte.

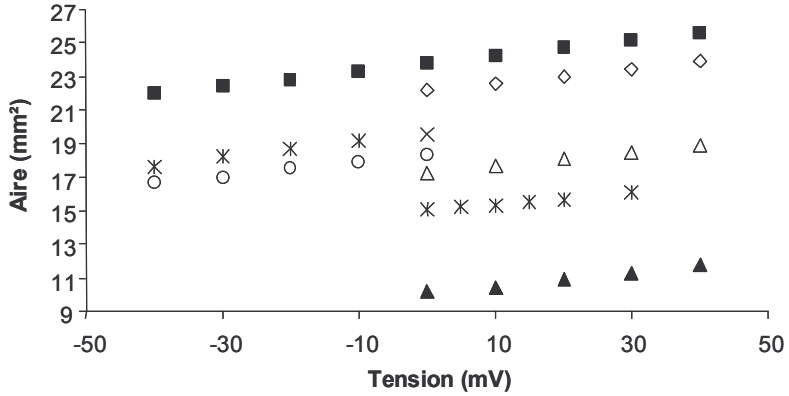


Figure II-10 : Variation de l'aire de la goutte en fonction de la tension appliquée aux disques piézoélectriques.

Les différentes séries de points représentent les résultats obtenus avec des gouttes d'aires différentes.

Nous avons vérifié expérimentalement que le pourcentage de déformation de la goutte est proportionnel à la tension appliquée aux disques (Figure II-10). Le coefficient de proportionalité entre $\Delta A/A_0$ et la tension est utilisé pour savoir quelle tension appliquer afin d'imposer la déformation désirée.

Rinçage du tuyau

Le tuyau en silicone étant hydrophobe, nous avons remarqué qu'après un certain nombre d'expériences, les complexes s'adsorbent sur la paroi. Entre chaque journée d'utilisation de l'appareillage, le tuyau, ainsi que le reste du circuit (seringue et aiguille) est laissé plus de 12 heures dans de l'éthanol, qui dissout très bien les complexes polymères/tensioactifs. Avant la mesure, le tube est rincé plusieurs dizaines de fois à l'eau ultra-pure.

Vérification de la pureté de l'eau

Lorsque l'on oscille une goutte d'eau pure, sa tension de surface ne varie absolument pas et reste égale à 72 mN/m au cours de l'oscillation. Cette première vérification permet de montrer que le module élastique de surface pour l'eau pure est nul, ce qui est une validation de la méthode.

Réglages

En pratique, la tension de surface est suivie pendant une heure, puis la goutte est oscillée à la fréquence désirée pendant environ 2 à 10 oscillations. Le pourcentage de déformation est de 3% afin de rester dans le régime linéaire, c'est-à-dire le régime où les déformations sont proportionnelles aux contraintes. La fréquence d'oscillation peut varier entre 0,01 et 0,1Hz. Au delà de 1 Hz, nous sommes gênés par les limitations du logiciel d'analyse d'image, qui ne permet pas d'acquérir plus de 10 points A(t) et γ(t) par oscillation, ce qui rend les fits et la détermination de E', E'' délicate. En dessous de 0,01 Hz, une oscillation dure plus de deux minutes, au cours desquelles la tension de surface dérive sensiblement, ce qui rend la détermination des modules élastiques difficile.

Précision

La précision de la mesure de la tension de surface étant d'environ 1mN/m, on ne peut donc mesurer des élasticités inférieures à 3 mN/m avec un taux de déformation de 3%.

II.B.2. RHEOLOGIE DE SURFACE EN CISAILLEMENT – PRINCIPE DE L'« INTERFACIAL STRESS RHEOMETER »

J'ai effectué les mesures de rhéologie de surface en cisaillement au cours d'un séjour au sein du laboratoire de Gerald Fuller à Stanford University, California, où a été construit l'« Interfacial Stress Rheometer » en 1999[177,178]. Cette technique permet de mesurer les modules élastiques interfaciaux de cisaillement, G' et G'' à des fréquences comprises entre 0,001 et 10 Hertz, sur une large gamme de contraintes. Plusieurs types d'expériences sont possibles : fluage, relaxation de contrainte, ou oscillations.

II.B.2.a. Principe

Le principe de l'ISR est de faire osciller longitudinalement une aiguille ferromagnétique flottant à la surface de l'eau à l'intérieur d'un canal en verre, à l'aide d'une force magnétique oscillante créée par une paire de bobines de Helmoltz (Figure II-1-a).

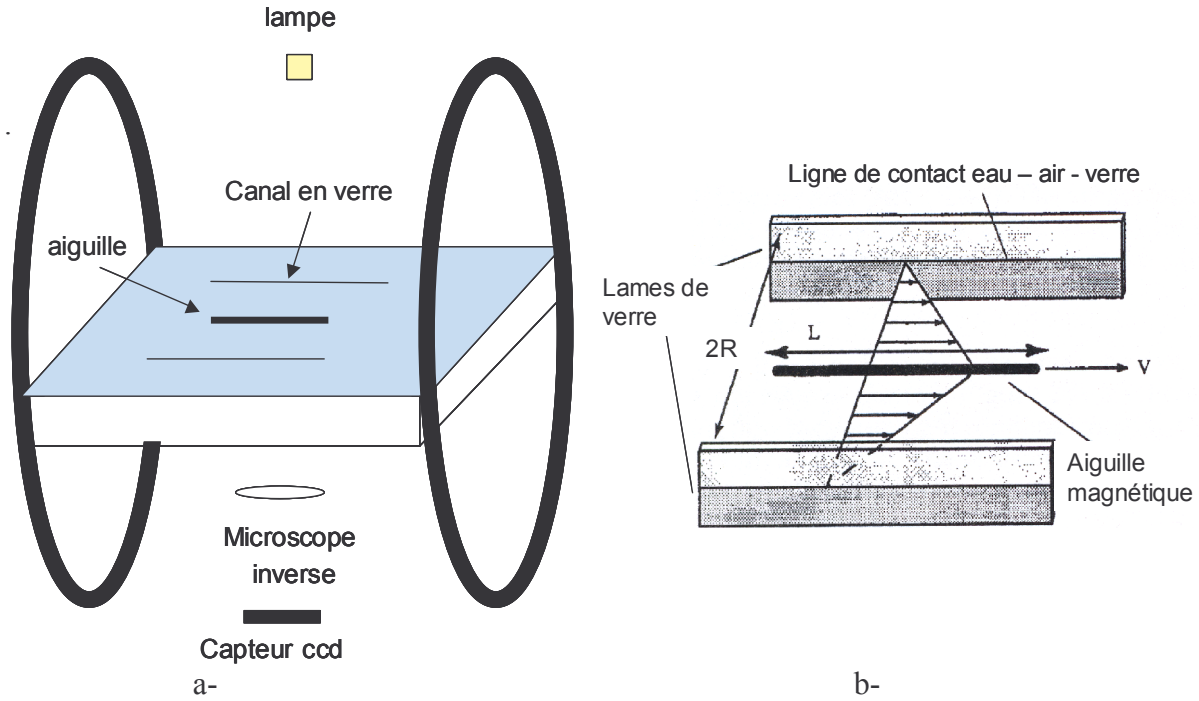


Figure II-11 : Principe de l'ISR. a-les bobines créent un gradient de champ magnétique qui met l'aiguille en mouvement dans un canal. b. L'aiguille se déplace à une vitesse V dans un canal en verre.

En alimentant les deux bobines avec deux intensités différentes, il est possible de créer un gradient de champ magnétique et donc une force magnétique qui met l'aiguille en mouvement à l'intérieur du canal. La vitesse du fluide à la paroi du canal étant nulle et la vitesse du fluide près de l'aiguille étant supposée être égale à celle de l'aiguille (Figure II-1-b), le gradient de vitesse entre l'aiguille et la paroi définit le cisaillement $\gamma(t)$ de l'interface.

En repérant le mouvement de l'aiguille à l'aide d'un capteur CCD muni d'un objectif de microscope et connaissant l'amplitude de la force magnétique, on peut en déduire le module élastique de surface en cisaillement.

Soit F(t) la force magnétique, L la longueur de l'aiguille, 2R la largeur du canal, a le rayon de l'aiguille et x(t) le déplacement de l'aiguille. En considérant que le profil de vitesse entre l'aiguille et le canal est linéaire, le module élastique G^* peut s'écrire

$$G^* = \frac{\sigma_s}{\gamma_s} = \frac{(R-a)}{2L}\frac{F(t)}{x(t)} \qquad \textit{Eq II.19}$$

où x/(R-a) représente la déformation (cisaillement) γ et F/2L représente la contrainte de surface.

De nombreuses simulations et calculs se trouvent dans l'article[177] et surtout la thèse[178] de C. Brooks, qui a construit l'appareil. Le lecteur intéressé trouvera également en annexe les détails techniques concernant le montage expérimental ainsi que la méthode de calibration mise au point par Brooks. Des éléments concernant le traitement hydrodynamique du mouvement de l'aiguille s'y trouvent aussi.

II.B.2.b. Domaine de linéarité

Afin de déterminer une plage de contraintes où les déformations sont proportionnelles aux contraintes, c'est-à-dire où les mesures sont effectuées dans le régime linéaire, nous avons effectué des mesures de G' et G'' en fonction de la déformation. La fréquence d'oscillation est de 0,146 Hz, comme dans toute la partie « résultats », sauf mention contraire. La Figure II-12 montre que G' et G'' sont indépendants de la contrainte sur la plage étudiée, c'est-à-dire sur au moins un ordre de grandeur indiquant que les mesures sont effectuées dans le régime linéaire.

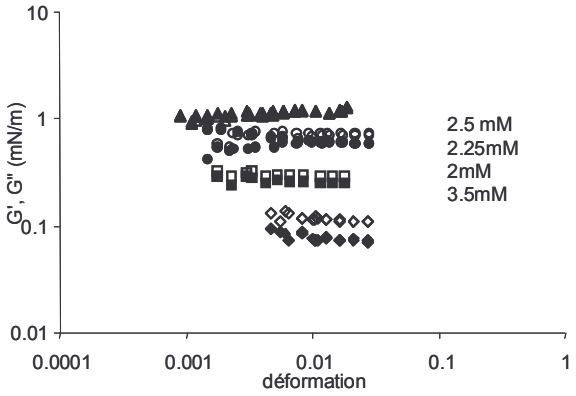


Figure II-12 : Modules G' et G'' en fonction de l'amplitude de la déformation, pour plusieurs mélanges C_{12}TAB/PSS étudiés plus loin. L'indépendance de G' et G'' avec la contrainte indique que nos mesures sont effectuées dans le régime linéaire. La fréquence d'oscillation est de 0,1465 Hz.

Par la suite, nos mesures ont été effectuées dans cette gamme de déformations (en général 0,01).

II.B.3. MESURES DE MOUSSABILITE ET STABILITE DES MOUSSES

Pour connaître l'influence de la structure des couches de polymères/tensioactifs sur la stabilité des mousses formées par ces solutions, nous avons utilisé un « test de Ross-Miles normalisé ». Il s'agit d'une technique utilisée couramment dans l'industrie, notamment chez Rhodia, pour tester de façon routinière les formulations moussantes.

Le principe est de remplir des seringues de 20 mL avec la solution moussante. Ces seringues sont placées dans un montage motorisé, qui permet d'expulser le liquide des seringues comme l'indique la Figure II-13.

Le liquide tombe alors dans une éprouvette en verre graduée contenant 10 mL du même liquide moussant. L'éprouvette est préalablement rincée plusieurs fois à l'eau, à l'éthanol et à l'acétone. En tombant dans l'éprouvette, le liquide forme de la mousse au fur et à mesure que la seringue se vide.

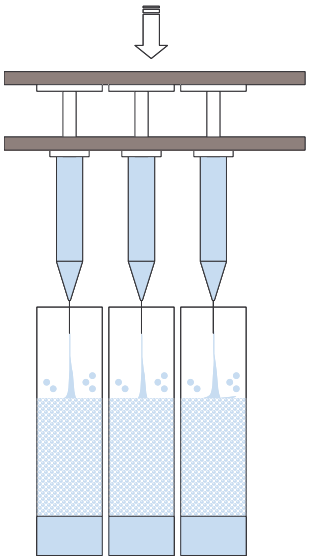


Figure II-13 : « Ross Miles test normalisé ». Le schéma ne montre que 3 éprouvettes, mais en réalité, le test permet de tester 6 formulations en même temps.

Une fois la seringue vide, la décroissance du volume de mousse avec le temps est alors simplement repérée grâce aux graduations de l'éprouvette. Afin d'obtenir le volume de mousse produit, on soustrait au volume mesuré les 10mL de liquide présents au fond de l'éprouvette initialement. En industrie, ce volume de mousse est mesuré à t = 0, c'est-à-dire lorsque l'aiguille vient de se vider entièrement, puis à t = 1, 3, et 5 minutes, car dans la plupart des applications, c'est l'échelle de temps sur laquelle un grand volume de mousse est utile. Dans notre étude, nous reportons les résultats à t = 10 minutes ainsi que les cinétiques de décroissance du volume jusque t = 20 ou 25 minutes. Nous avons procédé ainsi car nous avons vu que les échelles de temps de drainage dans nos systèmes peuvent être relativement grandes.

II.C. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Cette section présente les propriétés rhéologiques des mêmes couches de C_{12}TAB et de PSS qu'en section I.D.1. La concentration en PSS 43K est fixée à 2,4 mM et la concentration en tensioactif varie entre 0,05 à 400 mM.

II.C.1. RHEOLOGIE DE SURFACE

II.C.1.a. Rhéologie de surface en cisaillement

En fonction de la concentration en tensioactifs

La Figure II-14 présente les modules de surface de cisaillement G' et G'', respectivement modules de stockage et de perte, en fonction de la concentration en C_{12}TAB.

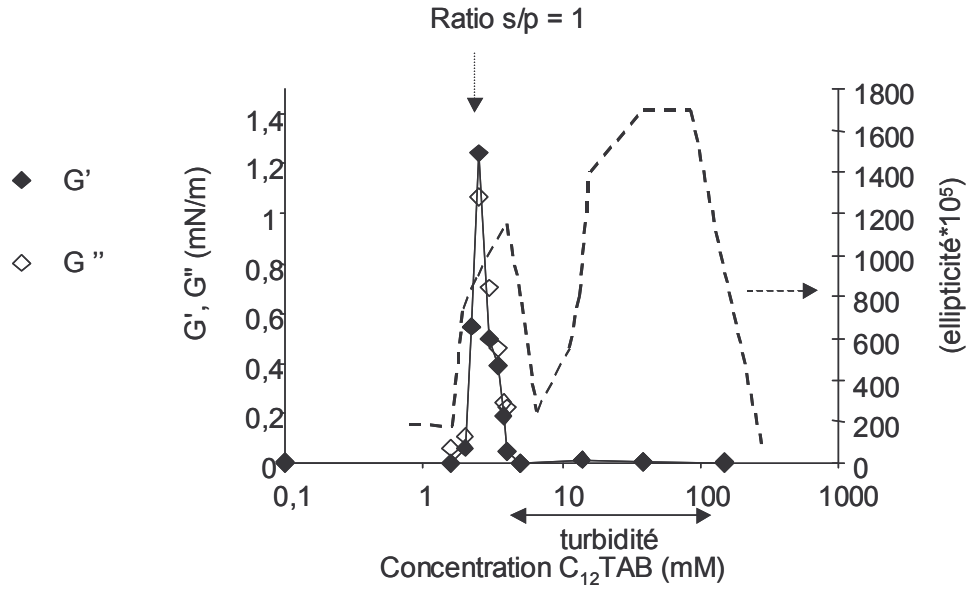


Figure II-14 : Modules de cisaillement G' (losanges fermés) et G'' (losanges ouverts) en fonction de la concentration en C_{12}TAB, mesurés à une fréquence de 0,1465 Hz.

La courbe d'ellipticité du système correspondant, que nous avons largement commentée en section I.D.1, est rappelée en pointillés.

Les valeurs de G' et G'' sont très proches l'une de l'autre sur toute la gamme de concentrations étudiées et présentent un maximum pour 2,4 mM de C_{12}TAB. G' passe de zéro à 1,24 mN/m (et G'' 1,12mN/m) puis retourne à une valeur quasiment nulle à partir de 5 mM de tensioactifs.

Il est fascinant de constater que le maximum de G', G'' coïncide parfaitement avec la zone d'ellipticité maximale. Il est obtenu très exactement pour un ratio s/p égal à 1 (indiqué par la flèche pointillée sur la figure), pour lequel la concentration en molécules de tensioactifs est égale à la concentration en monomères de polyélectrolyte. Ce résultat est très cohérent avec la formation d'une couche de complexes C_{12}TAB/PSS très hydrophobes à l'interface eau-air, à leur limite de solubilité. L'important excès de surface permet probablement des interactions intra- et intermoléculaires entre chaînes de complexes. Des enchevêtrements entre chaînes mais aussi des interactions physiques comme des liaisons hydrophobes entre les queues des tensioactifs peuvent expliquer l'apparition d'un comportement viscoélastique en cisaillement autour du ratio s/p égal à 1. Pour ce ratio en particulier, G' est légèrement supérieur à G'', ce que l'on attend pour une couche élastique.

Pour la solution à 4 mM, les modules G' et G'' ont des valeurs curieusement faibles (0,22 mN/m), alors que les films de savon correspondants contiennent de gros agrégats et présentent des temps de drainage très longs. Ces résultats suggèrent que les agrégats formés avec la solution à 4 mM ne sont pas interconnectés à une échelle de longueur détectable par notre technique. Il semble que la grande viscosité de surface des couches ne soit la seule cause des longs temps de drainage observés. Comme nous l'avons observé avec la « Thin-Film Balance », ces agrégats sont capables de ponter les deux interfaces d'un film de savon et de les rendre adhésives : cette grande quantité de chaînes à l'intérieur du film semble donc capable d'apporter une grande résistance à l'écoulement de la solution. C'est donc plutôt la connection des agrégats *entre les deux interfaces* et non la connection des agrégats *au sein d'une seule interface eau-air* qui est responsable des temps de drainage importants pour cette solution à 4mM de C_{12}TAB.

Entre 4 mM et 10 mM de C_{12}TAB, on mesure de faibles modules élastiques de surface. Cela est probablement dû au fait que peu de matière est adsorbée à l'interface eau-air, car de nombreux complexes ont précipité.

Il est plus surprenant de constater qu'entre 10 et 80 mM de C_{12}TAB, les modules élastiques G', G'' restent proches de zéro, alors que l'ellipsométrie indique une très forte adsorption, due à la resolubilisation des précipités de C_{12}TAB et de PSS. Ce résultat est plutôt cohérent avec la structure en couches proposée par Taylor et présentée précédemment. Ce résultat indique que cette couche ne présente pas beaucoup d'enchevêtrements et est assez mobile. Il est possible que les chaînes de PSS soient diluées dans une sous-phase de micelles ou de bicouches de tensioactifs et ne puissent assurer de connections entre objets, cette sous-phase étant elle-même déconnectée de la monocouche de tensioactifs.

Influence de la fréquence

(i) Oscillations

La Figure II-15 représente les dépendances de G' et G'' avec la fréquence d'oscillation, sur un graphique log-log pour plusieurs séries de mesures correspondant à des concentrations en C_{12}TAB de 2 ; 2,25 ; 2,5 ; 3 ; 3,5 et 3,75 mM (de la gauche vers la droite). Pour des raisons de clarté, les séries de mesures sont décalées en multipliant les fréquences par 10^A (A croît de 0 à 5 pour des concentrations en tensioactifs croissant de 2 à 3.75 mM).

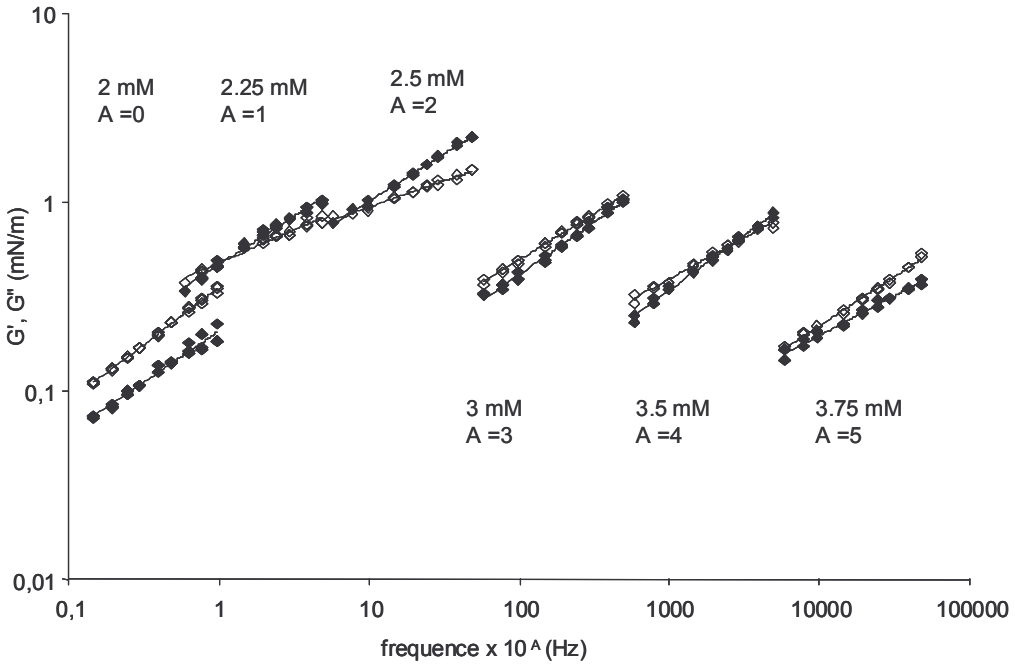


Figure II-15 : log (G', G')' en fonction du logarithme de la fréquence d'oscillation, pour plusieurs concentrations en C_{12}TAB de 2 à 3,75 mM, de la gauche vers la droite. Pour des raisons de lisibilité, les courbes sont décalées vers de plus hautes fréquences, d'un facteur 10^A à chaque nouvelle solution, A compris entre 0 et 5.

Les modules G' et G'' varient comme la fréquence à la puissance n' ou n'': G' α $\omega^{n'}$ et G'' α $\omega^{n''}$, avec n' et n'' compris entre 0,3 et 0,6 et n' $\approx$ n'' dans toute la gamme de concentrations étudiées.

Des exposants similaires ont été trouvés par Brooks *et al.*[177] dans le cas de mélanges de tensioactifs insolubles (eicosanol) formant des monocouches avec des polymères ayant la conformation de bâtonnets rigides (PcPs). Dans d'autres études, des exposants de 0,5 ont été trouvés sur plusieurs décades en fréquence. Ce comportement a été attribué à la formation d'un gel de surface[210] en référence à des travaux théoriques sur la gélification chimique en bulk. En effet, Winter et Chambon[211] ont montré que pour des solutions au point de gel (chimique), on a la relation G' $\approx$ G'' α $\omega^{0,5}$ quelque soit ω sur plusieurs décades de fréquence. Dans notre cas, la plage de fréquences étudiée s'étend sur un ordre de grandeur seulement, ce qui est insuffisant pour aboutir à une telle conclusion. De plus, les exposants n' et n'' ne sont pas rigoureusement égaux à 0,5.

D'une manière générale, des exposants forts, pour le module élastique G*(ω) α ω^n révèlent un caractère fluide. En effet, pour les fluides newtoniens, n = 1. A l'opposé, pour les solides élastiques comme les élastomères, n = 0 : le module est indépendant de la fréquence. Ainsi qualitativement, on peut dire que plus n est petit, plus le matériau a un caractère solide. Dans notre cas, n étant compris entre ces deux extrémités, on en conclue que notre couche est un matériau viscoélastique, dont la rigidité provient des enchevêtrements entre chaînes et des liaisons hydrophobes.

(ii) Fluage

Afin de sonder des échelles de temps plus faibles, nous avons effectué des expériences de fluage pour la solution de ratio s/p = 1, lors desquelles une force magnétique constante F_0 est soudainement appliquée à l'aiguille. Le déplacement de l'aiguille x(t), relié à une déformation γ(t), est alors suivi au cours du temps. On peut alors définir la complaisance en fluage comme la déformation divisée par la contrainte de surface σ_0 (F_0 / 2L) :

$$J(t)=\frac{x(t)\cdot 2L}{(R-a)F_0}=\frac{\gamma(t)}{\sigma_0} \qquad \textit{Eq II.20}$$

(R-a) étant la distance entre l'aiguille et le canal. La complaisance est une sorte de mesure de la facilité avec laquelle la couche adsorbée se met à couler.

En particulier, nous représentons ci-dessous la courbe de fluage de la solution C_{12}TAB 2.4 mM/PSS (2,4 mM) correspondant au maximum de G', G'' (Figure II-16), pour une contrainte σ_0 de 0,0028mN/m appliquée à t = 0 secondes.

A des temps infinis, la complaisance et donc la position de l'aiguille varient linéairement avec le temps (indiqué par des tirets sur la figure), ce qui signifie que l'aiguille se déplace avec une vitesse constante. Ce comportement à des temps infinis correspond à celui d'un fluide newtonien de viscosité η_0. La couche adsorbée n'est donc pas purement élastique. Si on laisse le temps aux chaînes de polymères de se désenchevêtrer et aux liens hydrophobes de se défaire, les chaînes peuvent couler.

En revanche, le comportement aux temps courts est plus complexe que celui d'un fluide newtonien. Pour modéliser le comportement observé, cherchons à utiliser un modèle mécanique composé de pistons et de ressorts. Les ressorts sont caractérisés par une constante de raideur ou un module élastique et les pistons sont caractérisés par une viscosité. Comme nous l'avons vu plus haut, le modèle le plus classique est le modèle de Maxwell, composé d'un piston et d'un ressort en série.

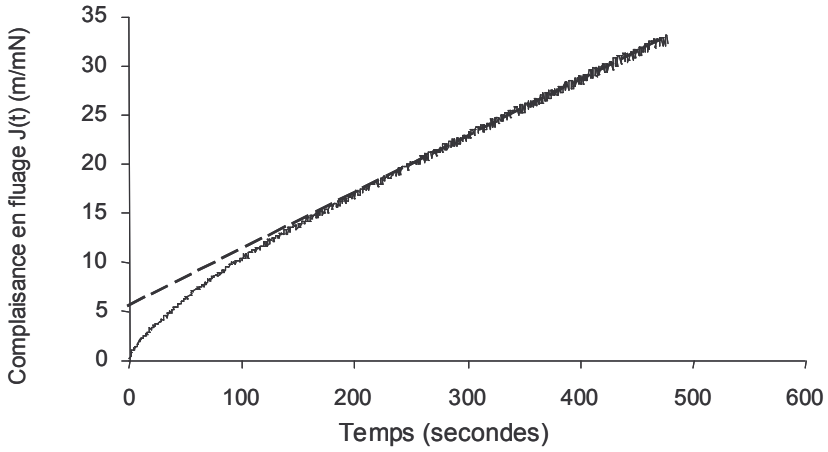


Figure II-16 : Complaisance en fluage en fonction du temps. Les tirets représentent l'asymptote de la courbe à temps infini, qui correspond à l'écoulement d'un fluide newtonien. La contrainte magnétique appliquée $\sigma_0 = F_0/2L = 0{,}0028 mN/m$

Dans notre cas, le modèle qui ajuste le mieux la courbe est celui proposé par Macosko[189]. Il s'agit de deux solides viscoélastiques de Voigt et d'un piston en série (Figure II-17).

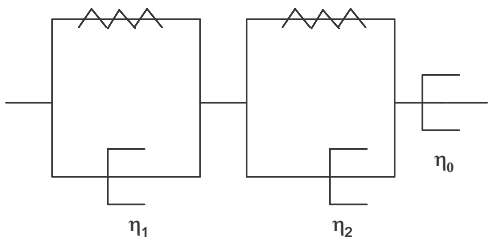


Figure II-17 : Modèle phénoménologique de deux solides de Voigt en série, caractérisés par des modules élastiques G_1 et G_2 et des viscosités η_1 et η_2, ainsi qu'un piston η_0.

Les deux solides de Voigt sont composés d'un piston et d'un ressort en parallèle. Le piston de viscosité η_0 permet de décrire le comportement newtonien de la couche à temps longs. La complaisance de ce système s'écrit :

$$J(t)=\frac{t}{\eta_0}+J_1(1-e^{-t/\tau_1})+J_2(1-e^{-t/\tau_2}) \qquad \textit{Eq II.21}$$

Dans ce modèle apparaissent deux temps caractéristiques τ_1 et τ_2, avec $\tau_1 = \eta_1 J_1$ et $\tau_2 = \eta_2 J_2$. En ajustant l'Eq II.21 à la courbe expérimentale, on trouve les caractéristiques des deux solides de Voigt : J_i, τ_i, et η_i respectivement les complaisance, temps, fréquence caractéristiques et viscosité (Tableau II.1).

	i = 1	**i = 2**
J_i (m/mN)	4	1
τ_i(s)	92	5
η_i(mPa.s.m)	23	5

Tableau II.1 : Résultats du fluage

Comparons les temps caractéristiques τ_1, τ_2 ainsi que les viscosités η_1, η_2 des deux modèles de Voigt avec les travaux de Brooks[211] et Nauman[212, 213]. Pour une couche d'élastomère polymérisée par UV, Brooks a trouvé un temps caractéristique de 1600 secondes et une viscosité de 3300 mN.s/m. En revanche, pour des brosses de PEO (poly oxide éthylène, composé d'une succession d'entités CH_2-CH_2-O-) terminés par une extrémité hydrophobe de type phospholipide, Nauman a trouvé un temps caractéristique de 100 secondes et une viscosité de 170 mN.s/m. Dans le cas des élastomères, le réseau est assuré par des liens covalents, alors que le cas du PEO, les liens sont transitoires : ils sont assurés par des liaisons hydrogènes ou hydrophobes. Ainsi, les temps caractéristiques trouvés en fluage dépendent fortement des temps de vie des nœuds du réseau qui est formé à l'interface eau-air. En comparaison, nous trouvons des viscosités et des temps caractéristiques plus faibles que ces deux auteurs, ce qui serait dû au fait que les liaisons hydrophobes qui unissent physiquement les queues hydrophobes des molécules de tensioactifs ont des énergies plus faibles que les liaisons covalentes et les liaisons hydrogènes des études de Brooks et Nauman. Il est beaucoup plus facile de les casser et leur temps de vie est beaucoup plus petit. Les couches de C_{12}TAB et de PSS (ratio s/p égal à 1) semblent donc avoir la structure d'un gel mou dont la rigidité est assurée par des liens physiques de basse énergie tels les liaisons hydrophobes.

En résumé, la combinaison des expériences de fluage et d'oscillations indique que la couche adsorbée pour un ratio de 1 est viscoélastique. A fréquence presque nulle, elle se

comporte comme un fluide visqueux et coule. Les liens hydrophobes se défont et les chaînes se désenchevêtrent. A haute fréquence, la couche se comporte comme un solide viscoélastique mou, car les liens (hydrophobes) du réseau formé à l'interface sont de faible énergie.

Vieillissement de la solution C_{12}TAB 2,4 mM/PSS 2,4 mM

Afin d'obtenir plus d'informations sur les processus de relaxation moléculaire qui ont lieu au sein de la couche de complexes à un ratio s/p égal à 1, nous avons suivi pendant plusieurs heures l'évolution des modules G' et G'' (Figure II-18). Ceux-ci évoluent de façon logarithmique avec le temps et croissent de 0.6 mN/m à 1.6 mN/M en 10 heures.

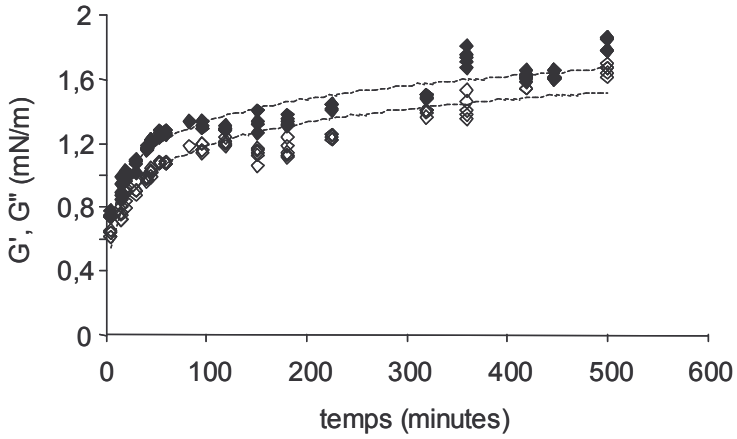


Figure II-18 : Les courbes représentent l'évolution de G'(losanges pleins) et G'' (losanges ouverts) pendant 10 heures pour la solution de C_{12}TAB 2.4 mM/PSS 2.4 mM

Cette dépendance logarithmique de G' et G'' rappelle les résultats d'expériences de vieillissement de divers systèmes « gelés » ou vitreux à trois dimensions tels que les polymères vitreux ou les gels colloïdaux. Ce comportement est le signe de réarrangements très lents des molécules de complexes à l'intérieur de la couche, qu'ils rigidifient avec le temps.

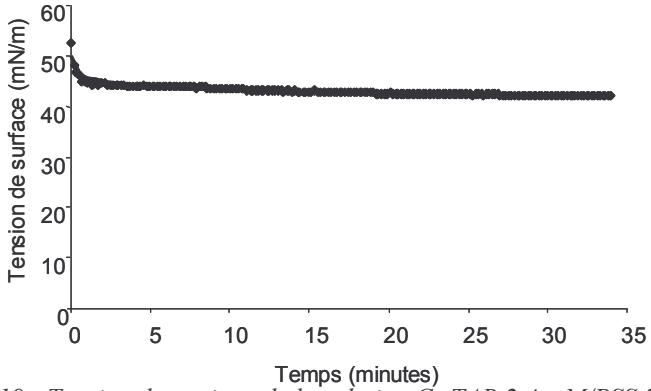


Figure II-19 : Tension dynamique de la solution C_{12}TAB 2,4 mM/PSS 2,4 mM

En revanche, comme le montre la Figure II-19, la tension de surface du même système décroît très rapidement. En 5 minutes, la tension de surface passe de 50 à 45 mN/m et ne décroît pas significativement pendant les 30 minutes suivantes.
Il semble donc que dans le cas d'un ratio égal à 1, les complexes C_{12}TAB/PSS diffusent et s'adsorbent rapidement à l'interface eau-air. Une fois adsorbées, les chaînes se réarrangent très lentement, rigidifiant le réseau formé, sans pour autant influencer la valeur de la tension de surface. Comme nous l'avions mentionné dans la première partie de ce travail, ce résultat souligne encore une fois que les mesures de tensiométrie de couches adsorbées de polymères sont plus difficiles à relier aux propriétés de la couche que dans le cas de tensioactifs simples.

II.C.1.b. Rhéologie de surface en compression-dilatation

La Figure II-20 présente les modules élastiques de surface de dilatation-compression E' et E'', mesurés avec la technique de la goutte oscillante pour des solutions de C_{12}TAB/PSS 2,4 mM (avec une fréquence de 0,05 Hz et un taux de déformation de 3%) en fonction de la concentration en C_{12}TAB. Précisons qu'en l'absence de PSS, les modules E' et E'' des solutions de C_{12}TAB pures ne dépassent pas 5 mN/m quelque soit la concentration (non montré).

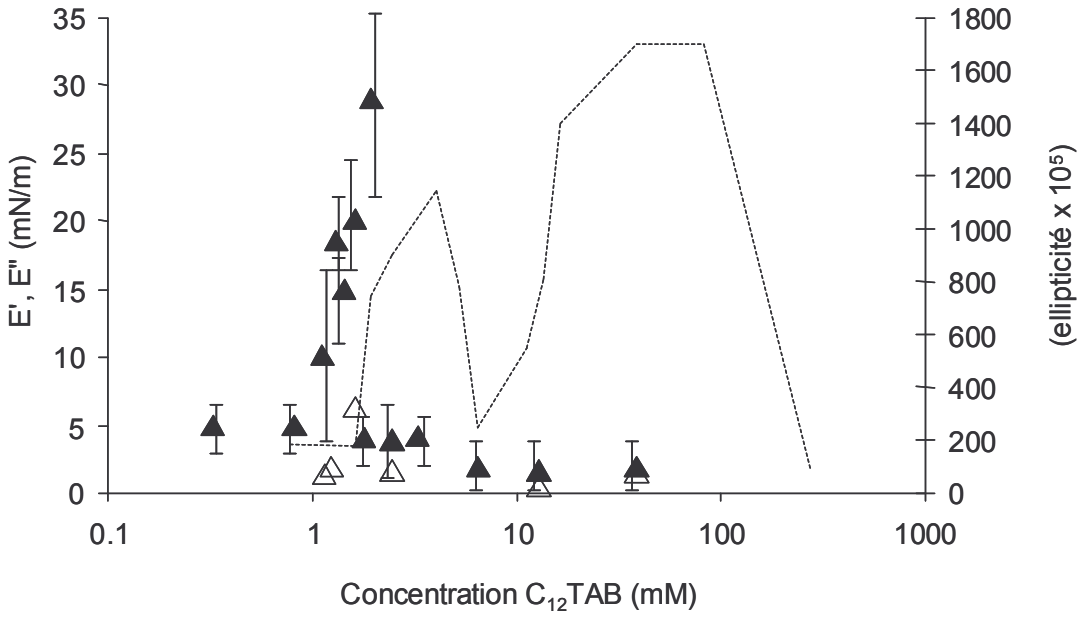


Figure II-20 : Modules de surface en dilatation : module de stockage E' (triangles fermés) et de perte E'' (triangles ouverts) mesurés avec la technique de la goutte pendante oscillante, en fonction de la concentration en C_{12}TAB, à une fréquence de 0,05 Hz. En pointillés la courbe d'ellipsométrie du système correspondant. Les barres d'erreur sont représentées pour les valeurs de E'.

Pour les solutions contenant le PSS, E' croît jusque 30 mN/m pour 1.95 mM de C_{12}TAB et retourne à des valeurs inférieures à 5 mN/m après 5 mM. De façon surprenante, le maximum de E' est donc mesuré pour une concentration d'environ 1,5 mM de C_{12}TAB, donc *avant* le maximum d'ellipticité. A ces concentrations, les films de savon drainent rapidement (drainage symétrique, mais inférieur à 1 minute) et ne contiennent aucun agrégat.
Avant de commenter ce résultat, mentionnons que le maximum de E' est observé sur une plage très étroite de concentrations (entre 1,1 et 1,9 mM), ce qui a rendu les mesures délicates. Pour chaque concentration, la valeur de E' est une moyenne de plusieurs mesures effectuées soit avec des gouttes différentes d'une même solution soit avec des mélanges de concentration identique, mais préparés à des temps différents. Les barres d'erreur sont représentées sur la figure et représentent entre 5 et 50% des valeurs mesurées. Les erreurs les plus importantes sont trouvées dans la gamme de concentration très étroite où E' croît rapidement. Malgré cette erreur sur la valeur absolue des modules dans cette zone, la zone de concentrations sur laquelle le module augmente est plutôt bien définie : en dehors de cette zone comprise entre 1 et 2 mM, les modules E' ont des valeurs inférieures ou égales à 5 mN/m et plus reproductibles.

Ainsi, pour 2,4 et 4mM, concentrations pour lesquelles de nombreux agrégats et des drainages très lents (de l'ordre de l'heure) sont observés pour les films de savon correspondants, E' est déjà retourné à des valeurs inférieures à 5 mN/m.

Enfin, on constate que le module E' reste très bas dans la deuxième zone d'adsorption à des concentrations entre 10 et 100 mM, ce qui est en accord avec les mesures de rhéologie en cisaillement.

II.C.1.c. Discussion sur les résultats de rhéologie de surface

Comparaison des données de rhéologie interfaciale avec la littérature

(i) Influence des liaisons inter- et intramoléculaires mises en jeu

Afin d'obtenir des informations qualitatives sur la structure des couches de complexes tensioactifs/polyelectrolytes à l'interface eau-air, il est utile de comparer nos modules G', G'' en cisaillement (compris entre 0 et 1,5 mN/m) et nos modules E', E'' en compression (entre 0 et 40 mN/m) avec ceux de plusieurs systèmes trouvés dans la littérature (Tableau II.2). Pour

une comparaison rigoureuse, nous reportons uniquement des travaux expérimentaux effectués à l'aide des mêmes techniques expérimentales que les nôtres : l'ISR et la méthode de la goutte ou de la bulle pendante oscillante.

Les protéines globulaires (BSA ou la lysozyme), connues pour être rigides à cause des nombreuses liaisons covalentes intra-et inter-molécules, sont les molécules qui présentent les modules élastiques les plus élevés. Les valeurs de E' peuvent atteindre 75 mN/m et celles de G' 20 mN/m (contre 1,5mN/m pour nos complexes polyélectrolytes/tensioactifs). En revanche, des protéines plus flexibles comme la β-caséine, que l'on peut modéliser comme un copolymère multi-bloc[42-46], sont caractérisées par des modules comparables à ce que nous mesurons avec nos complexes polyélectrolytes / tensioactifs.

système	*E' (mN/m) dilatation*	*G'(mN/m) cisaillement*	*Références*
Lysozyme (hexadecane/eau)	30 - 75	0 - 20	*168*
Lysozyme (chloroforme/eau)	0 - 100		*190*
BSA (air/eau)	0 - 60		*174*
Eicosanol/ polymère rigide		0,01 - 10	*177*
PEO lipo-polymère (Air/eau)		0,1 - 4	*212, 213*
Complexes C_{12}TAB/PAMPS (Air/eau)	0 - 50		*175, 176*
Complexes C_{12}TAB/PSS (Air/eau)	0 - 40	0,01 - 1.5	
β-caseine (air/eau)	0 - 30	0,01 - 2	*46, 210*
β-caseine (hexadecane/eau)	1 - 6	0,1 – 0,3	*168*
polymères (PVP, PEO, EHEC)	0 - 10		*186, 187, 190*
tensioactifs	0 - 5	0,01 – 0,1	*175, 177*

Tableau II.2 : Tableau de comparaison des modules élastiques trouvés dans la littérature. Les gammes de fréquences varient entre 0,01 et 2 Hz pour toutes les références

Les solutions de polymères hydrosolubles purs ou de tensioactifs purs sont caractérisées par des modules de surface compris entre 0 et 10 mN/m pour la dilatation et inférieurs à 0,1 mN/m pour le cisaillement.

Les valeurs que nous reportons pour nos complexes sont donc intermédiaires entre le cas des protéines globulaires et des solutions de tensioactifs ou de polymères purs. De plus, nos valeurs de G' sont du même ordre de grandeur, mais légèrement inférieures à celles mesurées

par Nauman avec des chaînes de PEO modifiées avec des extrémités hydrophobes. Enfin, les valeurs de E' que nous trouvons sont très proches de celles d'un autre système polyélectrolyte - tensioactif de charge opposée étudié par Ritacco *et al*.[176] Pour des mélanges de AM-PAMPS et de C_{12}TAB, les valeurs de modules sont comprises entre 5 et 50 mN/m à une fréquence d'oscillation de 0,05 Hz.

Ces résultats montrent que les modules E' et G' sont très sensibles au type d'interactions intra- et inter moléculaires mises en jeu dans les couches adsorbées. Ainsi, la Lysozyme et la BSA, qui mettent en jeu de nombreux ponts covalents disulfures (350 kJ/mol), ainsi que des liaisons hydrogène (30 kJ/mol), sont caractérisés par de fortes rigidités interfaciales. D'ailleurs, ces systèmes sont connus pour former des peaux très rigides à l'interface eau-air qui sont visibles à l'œil nu. La β-caséine, qui met en jeu beaucoup moins de liaisons hydrogène et pas de liaisons covalentes, forme des couches adsorbées plus flexibles. Dans le cas des lipopolymères de Nauman, les liaisons mises en jeu sont les liaisons hydrogènes (30 kJ/mol) et des liaisons hydrophobes (2-12 kJ/mol), ce qui explique leur comportement intermédiaire entre la caséine et la lysozyme. Dans notre cas, les liaisons mises en jeu sont des liaisons hydrophobes (2-12 kJ/mol) qui sont les plus faibles, ce qui explique que les modules que nous trouvons sont inférieurs à ceux de Nauman. Du fait des faibles liaisons mises en jeu et des faibles modules élastiques que nous trouvons, nous confirmons l'idée que notre couche adsorbée a la structure d'un « gel physique mou » lorsque le ratio s/p = 1.

(ii) Influence de l'hydrophobie des molécules

Dans le cas de la BSA, il a été montré que le module élastique en cisaillement est maximal pour un pH près de son point isoélectrique, pour lequel la charge de la protéine est presque nulle et son hydrophobie maximale. De même, dans le cas de complexes polyélectrolyte / tensioactif de charge opposée, une analyse qualitative de Regismond et Regismond *et al.*[205,206] ont montré que la viscoelasticité de surface est maximale près de la limite de solubilité des complexes. En accord avec ces résultats, nous avons trouvé que G' est maximal près de la zone de précipitation, lorsque le ratio de charges cationiques et anioniques est égal à 1 et que les chaînes de PSS atteignent leur taux maximal de greffage physique en molécules de tensioactifs.

Comparaison entre rhéologie interfaciale de dilatation et de cisaillement

Nous avons vu que le pic des modules de surface en cisaillement G' et G'' apparaît pour un ratio s/p égal à 1, correspondant au pic d'ellipticité. Nous avons attribué ce résultat à la formation d'une couche polymérique, concentrée en complexes PSS/C_{12}TAB très hydrophobes à l'interface eau-air, dont la connectivité est due à des enchevêtrements entre chaînes ainsi qu'à des liaisons hydrophobes entre queues de tensioactifs. En comparaison, le module élastique en dilatation E' présente un maximum décalé vers de plus faibles concentrations en tensioactifs auxquelles on n'attend pas de changement de viscoélasticité particulier, au vu des études d'ellipsométrie et de drainage. Ce maximum d'élasticité est observé dans la gamme de concentration où la tension de surface chute fortement, ce qui est analogue à ce que l'on observe couramment pour des tensioactifs solubles. Pour ces systèmes simples, à faible concentration en tensioactif, E' augmente avec la concentration, car la quantité adsorbée augmente alors que l'échange entre le volume et la surface est très lent. La chute du module élastique pour de plus fortes concentrations est due aux échanges rapides entre le volume et la surface.

Essayons de déterminer si le comportement que nous observons est dominé par la dynamique d'échange des complexes entre le volume et la surface. Nous avons vu que pour les faibles ratios s/p, les cinétiques de diminution de la tension de surface sont lentes, probablement car les complexes sont chargés et des barrières électrostatiques s'opposent à la formation de couches compactes. Le pic de E' est mesuré pour une concentration de 1.9 mM pour laquelle le temps caractéristique de diminution de la tension de surface est d'environ 600 secondes. Assimilons ce temps à la dynamique de diffusion et d'adsorption des complexes. L'inverse de ce temps correspond qualitativement à une fréquence caractéristique d'environ 0,0017 Hz, très inférieure à la fréquence d'oscillation de 0,05 Hz. Si l'échange volume-surface est bloqué à cette fréquence d'oscillation, l'augmentation du module élastique avec la concentration en tensioactif pourrait s'expliquer par l'augmentation de la quantité adsorbée, comme pour les tensioactifs simples. Pour les ratios plus proches de 1, la tension de surface décroît très rapidement avec un temps caractéristique d'environ 45 secondes, soit une fréquence caractéristique d'environ 0.02 Hz, inférieure à la fréquence des oscillations. Ainsi, à 0,05 Hz, les échanges rapides entre la surface et le volume pourraientt être à l'origine des bas modules élastiques mesurés à ces concentrations en C_{12}TAB. Cependant, pour un ratio s/p égal à 1, on s'attend à ce que les complexes forment des couches très hydrophobes en surface, proches de l'insolubilité. Dans ce cas, l'échange diffusif entre le volume et la surface serait impossible. Si les couches sont insolubles, les faibles valeurs de modules élastiques signifieraient donc que

les couches sont très compressibles, ce qui semble cohérent avec la formation d'une couche hétérogène composée d'aggrégats connectés de façon lâche.
Pour aller plus loin dans l'interprétation de ces résultats, il faudrait effectuer davantage de mesures sur une large gamme de fréquence, et déterminer le caractère insoluble des couches adsorbées.

Travaux de Freer

Freer et Radke[215] ont étudié la rhéologie interfaciale de couches d'asphaltènes (résidus de pétrole) à l'interface eau-huile. Afin de découpler la dynamique d'échange par diffusion et la rigidité de la couche, les auteurs rincent la sous-phase avec de l'eau pure de façon à éliminer les molécules adsorbées de manière réversible. Les auteurs déforment ensuite la couche irréversiblement adsorbée et en mesurent le module élastique en fonction de la fréquence. Cette étude en fréquence est renouvelée pour une solution ne subissant pas de rinçage.
La réponse en fréquence mesurée pour la couche dont la sous-phase a été rincée peut être ajustée à l'aide d'un modèle de Maxwell. Dans le cas où la couche est en équilibre avec sa solution, le comportement est décrit par le modèle de Lucassen-Van Den Tempel (limité par la diffusion). Avec cette étude, les auteurs montrent que le rinçage de la couche permet de sonder directement la rigidité du réseau et des molécules adsorbées.
Une telle expérience serait une perspective intéressante de ce travail pour tester le caractère insoluble des couches, mais nécessite de modifier l'expérience. Pour pouvoir rincer la sous-phase, il vaut mieux travailler avec une bulle pendante qu'avec une goutte pendante. De plus, une étude systématique en fréquence serait utile dans notre cas, mais nécessiterait également de modifier l'expérience. A fréquence supérieure à 0,1 Hz, notre logiciel de capture et d'analyse d'image ne peut effectuer l'analyse d'image en direct. A des fréquences au dessous de 0,005 Hz, la tension de surface dérive légèrement au cours d'une période, ce qu'il faudrait prendre en compte pour obtenir des mesures précises de E'.

II.C.2. APPLICATION A LA STABILISATION DES MOUSSES

Comme nous l'avons précisé dans l'introduction de cette deuxième partie, la rhéologie des interfaces eau-air individuelles composant une mousse peut avoir une grande influence sur la stabilité de la mousse. En effet, les processus de drainage, de coalescence de bulles et de mûrissement d'Oswald peuvent être hautement influencés par la formation d'une couche visco-élastique entourant chaque bulle de savon. Afin de connaître l'influence de la structure des interfaces eau-air et de leur rhéologie en présence de complexes C_{12}TAB/PSS sur la stabilité globale des mousses, nous avons étudié la stabilité des mousses à l'aide d'un test couramment utilisé dans l'industrie : le test de Ross-Miles, qui permet de générer une mousse à partir d'une solution moussante et de mesurer le volume de mousse produit et sa décroissance au cours du temps.

II.C.2.a. Volume de mousse en fonction de la concentration en tensioactif

Nous reportons le volume de mousse mesuré 10 minutes après la génération de la mousse. Pour les solutions de tensioactifs purs, le volume de mousse augmente de façon monotone de 0 à 60 mL lorsque la concentration en tensioactif augmente de 0 à 90 mM (Figure II-21, cercles ouverts). Pour les mélanges C_{12}TAB/2,4mM PSS, l'évolution du volume de mousse avec la concentration en C_{12}TAB est non monotone. Les résultats obtenus dans les différentes zones de concentrations en tensioactif sont commentés ci-dessous.

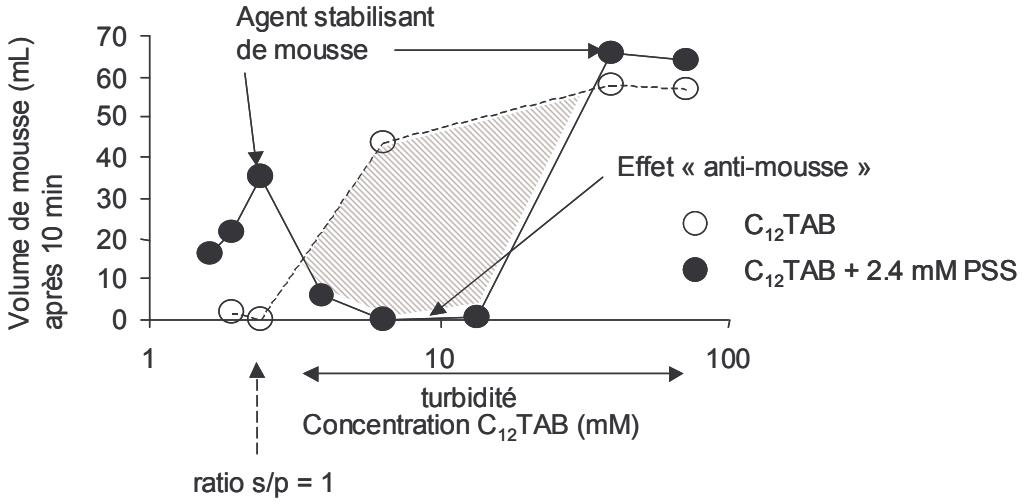


Figure II-21 : Volume de mousse mesuré après 10 minutes en fonction de la concentration en C_{12}TAB, pour les solutions de C_{12}TAB avec et sans 2,4 mM PSS

(i) $[C_{12}TAB] \leq 2{,}4$ mM

Pour les solutions mixtes C_{12}TAB/PSS, lorsque la concentration en C_{12}TAB augmente de 1,5 à 2,4 mM, le volume de mousse augmente de 20 à 40 mL. Le volume de mousse est alors supérieur au volume mesuré pour les solutions de tensioactif pur. Le maximum de volume de mousse est mesuré pour un ratio tensioactif/polyélectrolyte égal à 1. Similairement, Guerrini *et al*.[216] ont observé un maximum de stabilisation de mousse près de la zone de précipitation dans le cas d'un mélange de polymère cellulosé cationique avec du SDS. D'une manière générale, il a déjà été observé par plusieurs auteurs que le maximum de stabilité de mousse de solutions de polymères, ou de mélanges ternaires partiellement miscibles est atteint à leur limite de solubilité[217, 218]. Dans notre cas, à un ratio égal à 1, les complexes C_{12}TAB/PSS sont à leur limite de solubilité et s'adsorbent à l'interface eau-air en une couche visco-élastique dense qui semble efficace pour ralentir le drainage et éviter la coalescence des bulles.

La Figure II-22 représente la cinétique de décroissance du volume de mousse mesurée avec la solution de C_{12}RAB 2,4 mM avec et sans 2,4 mM de PSS. On remarque que le volume de mousse initial est presque identique pour les deux solutions, mais que l'effet du PSS est de ralentir fortement la cinétique de décroissance de la mousse. Ainsi, les complexes C_{12}TAB-PSS ne sont pas vraiment des *agents moussants*, dans le sens où ils ne créent pas de mousse supplémentaire. Ce sont plutôt des *agents stabilisants de mousse*, capables de prolonger la durée de vie de la mousse, probablement en diminuant la vitesse de drainage.

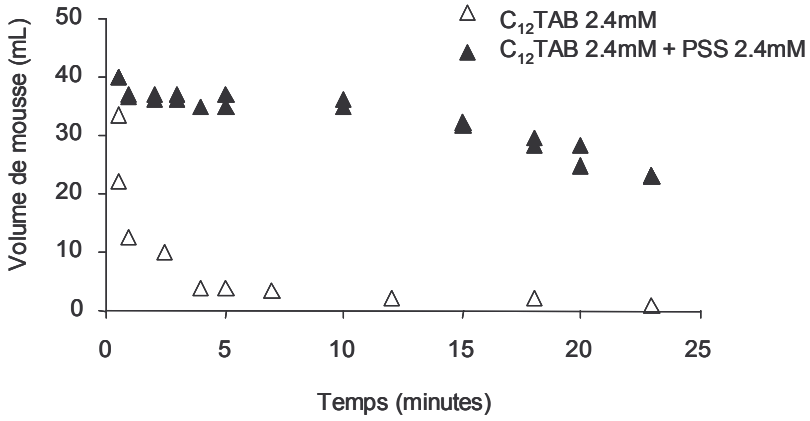


Figure II-22 : Volume de mousse en fonction du temps pour une solution de 2.4 mM de C_{12}TAB avec et sans PSS.

(ii) 4 mM ≤ C_{12}TAB < 40 mM

Entre 4 et 20 mM de C_{12}TAB, les solutions deviennent turbides ou précipitent. Parallèlement, le volume de mousse passe de 40 à 0 mL, alors que les solutions de tensioactif pur produisent plus de 40 mL de mousse. La Figure II-23 présente les cinétiques de décroissance du volume de mousse de solutions de C_{12}TAB à 4, 6,5 et 13,6 mM en présence de 2,4 mM de PSS.

Dans le cas de la solution à 6,5 mM le volume de mousse au temps initial est nul. Dans le cas de la solution contenant 13,6 mM de tensioactif, le volume de mousse initial est important, mais celui-ci décroît rapidement au cours du temps.

Dans cette gamme de concentrations, deux effets peuvent expliquer cette chute du volume de mousse produit :

- Les complexes C_{12}TAB/PSS se désorbant partiellement de l'interface eau-air pour précipiter, il n'y a pas suffisamment d'espèces adsorbées en surface pour stabiliser la mousse.
- Les particules de précipité très hydrophobes de PSS/C_{12}TAB se comportent comme des particules d'anti-mousse. Garett *et al*.[219] ont observé ce type d'effet avec des mousses de tensioactifs en présence de goutelettes d'huile et de particules de silice hydrophobe. En présence de matériaux hydrophobes, les films de savon drainent et démouillent spontanément autour des particules, ce qui conduit à la rupture du film.

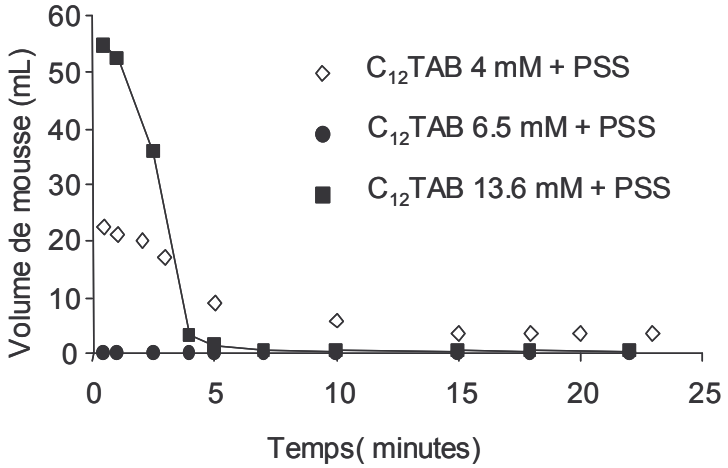


Figure II-23 : décroissance du volume de mousse au cours du temps pour des solutions de C_{12}TAB en présence de 2,4 mM de PSS pour des concentrations en C_{12}TAB de 4 mM (losanges ouverts), 6.5 mM (cercles fermés), et 13,6 mM (carrés fermés).

Le cas de la solution contenant 4 mM de C_{12}TAB est intermédiaire et est caractérisé par un faible volume de mousse initial et une décroissance relativement rapide du volume de

mousse avec le temps. Pourtant, il s'agit de la solution pour laquelle l'ellipticité est maximale et pour laquelle on observe des agrégats et des drainages très lents dans les films de savon. Une raison possible pour cette chute de la stabilité de la mousse est que les agrégats de surface ne sont pas assez connectés au sein de l'interface entre eux pour ralentir notablement le drainage de la mousse. Les agrégats de surface se comportent peut être également comme des particules d'anti-mousse. La grande stabilité des films minces que nous avons observés avec la Thin-Film Balance semble contradictoire avec cette chute de la moussabilité et de la stabilité de la mousse correspondante.

Cependant, le processus de formation d'un film de savon est très différent par rapport processus de formation de la mousse lors du test de Ross-Miles. D'une manière générale, la relation entre la stabilité de mousse et celle des films de savon n'est pas toujours triviale. D'ailleurs il est possible de trouver des résultats différents en utilisant deux tests applicatifs différents[220] (comme le test de Bikerman[220]). Lors du test de Ross-Miles, les bulles sont formées extrêmement rapidement et les solutions sont extrêmement cisaillées, alors que la formation d'un film de savon avec la Thin-Film Balance est très lente. De plus, le drainage des films minces ne reflète pas ce qui se passe dans les bords de Plateau qui influencent pourtant beaucoup le drainage. Ce résultat met en évidence la nécessité d'étudier l'influence de la vitesse de formation des bulles ou des films et de découpler les différents effets intervenant dans la rupture d'une mousse (drainage, coalescence etc…).

(iii) [C_{12}TAB] > 40 mM

Lorsque ces précipités se ressolubilisent partiellement entre 40 et 80 mM de C_{12}TAB, le volume de mousse augmente de 0 à 70 mL, ce qui est légèrement supérieur au volume de mousse mesuré pour les solutions de tensioactif pur.

II.C.2.b. Corrélation entre rhéologie de surface et stabilité de la mousse

Nous avons vu qu'il existe deux zones de concentrations en C_{12}TAB où le volume de mousse mesuré après 10 minutes est supérieur au volume produit par une solution de C_{12}TAB pure. La Figure II-24 présente le volume de mousse et G' en fonction du ratio s/p.

En premier lieu, il apparaît une corrélation très nette entre le premier pic d'ellipticité, le pic de G' et le premier pic de volume de mousse pour un ratio s/p égal à 1. Notons que ce pic de

stabilité de mousse apparaît pour des ratios supérieurs à ceux pour lesquels nous avons observé le pic de module élastique de surface en dilatation.

De plus, un deuxième pic de stabilité de mousse apparaît à la même concentration que le deuxième pic d'ellipticité, correspondant à la ressolubilisation partielle des précipités. Dans cette gamme de concentrations, les modules élastiques de surface en cisaillement, ainsi qu'en dilatation sont nuls.

On observe donc une nette corrélation entre la quantité adsorbée à l'interface et la stabilité de la mousse. Au premier pic d'ellipticité, l'adsorption des complexes polyélectrolytes /tensioactifs en une couche dense visco-élastique aide certainement à ralentir le drainage et la coalescence des bulles. Le maximum de module élastique de surface en dilatation étant obtenu pour un ratio inférieur à 1, il semble donc que dans notre cas, les propriétés de surface en dilatation ne jouent pas un rôle primordial dans la stabilisation des mousses.
Des études menées dans les années 60 ont montré que pour des systèmes de tensioactifs simples, la stabilisation des mousses est en grande partie garantie par les mécanismes de gradients de tension de surface, qui sont particulièrement bien sondés par la rhéologie de dilatation. En effet, dans ces systèmes, les enchevêtrements entre molécules sont faibles et les modules de surface de cisaillement sont négligeables. Clairement, dans les systèmes macromoléculaires hydrophobes comme le nôtre, les enchevêtrements ainsi que les liaisons hydrophobes être à l'origine de forts modules en cisaillement qui permettent probablement de ralentir le drainage et la coalescence des bulles.

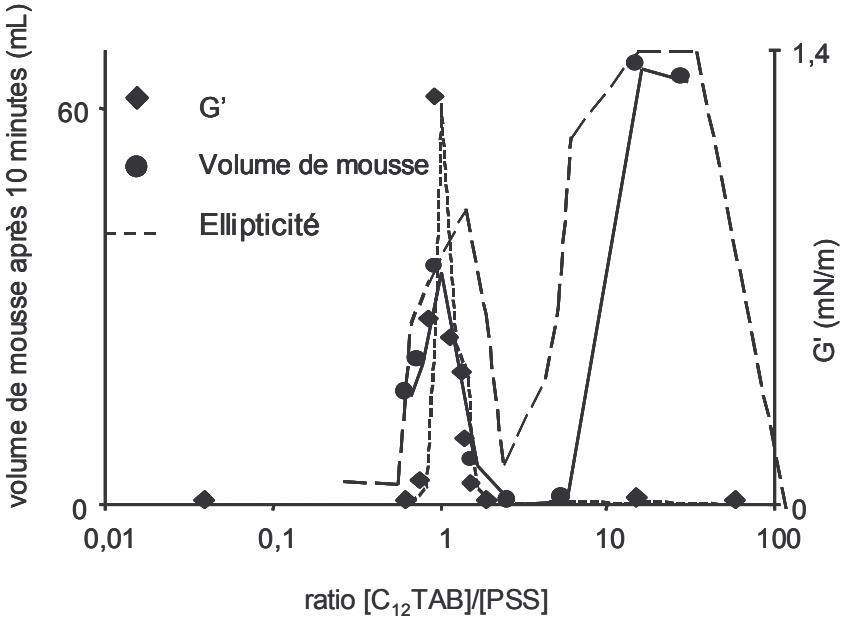


Figure II-24 :Ellipticité, G', et volume de mousse en fonction du ratio [C_{12}TAB]/[PSS]

De plus, nous observons une forte augmentation du volume de mousse lorsque l'on passe à des ratios compris entre 20 et 80. A ces ratios, l'ellipticité indique une forte adsorption, mais les modules élastiques de surface en cisaillement sont nuls. Dans ce cas, le volume de mousse est légèrement augmenté par rapport au cas des solutions de tensioactifs purs. Cet effet stabilisant peut être dû à des forces répulsives supplémentaires liées à l'existence d'une sous-couche mixte de PSS/C_{12}TAB sous la monocouche de C_{12}TAB à l'interface eau-air.

II.D. CONCLUSION DE LA PARTIE SUR LA RHEOLOGIE INTERFACIALE

Nous avons effectué des mesures de rhéologie interfaciale en cisaillement et dilatation pour nos solutions de C_{12}TAB/PSS, que nous avons comparées aux mesures d'ellipsométrie présentées dans le premier chapitre, ainsi qu'à des mesures de stabilité de mousses. La Figure II-25 présente schématiquement les structures des couches de complexes C_{12}TAB/PSS en fonction du ratio s/p, compatibles avec l'ensemble de ces mesures.

A faible ratio s/p < 0.6, les complexes sont peu hydrophobes. Ils s'adsorbent peu et lentement à l'interface eau-air. A ces ratios, on mesure un pic de l'élasticité en compression-dilatation, dont l'origine n'est pas complètement élucidée.

A un ratio s/p proche de 1, les complexes deviennent très hydrophobes. Ils s'adsorbent massivement, en une couche concentrée, hydrophobe et viscoélastique. Les mesures de tension de surface dynamique montrent que la couche est formée en quelques minutes. D'après les mesures de rhéologie de surface en cisaillement, la couche semble se rigidifier très lentement durant plusieurs heures. Elle est le siège de réarrangements moléculaires très lents, caractéristiques de systèmes gelés. Le comportement en fluage montre qu'aux temps suffisamment longs, la couche peut couler comme un fluide newtonien. En comparant les valeurs absolues de G' avec celles d'autres systèmes, nous avons vu que les couches de polyélectrolytes/tensioactifs sont bien moins rigides que dans le cas des protéines globulaires (capables de former des membranes rigides à l'interface eau-air). Dans notre cas, la faiblesse relative du réseau à l'interface eau-air est due au fait que sa connectivité est probablement assurée par des enchevêtrements entre chaînes et des liaisons hydrophobes, qui sont des liens transitoires de faible énergie, alors que les protéines mettent en jeu des liaisons covalentes ou hydrogène plus solides. Pour ces raisons, nous qualifions la couche adsorbée à ce ratio de « gel physique mou ».
A ce ratio, la stabilité de la mousse est maximale, probablement car les grandes viscosités et élasticités de surface permettent de ralentir la vitesse du drainage.

A un ratio s/p = 1,67 (solution à 4mM), les modules élastiques en cisaillement sont curieusement faibles alors que les films de savon présentent de gros agrégats et des drainages extrêmement lents et que l'ellipticité est maximale. Ce résultat indique que la grande viscosité de surface des couches n'est pas la seule cause des longs temps de drainage observés. Comme nous l'avons observé avec la « Thin-Film Balance », les agrégats sont capables de ponter les

deux interfaces d'un film de savon et de les rendre adhésives. Cette grande quantité de chaînes à l'intérieur du film est probablement capable d'apporter une grande résistance au drainage. C'est donc plutôt la connection des agrégats *entre les deux interfaces* et non la connection des agrégats *au sein d'une seule interface eau-air* qui est responsable des temps de drainage importants pour cette solution à 4mM de C_{12}TAB. Nous avons observé que la mousse formée avec le test de Ross-Miles casse rapidement, alors que les films de savon correspondants sont très stables. L'échelle de temps de formation d'un film de mousse avec la Thin-Film Balance n'est pas vraiment comparable avec la formation de la mousse lors du test, ce qui peut fournir un élément d'explication.

A ratio s/p = 2-8, il se forme des précipités dans le volume et les complexes se désorbent de la surface. Les propriétés mécaniques de l'interface chutent fortement car il n'y a pas assez de molécules à l'interface pour stabiliser la mousse. De plus, les précipités agissent probablement comme des particules anti-mousse capables de casser la mousse instantanément.

A des ratios entre 10 et 80, les modules G', G'' et E', E'' sont nuls. Pourtant, les mesures d'ellipsométrie avaient montré une forte adsorption. Ces résultats indiquent que la couche a une structure mobile et non enchevêtrée où les molécules de PSS sont diluées dans une sous-phase de micelles ou de bicouches déconnectées de la monocouche de tensioactifs. Cette faible viscoélasticité de surface fait davantage penser à des micelles, car on attendrait une réponse plus rigide pour des bicouches.

A des ratios supérieurs à 80, l'interface est uniquement composée d'une monocouche de tensioactifs, dont les modules élastiques en dilatation et en cisaillement sont quasiment nuls.

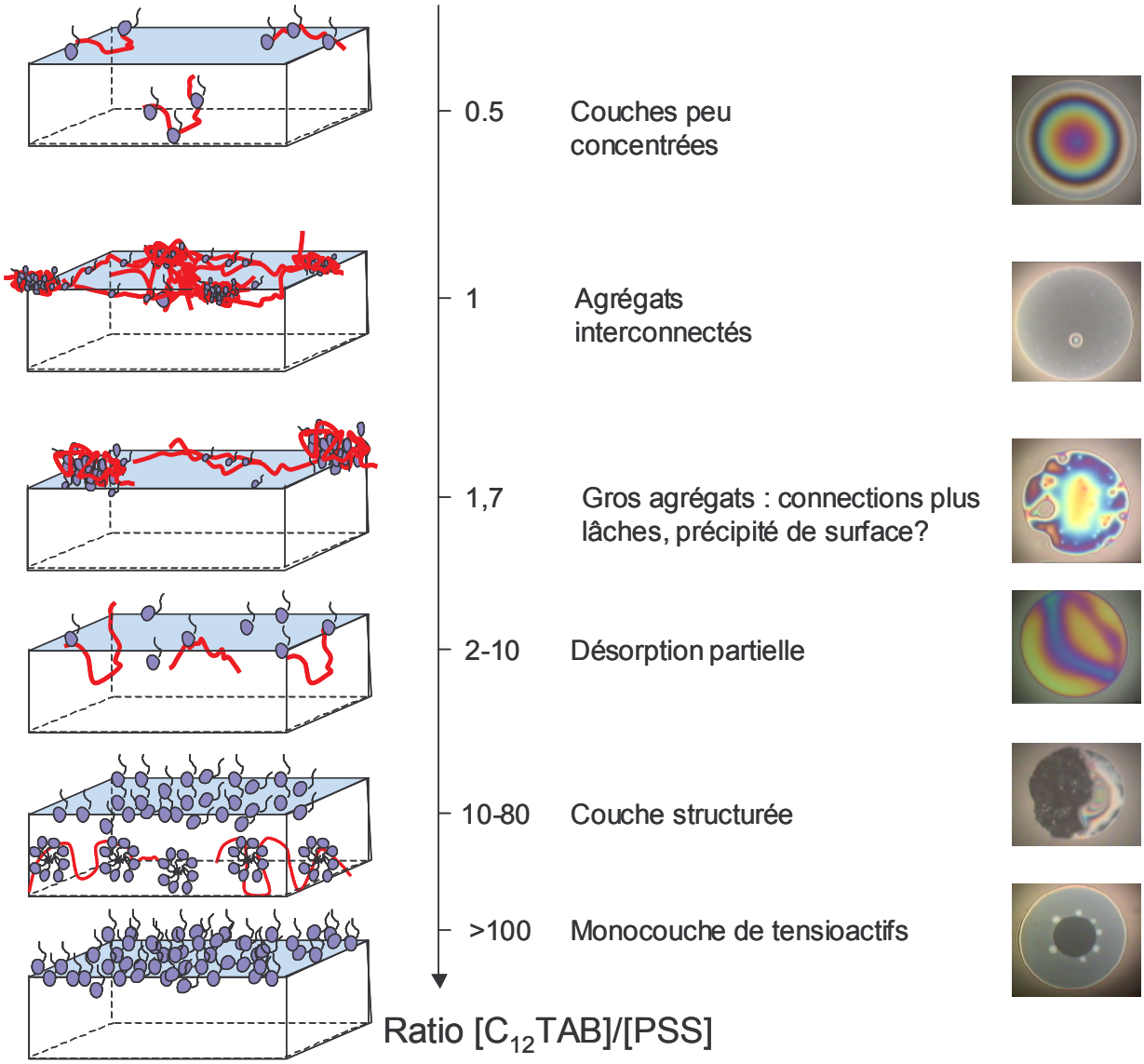


Figure II-25 : Structure possible des couches de C_{12}TAB/PSS en fonction du ratio s/p

Afin de mieux comprendre le mécanisme de stabilisation des mousses, il serait intéressant d'effectuer des mesures de rhéologie interfaciale sur des plus grandes gammes de fréquences, que ce soit en dilatation ou en cisaillement. En effet, la formation d'une mousse macroscopique et sa disparition fait intervenir des phénomènes caractérisés par des échelles de temps très différentes. Il serait également intéressant d'étudier les propriétés de rhéologie interfaciale en élongation, qui dans le cas de longues molécules de polymères pourrait avoir une influence sur la stabilisation des mousses.

III. CONSTRUCTION D'UN VISCOSIMETRE DE SURFACE A FORCE IMPOSEE

Nous avons construit un montage de mesure de rhéologie interfaciale utilisant le même principe que le montage de G. Fuller à Stanford. Dans notre montage, un barreau magnétique est mis en mouvement à la surface de l'eau par une force magnétique constante. La mesure de sa vitesse limite à temps infini est reliée à la viscosité de surface. Il s'agit donc d'un viscosimètre de surface à force imposée permettant de faire des expériences de fluage. Nous allons dans un premier temps présenter les détails de la réalisation de ce montage. Celui-ci présente des modifications par rapport au montage de Stanford concernant le mode de détection, la cellule ou le type d'objet magnétique utilisés. Puis, nous présentons des mesures ayant pour but de caractériser le champ magnétique, ainsi que la force magnétique imposée. Enfin, nous présentons des résultats obtenus avec des solutions de glycérol pur afin d'estimer l'influence de la friction avec la solution sur laquelle repose le barreau pour de futures expériences.

III.A.1. DESCRIPTION DU MONTAGE

Fabrication et montage des bobines sur un bâti

Nous utilisons quatre bobines de Helmoltz, répliques exactes de celles utilisées dans le montage de Stanford (nombres de spires, diamètre du fil de cuivre, diamètre des bobines, distance entre les bobines). Contrairement au montage de Stanford, la position de ces bobines

n'est pas fixe. Les bobines sont traversées par des tiges en laiton, elles-mêmes fixées à des portants en aluminium, ce qui permet de modifier éventuellement la distance entre les bobines et de les écarter de leur diamètre si on le désire.

La Figure III-1 fait partie des plans effectués par Denis Le Tourneau, mécanicien à l'ENS-Lyon, qui a construit les bobines, leurs portants ainsi que la cuve en verre et la cellule thermostatée.

.

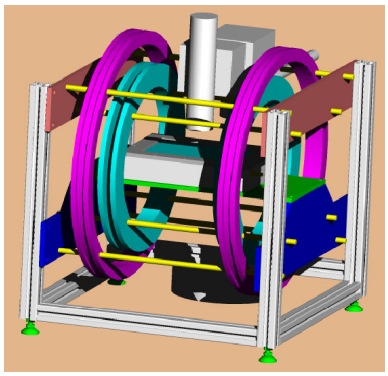


Figure III-1 : Plan 3D du viscosimètre de surface construit par Denis Le Tourneau

Afin de garantir que le nombre de spires est identique pour chaque bobine d'un couple, le bobinage a été sous-traité chez la Société Bobinages Ricci qui possède un « compte-tours ». Entre les deux couples de bobines, se trouve un plateau en aluminium sur lequel repose la cuve remplie de liquide lors des mesures. L'ensemble de ce montage repose sur un socle pourvu d'une colonne qui sert à tenir la caméra (Figure III-2).

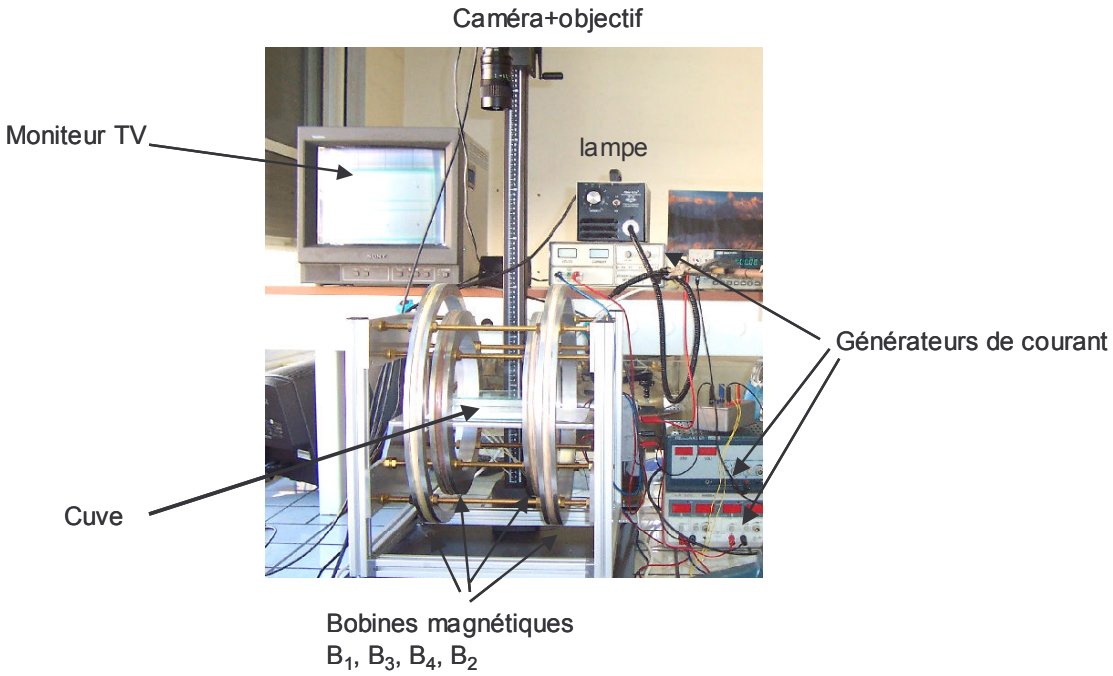


Figure III-2 : Photographie du montage expérimental du viscosimètre à force imposée

Génération d'une force magnétique constante

Le premier couple de bobines (B_1 et B_2) est utilisé pour placer le flotteur magnétique à une extrémité du canal et à l'aligner dans la direction du canal (le champ magnétique terrestre tend à l'aligner dans une direction presque perpendiculaire à la direction des paillasses) : la bobine B_1 est alimentée avec une intensité I_1 = 1A et la bobine B_2 avec un courant de 0.2 A (à l'aide double générateur de tension Meteix AX322).

Le deuxième couple (bobines B_3 et B_4) sert à imposer le gradient de champ magnétique soudain qui sert à imposer au flotteur une force magnétique soudaine. La bobine B_3 est en permanence alimentée avec une intensité I_3 = 0.2 A (Power supply MTX 305) et la bobine B_4 est alimentée avec une intensité comprise entre 0.2 et 1.9 A, ce qui permet de faire varier la force magnétique. Notons que les bobines B_1 et B_2 ont un nombre de spires beaucoup plus faible que les bobines B_3 et B_4. Elles créent un champ magnétique et un gradient de champ magnétique négligeables par rapport aux bobines B_3 et B_4. En première approximation, c'est donc la différence d'intensité ($I_4 - I_3$) qui détermine l'amplitude de la force magnétique.

En pratique, avant la mise en mouvement du flotteur, la bobine B_4 n'est pas alimentée en courant. A un temps $t = t_0$, la bobine B_4 est alimentée avec une intensité I_4 variable (entre 0.2 et 1,9 A), ce qui inverse le sens du gradient de champ magnétique et permet de mettre le barreau en mouvement.

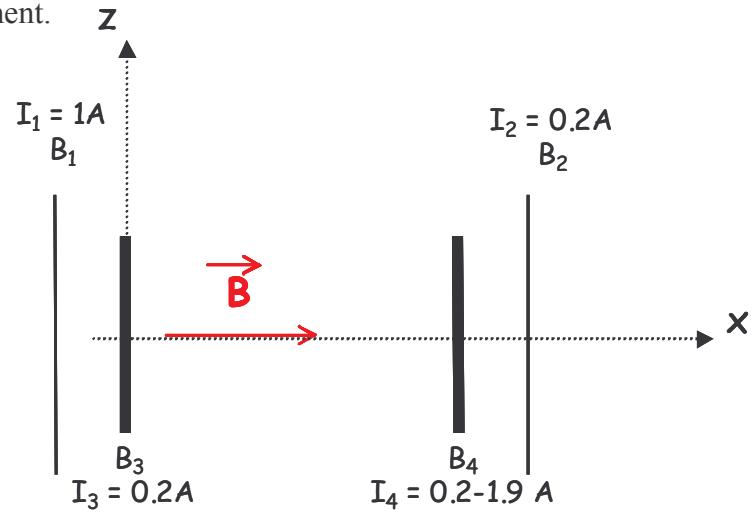


Figure III-3 : schéma des bobines utilisées pour le montage du viscosimètre magnétique. Les bobines 1 et 2 génèrent un champ faible et servent à aligner le flotteur dans l'axe des bobines. Les bobines 3 et 4 servent à créer le gradient de champ magnétique constant.

Cuve et canal en verre

La cuve est un parallélépipède en verre (de longueur 16 cm, de largeur 10 cm, et de hauteur 3 cm), assemblé à partir de plaques de verre, collées avec du joint étanche et inerte chimiquement. Elle est munie d'un couvercle qui est une simple plaque de verre posée sur la cuve. Afin de contrôler la température de la cuve, celle-ci peut être placée dans une cellule en aluminium de type « double enveloppe » qui permet de faire circuler de l'eau à une température désirée en la reliant à un bain thermostaté.

Au fond de la cellule se trouve un bloc en téflon contenant des rainures qui permettent de maintenir des plaques de verre verticalement et de former le canal de 15.5 cm de long qui guide l'aiguille. Il y a trois rainures dans la pièce en téflon qui permettent de créer un canal de 11 ou 16 mm de large.

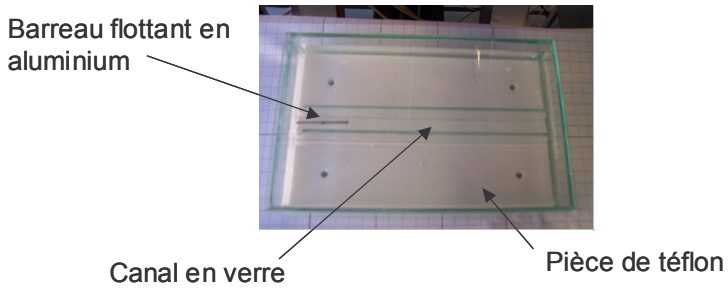


Figure III-4 : cuve en verre avec le canal guidant l'aiguille, et le barreau en aluminium

Objets flottants

Nous avons commencé à travailler avec des aiguilles à coudre revêtues de téflon noir, gracieusement données par G. Fuller. Cependant, ces aiguilles ayant tendance à se démagnétiser avec le temps, nous avons cherché à utiliser un matériau ayant un fort moment magnétique permanent et une faible susceptibilité magnétique. Nous nous sommes inspirés de Alonso[221] qui utilise de petits barreaux magnétiques en alliage Aluminium, Nickel, Cobalt (8mm de long, 1.5 mm de large - Fischer Bioblock) insérés dans une structure flottante qui doit être allongée, hydrophobe et légère, afin de flotter. Nous avons choisi de travailler avec des cylindres en aluminium (matériau léger et non magnétique) de 3 cm de long bouchés avec des petits bouchons en téflon.

Pour les rendre hydrophobes, ces bouchons sont recouverts d'AF 1600, un copolymère fluoré PTFE (CF_2-CF_2) / dioxol fluoré ($C_3F_8O_2$) (DuPont). Pour ce faire, nous avons préparé un mélange à 1% d'AF 1600 dans du FC 75, un solvant perfluoré (3M) permettant de dissoudre

l'AF. Ce mélange est versé dans un récipient, puis le barreau y est plongé verticalement et retiré délicatement à la main afin de déposer l'AF par deep-coating. Le flotteur est ensuite placé dans une étuve à 130 °C pendant 12 heures afin de permettre l'évaporation du solvant perfluoré. Nous disposons de flotteurs magnétiques de diamètre 2a = 2, 3 et 4 mm et de longueur L = 3 cm. Tous les résultats présentés par la suite ont été obtenus avec le barreau de diamètre 2 mm.

Détection

Dans l'ISR construit à Stanford, la détection est faite par dessous la cuve à l'aide d'un capteur CCD sur lequel l'ombre de l'aiguille est projetée. Dans certains cas, lorsque les solutions sont très turbides, l'ombre de l'aiguille ne peut être projetée sur le capteur CCD, rendant leur étude impossible. Pour nous affranchir de cette limitation, nous avons mis au point une détection directe du barreau par le dessus. Dans nos expériences de fluage, le barreau aimanté parcourt la longueur de la cuve, soit 15 cm, alors que dans le montage de Stanford l'aiguille parcourt un millimètre au maximum. Ces déplacements étant importants cela nous permet d'utiliser une simple caméra CCD analogique (Watec - Wat 202B) munie d'un objectif peu grossissant mais à grande ouverture numérique (Edmund Optics ref. C53-153 - computar TV zoom lens - Focale 12.5-75mm, distance de travail 1m à l'infini). Celle-ci est attachée au banc de reproduction environ 1 mètre au dessus de la cuve. Elle est reliée à un écran de télévision, ainsi qu'à un magnétoscope numérique (Sony DVCAM – DSR11). Nous enregistrons les images à l'aide du magnétoscope numérique, puis ces images sont visionnées une par une et analysées à l'aide du logiciel Optimas 6.5. Le contraste du barreau en aluminium sur le fond blanc du bloc en téflon reposant sur le fond de la cuve est suffisant pour analyser les images.

III.A.2. METHODES POUR L'INTERPRETATION DES DONNEES

En régime stationnaire, le barreau magnétique est soumis à la force magnétique qui est équilibrée par la force de friction visqueuse. La friction visqueuse a deux origines : la friction due à la solution sur laquelle flotte le barreau et celle provenant de la couche adsorbée à la surface de l'eau. Dans ce paragraphe, nous allons présenter des éléments d'hydrodynamique

intervenant pour décrire le mouvement du barreau à la surface de la couche. Bien que l'hydrodynamique de la sous-phase et de la surface soient couplés, nous allons traiter le problème de la sous-phase et de la surface séparément. De plus, la description complète et rigoureuse du problème étant extrêmement complexe, nous allons négliger plusieurs effets comme les gradients de pression de surface ou les gradients de pression volumique qui peuvent pourtant intervenir[222-224]. Le but de ce paragraphe est d'obtenir des expressions simples permettant de contrôler le bon ordre de grandeur de nos résultats expérimentaux et d'estimer les temps et nombres adimensionnels 0caractérisant le mouvement du barreau.

III.A.2.a. Friction visqueuse correspondant à la sous-phase

Pour décrire l'hydrodynamique intervenant dans la sous-phase, nous assimilons la situation au problème d'un cylindre de longueur L et de rayon *a* se déplaçant à vitesse V (direction des x) dans un cylindre de rayon R à moitié rempli de liquide de viscosité η[225] (Figure III-5) sans monocouche adsorbée. De façon à simplifier le problème, nous nous plaçons dans le cas du régime stationnaire, de faibles nombres de Reynolds et de gradients de pression nuls. De plus, nous considérons que R<<L, ce qui permet de considérer l'écoulement comme unidirectionnel dans la direction x (on néglige les composantes des forces, des pressions et des vitesses dans les directions u_r et u_θ).

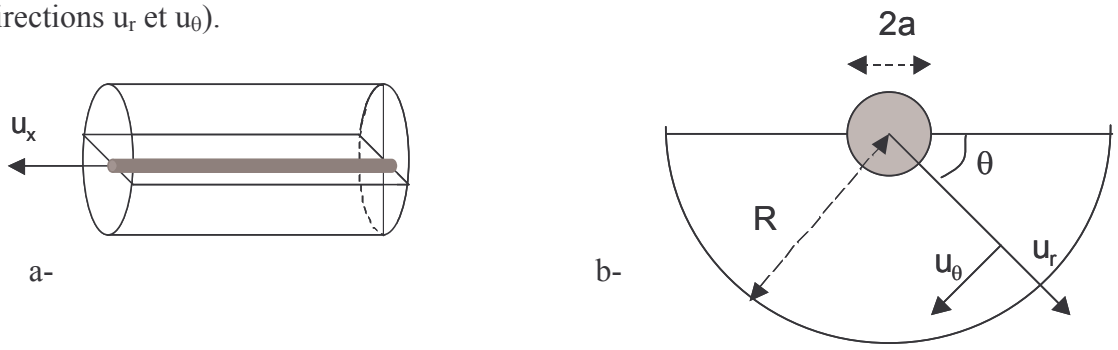


Figure III-5 : Problème d'un cylindre de rayon a se déplaçant dans un cylindre de rayon R à moitié plein. a- vue de profil, b- vue de face

Dans le cadre de ces approximations, l'équation de Navier-Stokes en coordonnées cylindriques se réduit à :

$$\frac{1}{r}\frac{\partial\left(r\frac{\partial v_x}{\partial r}\right)}{\partial r}=0 \qquad \textit{Eq III.1}$$

En prenant des conditions limites de non glissement du fluide au bord de l'aiguille et du canal (en r = R, v_x = 0 et en r = a, v_x = V, V étant la vitesse de l'aiguille) on trouve le profil de vitesse dans la sous-phase :

$$v_x(r)=V\frac{\ln(r/R)}{\ln(a/R)} \qquad \textit{Eq III.2}$$

La contrainte σ_V s'exerçant sur le cylindre s'écrit alors :

$$\sigma_V=\eta\left(\frac{\partial v_x}{\partial r}\right)_{r=a}=\frac{\eta V}{a\ln(a/R)} \qquad \textit{Eq III.3}$$

La force de friction T_v correspondant à la sous-phase s'exerce sur la surface immergée πaL du barreau (en considérant que la ligne de flottaison est située à la moitié du barreau) :

$$T_V=\eta\pi L\frac{V}{\ln(a/R)} \qquad \textit{Eq III.4}$$

On définit le coefficient de friction C_v tel que

$$T_v=-C_V V \qquad \textit{Eq III.5}$$

D'après ces deux équations, le coefficient de friction est positif et doit augmenter linéairement avec la viscosité de la solution.

Dans notre montage, nous n'utilisons pas un cylindre de rayon R, mais un canal rectangulaire de demi largeur R = 5,5 mm et rempli d'eau jusqu'à une hauteur H = 10 mm (Figure III-6).

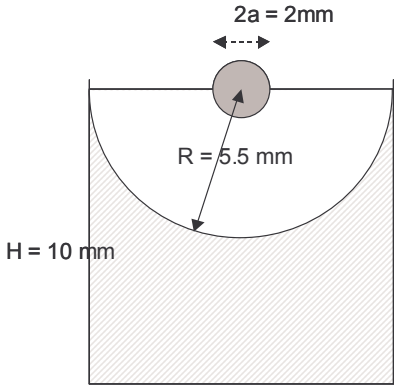


Figure III-6 : Schéma du canal utilisé pour faire nos expériences. R = 5,5 mm, 2a = 2 mm, H = 10 mm

Pour un calcul approximatif de C_v, nous prendrons par la suite pour R la valeur effective R^* = 7,5 10^{-3} m, valeur moyenne de R et H.

III.A.2.b. Friction visqueuse correspondant à la surface

Comme en annexe IV.A.2.a, nous cherchons à résoudre le problème d'un cylindre de rayon a et de longueur L se déplaçant à la vitesse V à la surface d'une couche et entre deux parois écartées d'une distance R. La condition R << L nous permet de considérer que l'écoulement est unidirectionnel (on néglige la composant v_y de la vitesse). Le mouvement du fluide à la surface peut être décrit avec une équation de Navier-Stokes à deux dimensions (Eq IV.6).

Figure III-7 : Schéma du barreau se déplaçant à la surface d' un canal fin

De plus, on néglige les gradients de pression de surface et la contrainte exercée par la sous-phase. Dans le cadre de ces approximations et avec des conditions de non glissement au barreau et à la paroi, nous montrons en annexe IV.A.2.b que le profil de vitesse est linéaire entre le barreau et la paroi. Dans ce cas, la force traînée T_S provenant de la couche adsorbée s'exerce sur 2L et s'écrit :

$$T_S = \eta_S \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right) 2L = -\eta_S \frac{V}{R-a} 2L \qquad \textit{Eq III.6}$$

Avec η_s, la viscosité de surface en Pa.s.m. On définit le coefficient de traînée de surface C_S tel que :

$$T_s = -C_s V \qquad \textit{Eq III.7}$$

Ainsi, C_S ne dépend que de la viscosité de surface η_s et des caractéristiques géométriques du montage, R, L, a, que nous connaissons.

III.A.2.c. Cinématique du barreau

Dans notre montage, nous suivons le déplacement x du barreau de masse m en fonction du temps, lorsque le barreau est soumis à une force magnétique F_m constante. On définit C_T le coefficient de friction expérimental total qui comporte une composante de volume et une composante de surface. Dans le cas d'un fluide et d'une monocouche purement visqueux, la relation fondamentale de la dynamique appliquée au barreau peut s'écrire :

$$m\ddot{x} = -C_T \dot{x} + F_m \qquad \textit{Eq III.8}$$

En première approximation, m est égale à la masse du barreau (voir discussion ci-dessous).
En prenant comme conditions initiales que la vitesse du barreau et sa position sont nulles à t = 0, on trouve que la position du barreau en fonction du temps vérifie :

$$x(t) = \frac{F_m}{C_T} t - \frac{mF_m}{C_T^2}\left(1 - e^{\frac{-tC_T}{m}}\right) \qquad \textit{Eq III.9}$$

L'allure de cette fonction est donnée sur la Figure III-8 ; le barreau accélère, puis à des temps très supérieurs à un temps caractéristique τ, celui-ci atteint une vitesse constante v_{limite}. Le temps caractéristique et la vitesse limite ont pour expression :

$$\tau = \frac{m}{C_T} \qquad \textit{Eq III.10}$$

$$v_{limite} = \frac{F_m}{C_T} \qquad \textit{Eq III.11}$$

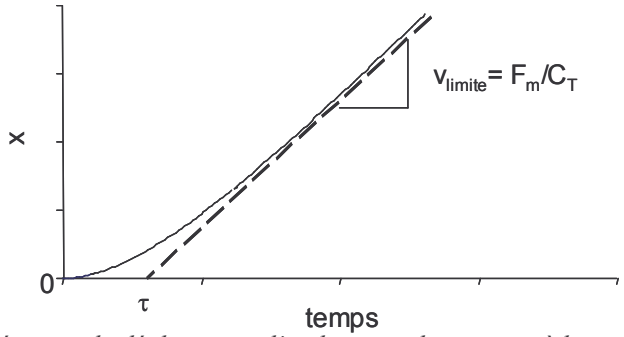


Figure III-8 : Allure théorique du déplacement d'un barreau de masse m à la surface de l'eau, soumis à une force F_m

III.A.2.d. Nombres adimensionnels et temps caractéristiques

Calcul de τ

Par la suite, il sera intéressant de déterminer un temps τ théorique qui fixe le moment à partir duquel on peut considérer le mouvement du barreau comme stationnaire. Connaissant m, le temps τ pourra être calculé approximativement connaissant l'expression des coefficients C_v et/ou C_s. Pour la masse m, nous prendrons dans un premier temps la masse du barreau soit $0{,}174\ 10^{-3}$ kg. Notons qu'en réalité, une partie du fluide est entraînée avec le barreau. Ce fluide a une inertie que l'on devrait prendre en compte pour déterminer m. Si on se place dans le pire des cas en considérant que la totalité du fluide entre le barreau et les parois a la vitesse

V du barreau, on trouve que m (et donc τ) peut être multipliée par 15. En fait, dans le cas de fluides ou de couches très visqueuses, le temps caractéristique τ étant de l'ordre de la milliseconde et le temps de mesure étant supérieur la dizaine de secondes, cette correction a peu d'importance.

Temps d'établissement du profil de vitesse, τ':

Nous avons considéré jusqu'à présent que le profil de vitesse a le temps de s'établir pour prendre la forme donnée par l'équation III.2 (ou IV.12). Cependant, la quantité de mouvement doit diffuser dans le fluide[226] depuis le barreau jusque la paroi du canal. On peut définir le temps τ' qu'il faut pour que le profil de vitesse soit établi sur la longueur (R-a) :

$$\tau' = \frac{(R-a)^2}{\nu} \qquad \textit{Eq III.12}$$

Avec ν la viscosité cinématique égale à η/ρ. De plus, pour qu'à tout moment on puisse considérer que le profil de vitesse est établi, il faut que τ'<<L/V, le temps qu'il faut pour que le barreau se déplace de sa longueur L à la vitesse V.

Si le profil de vitesse n'a pas le temps de s'établir entre le barreau et le canal, les gradients de vitesse s'établissent sur une distance plus faible que (R-a), ce qui augmente la contrainte exercée sur le barreau.

Nombres de Reynolds, nombre de Boussinesq

En prenant comme longueur caractéristique R* pour le volume et R ou (R-a) pour la surface, les nombres de Reynolds de volume et de surface peuvent s'écrire respectivement :

$Re_v = \rho v_{lim}(R^*)/\eta$ et $Re_s = \rho_s v_{lim} R/\eta_s$.

Le nombre de Boussinesq Bo, qui est le rapport T_s/T_v des forces de friction ou des coefficients C_s / C_v peut s'écire d'après les équations III.4 et III.6 :

$$Bo = \frac{2\eta_s \ln(R/a)}{(R-a)\eta\pi} \qquad \textit{Eq III.13}$$

Il caractérise l'influence relative des forces de surface et de volume.

III.A.2.e. Discussion

Dans la description précédente, nous avons considéré que les gradients de pression dans la couche et en volume sont nuls. Pourtant Barentin *et al*.[222] et Stone et Adjari[223] ont montré dans

le cas d'un disque et d'une particule se déplaçant dans une monocouche qu'il peut exister un gradient de pression entre l'avant et l'arrière de l'objet, ce qui induit une force de freinage supplémentaire. De plus, ce gradient de pression peut induire la recirculation du fluide au sein de la couche, résultant en des gradients de pression de surface non nuls. Ces effets peuvent conduire à une relation non linéaire entre le coefficient de friction C_s et la viscosité de surface[222-224].

Cependant Alonso et Zazadzinski[223] ont récemment vérifié expérimentalement avec une expérience similaire à la nôtre que C_s varie linéairement avec la viscosité de surface dans le cas de couches de DPPC (phospholipide), pourtant caractérisées par des nombres de Bo entre 1 et 10 et donc de faibles viscosités de surface. Ces deux résultats montrent que les effets mentionnés ci-dessus n'influencent pas nécessairement la linéarité entre C_s et η_s ce qui permet d'envisager une calibration expérimentale à l'aide de systèmes de viscosité de surface connue.

III.A.3. CARACTERISATION ET CALIBRATION PRELIMINAIRE DU MONTAGE

Dans cette section, nous présentons des résultats préliminaires concernant la calibration du montage. Nous présentons des mesures de l'amplitude du champ et du gradient de champ magnétiques créés par les bobines afin de s'assurer qu'ils sont constants dans l'espace compris entre les bobines. Ensuite, nous avons déterminé l'amplitude de la force magnétique F_m qui nous permettra ensuite de déterminer C_T à partir de la vitesse limite du barreau. Enfin, nous présentons des résultats obtenus avec des solutions de viscosité volumique connue et sans tensioactifs afin d'établir une relation $C_v(\eta)$. Ces mesures de calibration ont été effectuées par Guillaume Laibe, élève de Magistère à l'ENS Lyon, au cours de son stage de maîtrise au laboratoire.

III.A.3.a. Mesures du champ magnétique et du gradient de champ magnétique

La Figure III-9 présente les mesures du champ magnétique en fonction de la distance à la bobine B_1 obtenues à l'aide d'un teslamètre à effet Hall d'une précision de 0.1 mT.

On vérifie qu'à la précision de l'expérience, le champ magnétique varie de façon presque linéaire entre les deux bobines sur une distance de 12 cm. Par la suite, le mouvement du barreau ne sera pas pris en compte en dehors de cette zone.

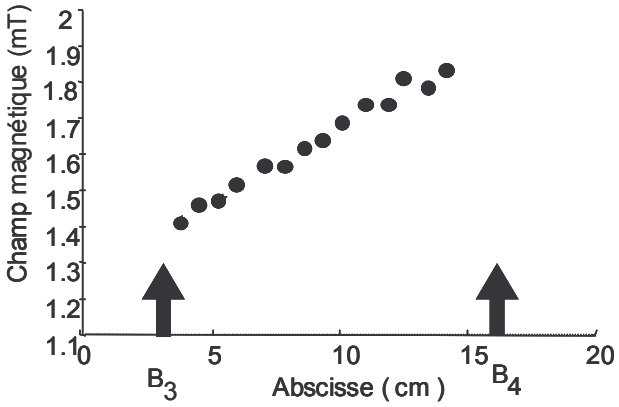


Figure III-9 :Champ magnétique entre les bobines B_3 et B_4. Les flèches représentent la position des bobines B_3 et B_4.

La Figure III-10 représente la valeur du gradient de champ magnétique en fonction du gradient d'intensité parcourant les bobines 3 et 4 (avec les bobines 1 et 2 parcourues avec 1 et 0.2 A respectivement).

On vérifie ainsi que le gradient de champ magnétique varie linéairement avec le gradient d'intensité et que le gradient de champ magnétique est nul lorsque $(I_3\text{-}I_4) = 0$:

$$\frac{dB}{dx} = 8{,}410^{-3} \times (I_4 - I_3) . \qquad \textit{Eq III.14}$$

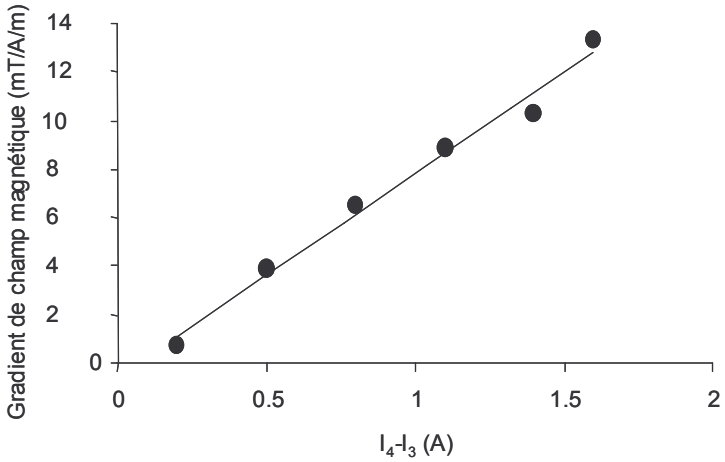


Figure III-10 : Gradient de champ magnétique entre les bobines en fonction du gradients d'intensité entre les bobines 3 et 4 (avec I_1=1 A, I_2 = 0,2 A et I_3 = 0,2 A).

III.A.3.b. Mesure de la force magnétique F_m

Comme il est expliqué en annexe IV.A.2, la technique de calibration utilisée par Brooks *et al.*[177, 178] consiste à déduire la force magnétique d'une manière indirecte en faisant osciller l'aiguille à fréquence élevée pour laquelle l'inertie compense la force magnétique. Connaissant la masse de l'aiguille on en déduit F_m.
Alonso et Zazadzinski[223] ont mis au point un viscosimètre de surface similaire au nôtre. Le mouvement du barreau aux temps courts (dominé par l'inertie) permet de déduire la force magnétique. La vitesse limite aux temps longs permet d'en déduire la viscosité de surface.
Avec le même montage, Ding *et al.*[224], se sont affranchi de toute détermination de la force magnétique. En effet, toutes les vitesses limites sont renormalisées par rapport à la vitesse mesurée sur l'eau pure à intensité équivalente, ce qui élimine l'influence de la force magnétique.

Pour notre part, nous avons opté pour une détermination directe de la force magnétique appliquée au barreau. Afin de connaître directement la force magnétique en fonction de l'intensité parcourue par les bobines, nous avons effectué le montage représenté sur la Figure III-11. Nous avons suspendu le barreau magnétique à un fil de longueur L = 35 cm, dans l'air au milieu des deux couples de bobines. Nous avons ensuite mesuré à l'aide d'une caméra le déplacement d du barreau par rapport à la verticale en fonction de l'intensité parcourue par les bobines.

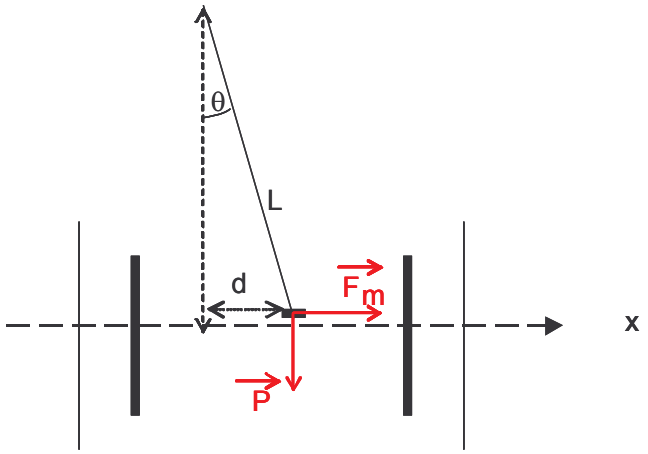


Figure III-11 : schéma du montage effectué pour mesurer la force magnétique

Le barreau subit un déplacement tel que la force magnétique est égale à son poids. En coordonnées cylindriques, on trouve cette balance de force :

$$F_m \cos\theta = mg \sin\theta \qquad \textit{Eq III.15}$$

$$avec\ \sin\theta = \frac{d}{L} \qquad \textit{Eq III.16}$$

En connaissant la longueur L du fil, et en mesurant d, on en déduit θ. Connaissant la masse m du barreau, on en déduit donc F_m.

La Figure III-12 présente les valeurs expérimentales de F_m en fonction de la différence d'intensité ΔI dans les bobines 3 et 4, avec des intensités I_1 = 1A, I_2 = 0,2A, I_3 = 0,2 A, et I_4 variant entre 0,2 et 1,9 A.
On trouve expérimentalement que la force magnétique varie linéairement avec le gradient d'intensité entre les bobines 3 et 4. Notons également que la linéarité entre F_m et ΔI montre que le moment magnétique du barreau ne varie pas avec le champ magnétique appliqué. De plus, nous avons effectué ces mesures pour des champs croissants et décroissants et n'avons pas constaté d'hystérésis.
On vérifie aussi que lorsque $I_3 = I_4$, la force magnétique est nulle car la force créée par les bobines B_1 et B_2 est négligeable.

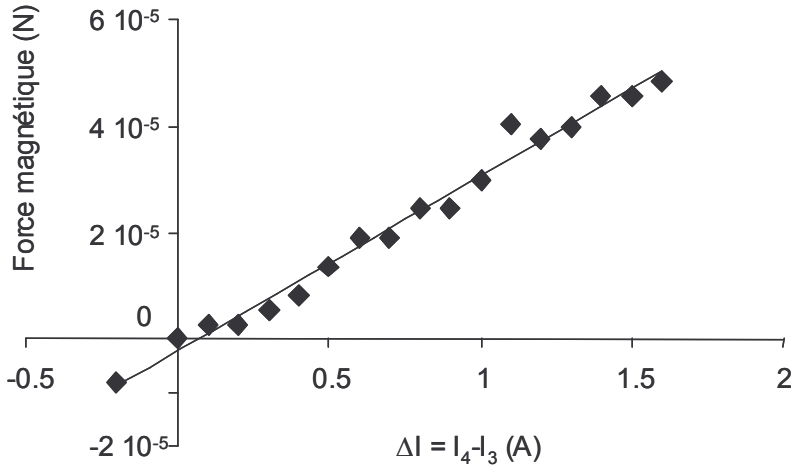


Figure III-12 : Force magnétique appliquée au barreau en fonction de la différence d'intensité ΔI entre les bobines 3 et 4.

On trouve que la force magnétique F_m varie comme :

$$F_m = (3{,}2 \pm 0{,}4) \cdot 10^{-5} \Delta I \qquad \textit{Eq III.17}$$

L'erreur sur la mesure de la force magnétique est reliée à l'erreur sur la détermination de la position du barreau de l'ordre du millimètre, ce qui donne une précision de l'ordre de 15%.
Nous avons effectué des mesures avec plusieurs longueurs de fils et à plusieurs reprises, et avons vérifié que toutes nos mesures sont comprises dans cette gamme d'erreur. Nous avons également vérifié qu'à l'erreur expérimentale près, la force magnétique reste constante sur l'axe des bobines sur une dizaine de centimètres et qu'elle ne dépend pas de la position verticale du barreau.

III.A.3.c. Eau pure

Afin de calibrer le montage expérimental et de connaître l'influence de la force de traînée provenant de la sous-phase, nous avons étudié le cas de l'eau pure. La Figure III-13 représente la position du barreau en fonction du temps pour une force magnétique de $4{,}2.10^{-5}$ N. L'allure de la courbe ressemble fort à ce que prédit l'Eq III.9 : le barreau accélère et semble atteindre une vitesse constante de l'ordre de 10 cm/s.
Cependant, si on calcule approximativement τ, on trouve un temps d'environ 4 secondes. Le barreau est donc encore en pleine accélération lorsqu'il arrive au bout du canal.

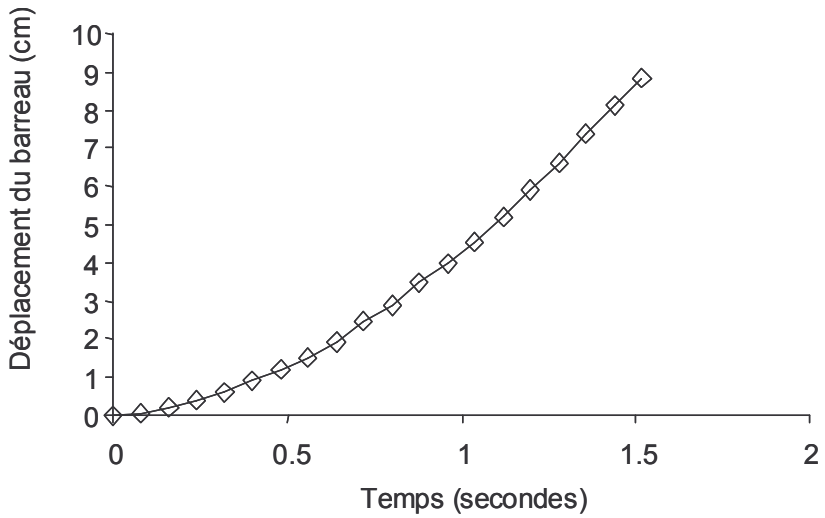


Figure III-13 : Déplacement du barreau mesuré pour de l'eau pure. F_m = 4,2.10^{-5} N (I_4 = 1,5 A). H = 10 mm. (R-a) = 4,5 mm

Le temps τ' pour que la décroissance de la vitesse se fasse sur la distance (R-a) est de 100 secondes, ce qui est largement supérieur au temps de la mesure. Donc sur cette échelle de temps, le profil de vitesse n'a pas le temps de s'établir au sein du fluide.

Enfin, calculons le nombre de Reynolds correspondant à la vitesse limite de 10 cm/s atteinte par le barreau. La distance caractéristique est prise égale à la distance entre le barreau et le canal, soit $4{,}5.10^{-3}$ m. La densité volumique est approximativement égale à 1000 kg/m^3 et la viscosité est prise égale à 10^{-3} Pa.s. Alors le nombre de Reynolds correspondant à l'écoulement est de 450 ! Cela signifie que les termes inertiels ne sont pas négligeables et que la vitesse du barreau ne peut être utilisée simplement pour la calibration de l'expérience. Nous avons cherché à diminuer l'intensité dans les bobines afin de réduire la vitesse du barreau, mais la vitesse minimale mesurée est de 4 cm/s, ce qui reste trop important.

Il est donc impossible d'estimer l'influence de la sous-phase avec de l'eau pure. Pour atteindre le régime stationnaire et des nombres de Reynolds raisonnables, il est impératif d'augmenter la viscosité du fluide, par exemple en ajoutant du glycérol dans l'eau.

III.A.3.d. Eau + glycérol

Nous avons effectué des expériences avec des mélanges eau + glycérol de pourcentage massique variable en glycérol. Jusque 40 % de glycérol, la vitesse de l'aiguille est diminuée mais pas assez pour résoudre les problèmes mentionnés précédemment. Nous avons donc étudié le cas de solutions très concentrées en glycérol (entre 85 et 95 % en masse), dont les viscosités variant entre 71 mPa.s et 408 mPa.s (Figure III-14). Celles-ci ont été mesurées à l'aide d'un rhéomètre Bohlin et sont en bon accord avec la littérature[229].

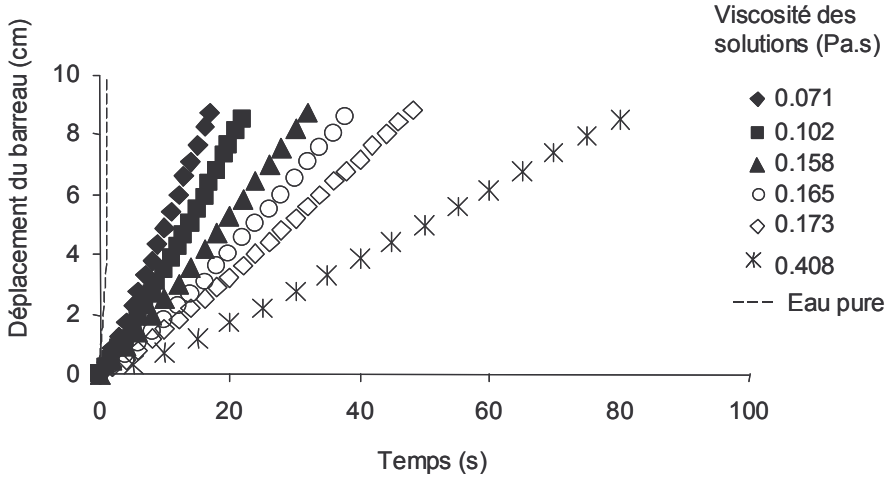


Figure III-14 : Mouvement du barreau en fonction du temps pour des solutions de glycérol de viscosité croissante, et pour une force de 4,2 10^{-5} N. H = 10mm. (R-a) = 4,5 mm. Les tirets représentent le cas de l'eau pure.

On vérifie que les temps de mesure varient entre 20 et 80 secondes, ce qui est bien supérieur aux temps caractéristiques théoriques τ (très inférieur à la seconde même en prenant en compte l'inertie du fluide autour du barreau) et τ' (de l'ordre de la seconde). De plus, les vitesses limites varient entre 1 et 5 mm/s, ce qui, en tenant compte des viscosités, permet d'atteindre des nombres de Reynolds divisés par 10000 par rapport à l'eau pure pour la solution de viscosité 71 mPa.s. Les mesures obtenues avec ces solutions très concentrées en glycérol sont donc exploitables.

En divisant F_m par la vitesse limite, on obtient le coefficient de friction C_V, que l'on trace en fonction de la viscosité des solutions (Figure III-15).

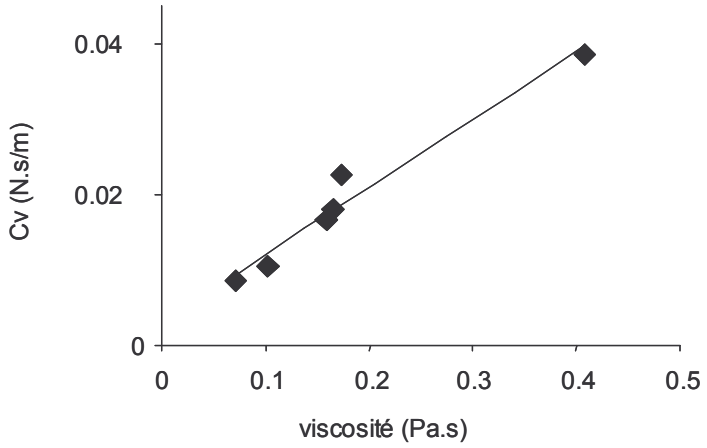


Figure III-15 : Coefficient de friction C_v en fonction de la viscosité des solutions de glycerol + eau. F_m = 4,2 10^{-5} N., 2R = 11mm, et H = 10 mm

On trouve que le coefficient de friction varie linéairement avec la viscosité des solutions avec une pente de $8{,}3.10^{-2}$ m. En prenant le modèle du cylindre de rayon a = 1 mm se déplaçant dans un cylindre de rayon R^* = 7,5mm, on trouve un coefficient de $4{,}7.10^{-2}$ m, ce qui est du même ordre de grandeur que le résultat expérimental.

La différence que nous observons peut avoir plusieurs origines : tout d'abord, le barreau ne flotte pas tout à fait à sa moitié. Il est en général plus immergé, ce qui augmente l'aire de la surface sur laquelle s'exerce la friction de la sous-phase. Dans la limite d'un barreau presque entièrement immergé, cette erreur peut atteindre un facteur 2. De plus, nous avons pris la valeur de R* = 7.5 mm pour le calcul, ce qui n'est qu'une moyenne (cependant, la dépendance de Cv avec R n'est que logarithmique ; il est peu probable que ce paramètre explique une telle différence). Enfin, nous avons écrit le profil de vitesse en considérant les gradients de pression nuls au sein du fluide. Cependant, la longueur du canal est importante et le fluide se trouvant au devant du barreau peut agir comme un « bouchon ». Au lieu de s'écouler par l'ouverture du canal, ce fluide peut recirculer autour du barreau, ce qui intensifie la contrainte.

Par extrapolation de notre résultat ($C_V = 8{,}3.10^{-2}\ \eta$), on trouve que pour une solution ayant la viscosité de l'eau, (10^{-3} Pa.s), le coefficient de friction C_V serait égal à $8{,}3.10^{-5}$ N.s/m. Nous pourrons raisonnablement considérer l'influence de la traînée de la sous-phase négligeable si $C_s > 100\ C_v$, c'est-à-dire pour des viscosités de surface supérieures à 6.10^{-4} Pa.s.m.

En résumé, nous avons vu que C_v varie linéairement avec la viscosité des solutions de glycérol. Ce résultat nous permettra d'estimer la contribution de la friction provenant de la sous-phase pour toutes les solutions étudiées par la suite, connaissant leur viscosité volumique, à condition que les vitesses limites soient suffisamment faibles. Notre viscosimètre de surface sera donc performant pour mesurer de fortes viscosités de surface pour des solutions de faible viscosité de volume.

III.A.3.e. Résultat préliminaire avec le SDS/dodecanol

Afin de calibrer le terme $C_s(\eta_s)$ nous avons cherché un système physico-chimique (soluble) de viscosité de surface connue afin de reproduire la même démarche que précédemment. Nous avons choisi de travailler avec des solutions de SDS/dodecanol, car il est connu que l'ajout de quantités croissantes de dodecanol a pour effet d'augmenter significativement la viscosité de surface, ce qui a été mesuré par Poskanzer[230] puis par Shah[231]. Les viscosités de surface que ces auteurs ont trouvées sont comprises entre 10^{-5} et 2.10^{-4} Pa.s.m, ce qui est à la limite de sensibilité de l'expérience. Nous avons fait des mesures avec les mêmes solutions que Shah *et al*.[231] dont les viscosités de surface sont les plus élevées (entre 1 et 2.10^{-4} Pa.s.m). Nous avons observé que l'ajout de quantités croissantes de dodecanol a pour effet de diminuer la vitesse du barreau de façon significative et monotone, comme l'ont constaté ces auteurs. Cependant, les vitesses atteintes restent élevées (entre 4 et 10 cm/s), ce qui ne permet pas une interprétation quantitative de l'expérience. De plus, nous avons eu des problèmes expérimentaux, car la tension de surface des solutions étant faible ($\approx$ 38 mN/m), le barreau flotte difficilement à la surface de l'eau. Ces observations montrent qu'il serait nécessaire de reproduire les expériences en diminuant la force magnétique de façon à diminuer la vitesse du barreau. De plus, il faudrait éventuellement modifier la forme du barreau en le rendant plus long et plus fin afin d'améliorer sa flottabilité (et la sensibilité de l'expérience par la même occasion).

III.A.3.f. Résumé et perspectives

Résumé

Nous avons construit un montage permettant de mesurer le déplacement d'un barreau magnétique flottant à la surface de l'eau à l'intérieur d'un canal. Celui-ci est soumis à une force magnétique constante créée par des bobines magnétiques parcourues par des intensités différentes. La vitesse limite du barreau doit permettre de déterminer la viscosité de surface de la couche adsorbée.

Nous avons estimé expérimentalement que la force magnétique appliquée au barreau peut varier de 1 à 5.5 10^{-5} N lorsque l'on augmente le gradient d'intensité entre les bobines de 0,2 à 1,7 A (la précision sur la mesure est d'environ 15%). En mesurant la vitesse limite du barreau pour des solutions de glycérol de viscosité élevée variable, nous avons déterminé expérimentalement la relation entre le coefficient de traînée C_v et la viscosité de la solution. Par extrapolation, ce résultat nous permettra d'estimer la composante de la force de friction pour des solutions de viscosité connue, dans la limite des faibles vitesses limites (et donc de fortes viscosités de surface ou de faibles forces magnétiques). Nous effectué des expériences avec des mélanges de SDS/dodecanol de viscosité de surface connue, mais les faibles viscosités de surface et la vitesse élevée du barreau ont empêché l'analyse quantitative des résultats.

Ces résultats soulignent que ce viscosimètre de surface sera intéressant pour mesurer d'importantes viscosités de surface pour des solutions de viscosité volumique faible.

Perspectives – Amélioration du dispositif

Nous avons besoin d'un système connu pour établir une relation $C_s(\eta_s)$. Une perspective serait de calibrer notre expérience avec des couches de DPPC, comme l'ont fait Alonso et Zazadzinski[227]. En utilisant des cylindres de longueur et de diamètre différents et en modifiant systématiquement la largeur du canal, nous pourrons vérifier la relation Eq III.6. Cependant les viscosités de surface de ce système sont faibles. Afin de diminuer la vitesse du barreau, il faudra sans doute diminuer l'intensité de la force magnétique.

En rapport avec la discussion 0 concernant les gradients de pression, une expérience simple permettrait de savoir si les couches sont comprimées et si elles recirculent autour du barreau : en saupoudrant la surface de particules hydrophobes et en analysant leur mouvement, nous aurons accès au profil de vitesse dans la couche. L'utilisation de deux balances de Wilhelmy

aux deux extrémités du canal ou à l'extérieur du canal permettrait également d'avoir une idée des gradients de pression de surface, mais il n'est pas certain que la sensibilité soit assez bonne pour pouvoir les détecter. Il serait également intéressant de pousser un peu plus loin le traitement hydrodynamique en incluant l'effet des gradients de pression en volume et en surface. Enfin, il serait utile de modifier le montage afin de permettre l'oscillation du barreau, ce qui rendra plus facile l'étude de couches viscoélastiques.

Notons que des expériences préliminaires effectuées avec des solutions de PNIPAM de grande masse moléculaire, caractérisées par d'importantes viscosités de surface, ont donné des résultats très prometteurs. Pour ces solutions, la vitesse du barreau peut être ralentie jusqu'à 10000 fois par rapport au cas de l'eau pure, alors que les solutions ont la viscosité volumique de l'eau.

CONCLUSION GENERALE

Cette thèse expérimentale traite de l'adsorption et la rhéologie interfaciale de complexes polyélectrolytes/tensioactifs à l'interface eau-air.

Notre résultat le plus important concerne l'importance du ratio des concentrations de tensioactifs et de polyélectrolyte (ratio s/p). C'est un paramètre-clé qui permet de modifier l'hydrophobie des complexes et leur comportement à l'interface eau-air et en solution. En effet, augmenter le ratio s/p revient à augmenter le degré de substitution des chaînes de polyélectrolytes en queues hydrophobes de tensioactifs. Nous avons montré que le système C_{12}TAB/PSS est caractérisé par deux zones de forte adsorption. A très faible ratio (<0,3), peu de tensioactifs sont fixés aux chaînes de PSS. Les complexes portent une charge élevée et restent solubilisés en solution. Lorsque le ratio s/p augmente, les complexes deviennent plus hydrophobes et s'adsorbent spontanément à l'interface eau-air. Les couches formées sont d'abord fines et homogènes. Les enchevêtrements entre complexes ainsi que les liaisons hydrophobes rendent la couche viscoélastique. A des ratios proches de 1, juste avant la précipitation de la solution, nous avons observé des couches très hétérogènes contenant des agrégats micrométriques, que nous avons interprétée comme une sorte de précipitation à l'interface. A des ratios supérieurs, les complexes deviennent insolubles dans l'eau et précipitent. Il en résulte une désorption partielle des complexes de l'interface eau-air. A des ratios compris entre 20 et 80, ces précipités peuvent être partiellement ressolubilisés et s'adsorbent à nouveau en grande quantité à l'interface eau-air en une couche composée d'une monocouche de tensioactifs et d'une sous-couche composée de micelles de tensioactifs entourées de chaînes de polyélectrolytes. Enfin, il est possible de ressolubiliser totalement ces complexes dans le volume à des ratios supérieurs à 100.

Nous avons aussi montré qu'il est possible de supprimer la zone de précipitation et de déplétion de l'interface en modifiant l'hydrophobie du tensioactif et la masse moléculaire du polyélectrolyte. Ainsi, en utilisant du C_{10}TAB, on observe à la place une unique zone d'adsorption massive à l'interface eau-air. Il existe en fait une balance très délicate entre adsorption et précipitation ; des complexes très hydrophobes précipitent et se désorbent, alors que des complexes peu hydrophobes restent en volume. Le C_{10}TAB représente pour ce

système C_nTAB/PSS le tensioactif d'hydrophobie optimale pour laquelle l'adsorption est maximale et la précipitation macroscopique est évitée.
En modifiant la masse moléculaire du polyélectrolyte il est aussi possible de modifier le comportement des complexes en volume et aux interfaces. Les PSS de petite taille s'adsorbent à plat en des couches très efficaces pour diminuer la tension de surface alors que les longues chaînes forment des globules s'adsorbant en des couches très hétérogènes. L'utilisation d'oligomères du PSS (20-30 monomères) permet d'empêcher la précipitation tout en gardant une forte adsorption à l'interface.

D'un point de vue applicatif, nous avons mis en évidence que la formation de couches relativement homogènes et viscoélastiques à l'interface eau-air dans la première zone d'adsorption est efficace pour stabiliser la mousse. Le formulateur désireux de stabiliser une mousse pourra donc essayer d'utiliser des oligomères de polyélectrolyte qui semblent former des couches plus homogènes tout en diminuant efficacement la tension de surface. Il pourrait éventuellement être intéressant de mélanger des oligomères avec des polymères afin de combiner les propriétés des deux. Le formulateur pourra éventuellement essayer d'utiliser des tensioactifs moins hydrophobes que de coutûme (les formulations sont souvent composées de tensioactifs comprenant 12 atomes de carbone) pour lesquels la précipitation macroscopique est évitée, mais la précipitation de surface est maximisée. De plus, nous avons montré que les mesures de tensiométrie ne permettent pas nécessairement de déduire les propriétés de la couche adsorbée. Il est donc préférable de coupler cette technique avec des techniques qui apportent des informations complémentaires (optique, rhéologie interfaciale). La rhéologie de surface en cisaillement est particulièrement adaptée pour l'étude de systèmes macromoléculaires et permet de détecter la formation de couches viscoélastiques à l'interface. Nous avons par ailleurs construit un viscosimètre de surface au laboratoire de l'ENS-Lyon. Il semble nécessaire d'apporter plusieurs améliorations au dispositif et de continuer sa calibration. Cependant, cette technique est très simple d'utilisation et pourrait très certainement être utilisée comme test de routine en industrie pour tester des formulations.

Les perspectives de ce travail pourraient être l'utilisation du marquage fluorescent pour mieux visualiser l'adsorption des couches polyélectrolyte-tensioactif. Par exemple, on pourrait marquer le polyélectrolyte ; en rinçant la sous-couche, on pourrait aisément répérer si les chaînes de polyélectrolyte se désorbent et tester la réversibilité de l'adsorption. D'un point de vue applicatif, cette expérience est aussi très intéressante, car en détergence ou en cosmétique on cherche souvent à déposer des actifs sur des surfaces de façon la plus durable possible et résistant au rinçage. La technique de FRAP (Fluorescence Recovery After Photo-bleaching) pourrait donner des informations sur la dynamique de diffusion des complexes à l'interface

eau-air. Le principe est de « brûler » un trou de fluorescence dans la couche adsorbée et d'observer par microscopie le temps avec lequel le trou se reforme. On peut également essayer de combiner rhéologie interfaciale et la technique de FRAP en regardant la disparition et la déformation du trou lorsque l'interface est cisaillée. Des mesures de FRAP appliquées à des films de savon permettraient de s'affranchir de la fluorescence émise par la solution. Des essais préliminaires ont montré la faisabilité d'une telle expérience.

En ce qui concerne la compréhension des mécanismes de stabilisation des mousses, il semble important de découpler le rôle des complexes polyélectrolyte/tensioactif dans chacune des étapes de la disparition d'une mousse : drainage, coalescence, mûrissement d'Oswald. Il serait en particulier intéressant de mieux caractériser l'adhésion entre les interfaces comme nous l'avons observées avec la Thin Film Balance avec des films contenant des agrégats (le film résiste à la disparition car les complexes pontent les deux interfaces du film)[232]. Il serait notamment intéressant de corréler l'effet de cette adhésion à des mesures de rhéologie de mousses.

IV. ANNEXES

IV.A. DESCRIPTION TECHNIQUE DE L'INTERFACIAL STRESS RHEOMETER UTILISE A STANFORD

IV.A.1. MONTAGE EXPERIMENTAL

IV.A.1.a. Aiguille magnétique

L'aiguille est une simple aiguille à coudre en acier de longueur L égale à 5 cm et de diamètre 2a = 450 µm. Elle est munie d'un revêtement en téflon noir qui la rend hydrophobe et inerte chimiquement. Grâce à l'angle de contact élevé entre l'aiguille et l'eau, l'aiguille peut flotter pour des solutions dont la tension de surface descend jusque 38 mN/m.

IV.A.1.b. Canal en verre

Le canal est un parallélépipède en verre (arrondi sur les arêtes) de 10 cm de long, de largeur 2R = 10 mm et de hauteur R = 5mm. Le caractère hydrophile du verre permet de former un ménisque qui permet de guider l'aiguille dans le canal.

Ce canal, non bouché à ses extrémités, est placé dans une boîte de Pétri en verre remplie du liquide à étudier. Cette cellule « ouverte » permet d'équilibrer la couche adsorbée entre le canal et le reste de la cuve et d'évacuer les gradients de pression au sein de la couche qui pourraient être causés par le mouvement de l'aiguille.

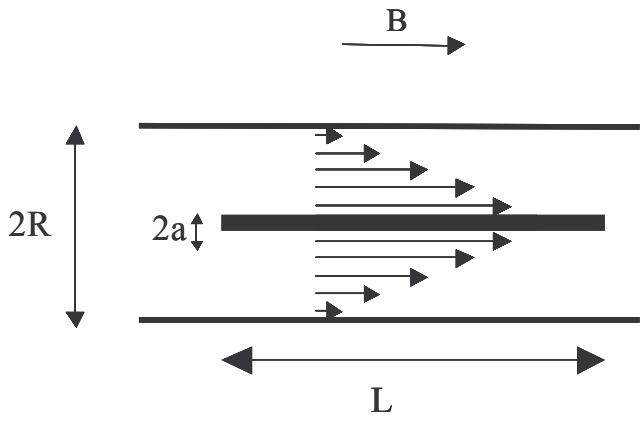


Figure IV-1 : Champ de vitesse à la surface de l'eau et à l'intérieur du canal en verre

IV.A.1.c. Bobines de Helmoltz et champ magnétique

Quelques rappels de magnétisme :

Le champ créé par une bobine de rayon R contenant N spires parcourues par une intensité I s'écrit en fonction de la distance x du centre de la bobine à partir de la Loi de Biot-Savart :

$$B(x)=\frac{\mu_0 NIR^2}{2(R^2+x^2)^{3/2}} \qquad \textit{Eq IV.1}$$

Le champ magnétique est donc d'autant plus grand que l'intensité et le nombre de spires est important.

Le champ magnétique créé par deux bobines écartées d'une distance L et de nombres de spires N_A et N_B et d'intensités I_A et I_B, est la somme des champs créés par chacune des deux bobines :

$$B(x)=\frac{\mu_0 N_A I_A R^2}{2(R^2+x^2)^{3/2}}+\frac{\mu_0 N_B I_B R^2}{2(R^2+(L-x)^2)^{3/2}} \qquad \textit{Eq IV.2}$$

Le gradient de champ créé par deux bobines ayant un même nombre de spires N est :

$$\frac{dB}{dx}=\left(\frac{-3\mu_0 NR^2}{2}\right)\left[\frac{xI_A}{(R^2+x^2)^{5/2}}-\frac{(L-x)I_B}{\left[R^2+(L-x)^2\right]^{5/2}}\right] \qquad \textit{Eq IV.3}$$

En x = L/2, le gradient de champ magnétique est directement proportionnel au gradient d'intensités (I_A-I_B) entre les deux bobines.
La force magnétique qui s'exerce sur l'aiguille est proportionnelle au gradient du champ et au moment magnétique m de l'aiguille :

$$F_m = m\left(\frac{dB}{dx}\right) \qquad \textit{Eq IV.4}$$

Plus le nombre de spires N, l'intensité I ou le moment magnétique m de l'aiguille augmentent, plus la force augmente.

Montage :

Le montage est composé de 2 paires de bobines de Helmoltz (les bobines B_1 et B_2 de rayon intérieur 43 cm et les bobines B_3 et B_4 de rayon intérieur 29 cm) écartées d'une distance égale à leur rayon, et alignées suivant le même axe. Les deux paires de bobines ont des bobinages différents : les nombres de spires de fil de cuivre autour des bobines sont égaux à 100 et 500 tours pour les couples (B_1, B_2) et (B_3, B_4) respectivement. Une des deux paires est utilisée pour créer un champ magnétique légèrement non uniforme, permettant d'ajuster la position de l'aiguille par rapport au détecteur. L'autre paire est destinée à créer le gradient de champ oscillant permettant de déplacer l'aiguille. Les deux paires de bobines créent des champs magnétiques dont les amplitudes diffèrent d'un ordre de grandeur ce qui permet, en inversant leur rôle, d'accéder à une large gamme de forces possibles (entre 0.001 et 30 μN).

L'intensité parcourant les bobines 3 et 4 qui servent à régler la position de l'aiguille est réglée manuellement à l'aide d'un générateur de courant à deux sorties (Figure IV-2).

Pour créer le gradient de champ magnétique, on utilise un générateur de fonction ainsi que des amplificateurs de puissance tous pilotés par Labview en langage GPIB. Le générateur permet de générer une tension continue U_{20} et une tension sinusoïdale $U_1(t)$. Les puissances correspondant à ces tensions sont très faibles et doivent être amplifiées par les amplificateurs de puissance. La bobine 2 est parcourue par un courant constant I_{20} et la bobine B_1 par un courant sinusoïdal $I_1 = I_{10}\sin(\omega t+\phi)$.

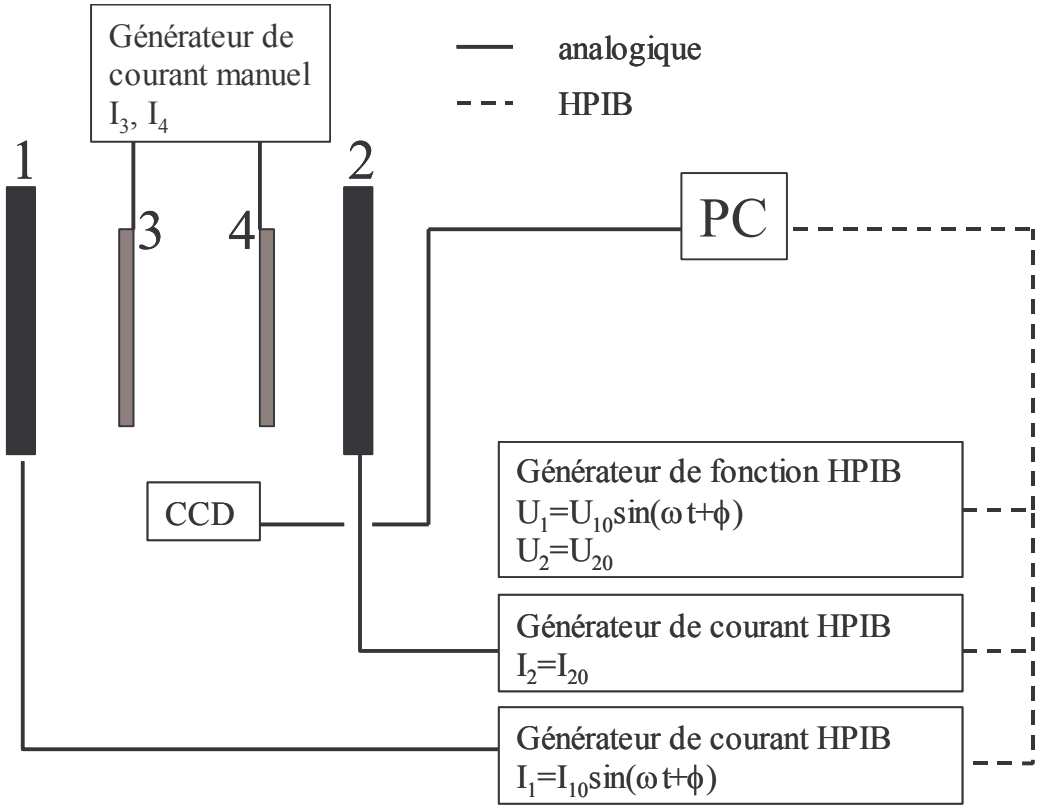


Figure IV-2 : Alimentation des bobines et communication avec l'ordinateur

IV.A.1.d. Détection optique du mouvement de l'aiguille

L'aiguille est éclairée par au dessus à l'aide d'une lampe et son ombre est projetée sur un microscope inverse relié à un capteur CCD (Sony C4350 Multi-Channel Detector, Hamammatsu). Le capteur linéaire CCD est un ensemble de diodes alignées. Chaque diode émet une tension dont l'amplitude dépend de l'intensité lumineuse qu'elle reçoit. Ainsi, les pixels qui reçoivent l'ombre de l'aiguille émettent une tension plus faible que les pixels qui reçoivent la lumière de la lampe, ce qui permet de repérer la position de l'aiguille. La résolution du capteur est de 0.5 à 5 µm. L'aiguille a des déplacements inférieurs au millimètre.

IV.A.2.DESCRIPTION HYDRODYNAMIQUE DE L'EXPERIENCE

Ce paragraphe présente des éléments d'hydrodynamique qui interviennent dans le mouvement de l'aiguille à la surface de l'eau. Nous reprenons ici la description de Brooks dans sa thèse. La decription est volontairement simpliste, le but étant surtout de présenter le principe de l'expérience. Le mouvement de l'aiguille dans la couche est simplement représenté comme un problème à 2D dimensions.

IV.A.2.a. Ecoulement unidimensionnel dans une couche adsorbée

Décrivons le cas d'une *couche newtonienne incompressible* soumise à un écoulement unidirectionnel de surface dans la direction x, dans le plan horizontal (xy). En écrivant la conservation de la masse, on trouve :

$$\frac{\partial v_x}{\partial x}=0 \qquad \textit{Eq IV.5}$$

On peut également écrire l'analogue de l'équation de Navier-Stokes pour une surface incompressible, en tenant compte de la force de friction exercée par la sous-phase :

$$\rho_S \frac{\partial v_x}{\partial t}+\rho_S(v\bullet\nabla_S)v=-\frac{\partial \pi}{\partial x}+\eta_S\frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2}-\eta\frac{\partial v_x}{\partial z}\bigg|_{z\to 0} \qquad \textit{Eq IV.6}$$

Avec ρ_s est la densité de surface, π, la pression de surface, ηs la viscosité de surface, η, la viscosité de volume, et v_x la composante de la vitesse dans la direction x.
Les deux premiers termes représentent les variations temporelles et spatiales de la vitesse en surface. Le troisième terme représente les forces de pression de surface, le quatrième représente la contrainte visqueuse au sein de la surface. Le dernier terme représente la dissipation visqueuse au sein de la sous-phase.
Le nombre de Reynolds de surface correspondant à cet écoulement peut s'écrire :

$$\mathrm{Re}_S=\frac{\rho_S V L}{\eta_S} \qquad \textit{Eq IV.7}$$

Avec V et L respectivement les vitesse et longueur caractéristiques de l'écoulement.

En général, les densités de surface sont comprises entre 10^{-10} et 10^{-8} g/cm², les viscosités de surface sont supérieures à 10^{-5} mN.s.m, les vitesses caractéristiques de l'ordre du cm/s et les

longueurs caractéristiques de l'ordre du mm ou du cm. Il en résulte que les nombres de Reynolds de surface sont très faibles et que les termes inertiels de l'Eq IV.6 sont négligeables. En régime stationnaire, l'équation IV.6 devient

$$-\frac{\partial \pi}{\partial x}+\eta_S \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2}-\eta \left.\frac{\partial v_x}{\partial z}\right|_{z\to 0}=0 \qquad \textit{Eq IV.8}$$

IV.A.2.b. Déplacement d'un cylindre à la surface d'un canal ouvert

Soit un cylindre de rayon a, se déplaçant à la surface d'un canal ouvert de largeur 2R contenu dans un récipient de largeur (2W+2R) (Figure IV-3). Si on considère que le cylindre est infiniment long par rapport à la largeur du canal, on peut considérer que l'écoulement est unidirectionnel. Dans l'hypothèse d'une couche incompressible et dans les bas nombres de Reynolds, on peut alors utiliser l'Eq IV.8.

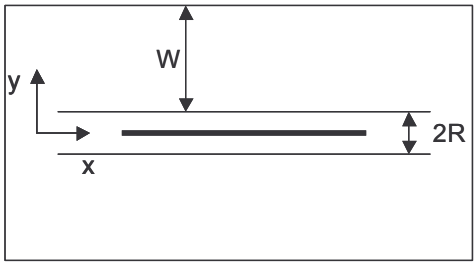


Figure IV-3 : Cylindre se déplaçant dans un canal ouvert

Analysons les différents termes de cette équation :

$-\frac{\partial \pi}{\partial x}$: nous disposons d'une cellule ouverte, qui permet au fluide de couler à l'extérieur du canal et de dissiper ainsi les gradients de pression créés par le mouvement de l'aiguille. Brooks a montré que le gradient de pression de surface dans la couche devient négligeable si W>5(R-a), ce qui est le cas pour la cellule utilisée à Stanford.

$-\eta \left.\frac{\partial v_x}{\partial z}\right|_{z\to 0}$: Brooks a montré que la friction avec la sous-phase peut être négligée dans le cas de nombres de Bo supérieurs à 100.

Ainsi, dans le cas de couches très visqueuses en surface, l'Eq IV.6 se réduit à l'analogue de l'équation de Stokes pour la surface :

$$\eta_S \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} = 0 \qquad \textit{Eq IV.9}$$

Analysons à présent les conditions limites. En considérant qu'il n'y a pas de glissement du fluide à la paroi du canal et à la surface de l'aiguille, les conditions limite s'écrivent :

$$v(y=0) = V \qquad \textit{Eq IV.10}$$

$$v(y=(R-a)) = 0 \qquad \textit{Eq IV.11}$$

On trouve alors le profil de vitesse entre l'aiguille et la paroi s'écrit :

$$v(y) = \left(1 - \frac{y}{R-a}\right) V \qquad \textit{Eq IV.12}$$

Dans sa thèse, Brooks a résolu le problème de la monocouche et de la sous-phase par des simulations numériques dans le cas de l'eau pure, d'une surface purement visqueuse ou élastique et pour plusieurs géométries de cuve, d'aiguille, afin d'optimiser le design de l'instrument.

IV.A.2.c. Calibration

Expression du module élastique

Comme le cisaillement s'exerce sur les deux côtés de l'aiguille, la contrainte de surface peut s'écrire :

$$\sigma_s = \frac{F(t)}{2L} \qquad \textit{Eq IV.13}$$

Si l'on considère que le profil de vitesse à l'intérieur du canal est linéaire, le cisaillement peut s'écrire dans la limite des petites déformations :

$$\gamma_s = \frac{x(t)}{R-a} \qquad \textit{Eq IV.14}$$

Le module élastique de surface en cisaillement G^* est le coefficient de proportionnalité entre la contrainte et la déformation :

$$G^* = \frac{\sigma_s}{\gamma_s} = \frac{(R-a)}{2L} \frac{F(t)}{x(t)} \qquad \textit{Eq IV.15}$$

Dans le cas de perturbations sinusoïdales, la force magnétique peut prendre la forme :

$$F(t) = F_0 \sin(\omega t) \qquad \textit{Eq IV.16}$$

F_0 étant l'amplitude de la force magnétique qui s'exerce sur l'aiguille. Le déplacement de l'aiguille avec le temps s'écrit :

$$x(t) = x_0 \sin(\omega t + \phi) \qquad \textit{Eq IV.17}$$

x_0 étant l'amplitude du mouvement de l'aiguille et ϕ le déphasage entre la force magnétique et le déplacement de l'aiguille.
Le module de surface en cisaillement s'écrit alors:

$$G^* = \frac{(R-a)}{2L}\frac{F_0}{x_0}e^{i\phi(\omega)} \qquad \textit{Eq IV.18}$$

Ainsi, G^* dépend de a, L, R, paramètres connus ainsi que de AR, le rapport des amplitudes x_0 et F_0 ($AR = \frac{x_0}{F_0}$) et de ϕ, le déphasage entre la contrainte et la force.

Eau pure : détermination de la force magnétique

Pour obtenir la valeur du module élastique G^*, il faut déterminer ϕ, x_0 et F_0, à partir des données accessibles expérimentalement : le gradient d'intensité parcourant les bobines, $\Delta I(t)$ ainsi que la position de l'aiguille x(t). En faisant la transformée de Fourier de $\Delta I(t)$ et x(t), on peut en déduire le ratio des amplitudes $x_0/\Delta I_0$ et le déphasage ϕ entre $\Delta I(t)$ et x(t). Or on sait que la force magnétique au milieu de l'espace entre les deux bobines est proportionnelle à ΔI, via un coefficient K (Eq IV.19). K dépend de l'aimantation de l'aiguille et de la géométrie des bobines. C'est une sorte de constante propre au montage

$$F_0 = K\Delta I_0 \qquad \textit{Eq IV.19}$$

Le but de la calibration est donc de déterminer K, afin d'en déduire la force F_0. En pratique, on effectue un balayage en fréquence avec de l'eau pure. L'aiguille, flottant sur de l'eau pure, est oscillée à des fréquences ω croissantes jusque 1 à 5 Hz. Comme nous allons le voir, F_0 est déterminée à partir de la réponse à haute fréquence.

On peut exprimer AR et ϕ en modélisant le système (aiguille oscillante + eau + force extérieure oscillante) comme un oscillateur harmonique excité et amorti. L'oscillateur est excité par une force sinusoïdale de la forme $F(t) = F_0\sin(\omega t)$, en réalité la force magnétique. Il est caractérisé par une masse m, une constante de raideur k et un coefficient de frottement d. Le coefficient de frottement d correspond à la dissipation due au frottement de l'aiguille avec

la sous-phase. Pour l'eau pure, fluide purement visqueux, la constante de raideur est introduite pour tenir compte du fait que le champ magnétique légèrement non uniforme servant à positionner l'aiguille, crée un puits de potentiel et donc une sorte de force de rappel s'opposant au mouvement de l'aiguille.

En appliquant le relation fondamentale de la dynamique pour ce système, on obtient la relation suivante

$$m\ddot{x}+d\dot{x}+kx=F \qquad \textit{Eq IV.20}$$

qui relie la position x(t) de l'aiguille aux coefficients k, m, d, ainsi qu'à la force extérieure. En tenant compte des formes sinusoïdales de x(t) et de F(t), cette équation différentielle du deuxième ordre avec second membre peut également s'écrire :

$$m\omega^2 x_0+d\omega x_0+kx_0=F_0 \qquad \textit{Eq IV.21}$$

Cette équation a deux solutions : la solution sans second membre correspondant à un régime transitoire et la solution particulière de l'équation avec second membre, correspondant à un régime stationnaire. Cette dernière est celle qui nous intéresse. Elle est caractérisée par l'amplitude et le déphasage suivants :

$$x_0=\frac{F_0}{\sqrt{(k-m\omega^2)+d^2\omega^2}} \qquad \textit{Eq IV.22}$$

$$\delta=\arctan\left(-\frac{\omega d}{k-m\omega^2}\right) \qquad \textit{Eq IV.23}$$

On voit apparaître le rapport d'amplitude AR = x_0/F_0:

$$AR=\frac{x_0}{F_0}=\frac{1}{\sqrt{(k-m\omega^2)+d^2\omega^2}} \qquad \textit{Eq IV.24}$$

Dans la limite des hautes fréquences, où la réponse est dominée par l'inertie, l'Eq IV.24 devient

$$AR=\frac{x_0}{F_0}=\frac{1}{m\omega^2} \qquad \textit{Eq IV.25}$$

En tenant compte de l'Eq IV.19, l'Eq IV.25 devient

$$\frac{x_0}{\Delta I_0}=\frac{K}{m\omega^2} \qquad \textit{Eq IV.26}$$

La masse m est prise en première approximation égale à la masse de l'aiguille. Elle est déterminée par pesée. En effectuant un balayage à haute fréquence et en mesurant $x_0/\Delta I_0(\omega^2)$ pour de l'eau pure et connaissant m, la pente de la droite obtenue donne la constante de calibration K. Avec cette constante, on peut remonter à AR et donc au module élastique.

Comme nous l'avons dit, cette constante de calibration dépend de l'aimantation de l'aiguille. L'aiguille étant ferromagnétique, il se peut que son aimantation varie au cours du temps. En calibrant l'expérience tous les jours (l'opération ne prend que quelques minutes, puisqu'il s'agit d'un balayage entre 1 et 5 Hz), chaque nouvelle constante de calibration tient compte de la modification de l'aimantation.

Détermination des modules élastiques de surface dans le cas d'une solution avec une couche adsorbée

Lorsque l'on désire étudier l'interface de solutions, il faut déterminer la partie du signal qui correspond à la sous-phase et celle qui est due à la couche. Il faut donc déterminer la partie du signal mesuré (G^*_{mes}) provenant de la monocouche ($G^*_{monocouche}$) et la partie du signal attribuée à l'eau pure (G^*_{eau}).

La méthode utilisée consiste simplement à considérer que le signal obtenu est la somme de ces deux contributions. Ainsi,

$$G^*_{monocouche} = G^*_{mes} - G^*_{eau} = \frac{(R-a)}{2L}\left(\frac{1}{AR_{mes}}e^{i\delta_{mes}} - \frac{1}{AR_{eau}}e^{i\delta_{eau}}\right) \qquad \textit{Eq IV.27}$$

IV.A.2.d. Validité de la technique de calibration et de la modélisation hydrodynamique

Le couplage entre la monocouche et la sous-phase peut créer des profils de vitesse non linéaires entre l'aiguille et la paroi[222-224]. Le mouvement de l'aiguille peut causer l'apparition d'un gradient de pression, que nous avons négligé dans l'équation de Navier-Stokes pour le volume. En surface, ce gradient de pression peut entraîner la couche et modifier le profil de vitesse. Brooks a montré que dans la géométrie utilisée, on peut considérer que ces composantes dues à la sous-phase sont négligeables lorsque Bo est supérieur à 100. De plus, Brooks a montré que Bo = ($\eta_s/\eta a$), a étant le rayon de l'aiguille égal à 225 µm. On en déduit donc que pour une solution ayant la viscosité de l'eau (10^{-3} Pa.s), il faut que la viscosité de surface soit supérieure à $2.25.10^{-5}$ Pa.s.m pour l'effet de la sous-phase soit considéré négligeable et le profil linéaire. L'auteur a aussi montré que plus l'espace entre l'aiguille et le canal est réduit, plus la sensibilité est bonne et plus on peut descendre à de faibles Bo tout en gardant un profil de vitesse linéaire.

Soustraire le signal obtenu pour l'eau aide à éliminer en partie l'effet de la sous-phase. Mais à cause du couplage entre la sous-phase et la couche, soustraire le signal obtenu pour l'eau pour obtenir la valeur de la friction de surface n'est pas tout à fait correct. Brooks a estimé que dans la géométrie utilisée et pour des nombres de Bo supérieurs à 100, on peut faire une erreur de 50% sur la traînée de la sous-phase en procédant ainsi. Cependant, à ces nombres de Bo élevés, la traînée provenant de la sous-phase étant 100 fois plus faible que la traînée provenant de la sous-phase, l'erreur devient négligeable. En revanche, pour des couches faiblement visqueuses, ce traitement peut provoquer l'obtention de modules élastiques ou de viscosités négatifs.

En résumé, la méthode d'analyse des données est valable pour des viscosités de surface suffisamment élevées. La limite de validité et sensibilité de l'ordre 10^{-5} Pa.m.s. Cela a été confirmé par Fischer[224] qui a effectué un calcul rigoureux décrivant le déplacement d'une aiguille dans une monocouche incompressible infinie en incluant les effets de la sous-phase responsables des gradients de pression de surface.

V. REFERENCES

[1]Davies, J. T., and Rideal, E. K., « Interfacial Phenomena », Academic Press Inc, (1961)

[2]Lyklema, J., « Fundamentals of interfacial and colloid science – volume 1 :Fundamentals », Academic Press (1991).

[3]Adamson, A. W., « Physical Chemistry of Surfaces », Second edition, Interscience Publishers, John Wiley and sons, Inc (1976).

[4]Tanford, C., « The hydrophobic effetct : formation of micelles and biological membranes » Wiley Interscience, (1993).

[5]Konop, A. J., Colby, R.H., Langmuir, 15(1), 58-65, (1999), «Role of condensed counterions in the thermodynamics of surfactant micelle formation with and without oppositely charged polyelectrolytes »

[6]« Thin Liquid Films-Fundamental and Applications », edited by Ivanov, I. B., Surfactant science series, volume 29, Marcel Dekker, Inc, (1988)

[7]Joye, J. L, Hirasaki, G. J., Miller, C. A., J. Colloid and Interface Sci., 177, 542-552, (1996), "Numerical simulations of instability causing asymmetric drainage in foam films"

[8]Joye, J. L, Miller, C. A., Hirasaki, G. J., Langmuir, 1992, 8, 3083-3092, "Dimple formation and Behavior during axisymmetrical Foam Film Drainage".

[9]Joye, J. L, Miller, C. A., Hirasaki, G. J., Langmuir, 1994, 10, 3174-3179, "Axisymmetric Drainage in Foam Films".

[10]Derjaguin, B., Churaev, N.V. « Question of determining concept of disjoining pressure and its role in equilibrium and flow of thin-films », J. Colloid and Int. Sci., 66, 389, (1978).

[11]Israelachvili, J., « Intermolecular and Surface Forces », Second edition, Academic Press Inc (1991)

[12]Debye, J. W., « Molecular Forces », Interscience Publishers, John Wiley and sons, Inc, (1967)

[13]Bergeron, V., Radke, C. J., Langmuir, 8, 3020-3026, (1992), «Equilibrium measurements oscillatory disjoining pressures in aqueous foam films »

[14]Grosberg, A. Y., Kokhlov, A. R., « Statistical physics of macromolecules », AIP, New York, Eds Larson, and Pincus, (1994)

[15]De Gennes, P. G., « Scaling concepts in polymer physics », Cornell university, Eds Ithaca and London, 2nd Edition, (1985)

[16]Des cloizeaux, J., « Les polymères en solution : leur modélisation et leur structure », les Ullis : les Ed. de physique (1987).

[17]Flory, P. J., « Principles of polymer chemistry », Cornell, Uni. Press, Ithaca, New York (1971)

[18]Huggins, M. J. Phys. Chem., 46, 151, (1942)

[19]Manning, G. S., J. Phys. Chem., 51, 924, (1969), « Limiting laws and cournter-ion condensation in polyelectrolyte solutions. 2. Self-diffusion of small ions »

[20]Dobrynin, A.V., Colby,R.H., Rubinstein, M., Macromolecules, 28, 1859, (1995), „Scaling theory of polyelectrolyte solutions“

[21]Dobrynin, A. V., Rubinstein, M. R., Obukhov, S. P., Macromolecules, 29, 2974, (1996), “Cascade of transitions of polyelectrolytes in poor solvents »

[22]Limbach, H. J., Holm, C., J. Phys. Chem. B, 107, 8041-8055, (2003), « Single chain of polyelectrolytes in poor solvent »

[23]Fleer, C. J., Cohen Stuart, M.A., Scheutjens, J. M. H. M., Cosgrove, T., Vincent, B., « Polymers at interfaces », Ed Chapman and Hall, (1993).

[24] Semenov, A. N., Joanny, J. F., Europhys. Lett., (1995), 29 (4), 279-284, “Structure of Adsorbed Polymer Layers : Loops and Tails”.

[25]Clement, F., Johner, A., C. R. Acad. Sci., Paris, t.1, série IV, 1135-1142 (2000), “ Adsorption of Neutral Polymers : Loops and Tails”.

[26]De Gennes, P. G., Macromolecules, 14, 1637, (1981), “Polymer solution near an interface. 1. Adsorption and depletion layers”

[27]Bouchaud, E., Daoud, M., J. Physique, 48, 1991, (1987), “Polymer adsorption. Concentration effects”

[28]Hlady, V., Lyklema, J., Fleer, G.J., J. Colloid and Int. Sci., 87, 395 (1982), “Effect of polydispersity on the adsorption of dextran on silver oxide”

[29]Kim, M. W., Peiffer, D. G., Pincus, P., J. Phys. Lett., (1984), 45, L953-L959, “Surface Gelation”.

[30]Johner, A., Joanny, J. F., J. Phys. II 1, (1991), 181-194, “Polymer Adsorption in a Poor Solvent”.

[31] Rajesh, R. *et al*. Phys. Rev. E, 65, 056124, 1-7, “Adsorption and Collapse Transitions in a Linear Polymer Chain near an Attractive Wall”.

[32]Netz, R. R., Andelman, D., Physics Reports, 380, p1-95, (2003), “Neutral and charged polymer at interfaces”.

[33]Andelman, D. , Joanny, J. F., C. R. Acad. Sci. Paris, t1, série IV, 1153-1162 (2000), “Polyelectrolyte adsorption”

[34]Chatellier, X., Joanny, J.F., J. Phys. II, 6, 1669-1686, (1996), "Adsorption of polyelectrolyte solutions on surfaces : a Debye-Huckel theory"

[35]Dobrynin, A. V., Deshkovski, A., Rubinstein, M., Macromolecules, 34, 3421-3436, (2001), "Adsorption of polyelectrolytes at oppositely charged surfaces"

[36]. Dobrynin, A. V., Rubinstein, M., J. Phys. Chem. B, 107, 8260-8269, (2003), "Effect of short range interactions on polyelectrolyte adsorption at charged surfaces"

[37] Dobrynin, A. V., Deshkovski, A., Rubinstein, M., Phys. Rev. Lett., 84 (14), , 3101-3104, (2000)"Adsorption of polyelectrolyte at an oppositely charged surface"

[38]Manghi M. and Aubouy, M., "Adsorption of polyelectrolyte from semi-dilute solutions"

[39]Borisov, O. V., Halem, F., Vilgis, T.A., Joanny, J.-F., Johner, A., Europhys. Lett., 6, 37-47, (2001), "Adsorption of hydrophobic polyelectrolytes onto oppositely charged surfaces"

[40]Théodoly, O., Thèse de doctorat de l'Université Paris VI, "Polyélectrolytes aux interfaces : adsorption et confinement", (1999)

[41]Theodoly, O., Ober, R., Williams, C.E., Eur. Phys. J. E, 5, 51-56 (2001), "Adsorption of hydrophobic polyelectrolytes at the air/water interface: Conformational effect and history dependence »

[42]Leclerc, E. Daoud, M., Macromolecules, 30, 293, 1997, "Multiblocs copolymer at interfaces : concentration and selictivity effects"

[43]Aguié-Beghin, V., Leclerc, E., Daoud, M., Douillard, R., J. Colloid Int. Sci., 214, 143-155, (1999), "Asymmetric multiblock copolymers at the gas-liquid interface: phase diagram and surface pressure"

[44]Douillard, R., Daoud, M., Aguié-Beghin, V., Curr. Opinion in Coll. Int. Sci., 8, 380-386, (2003), "Polymer thermodynamics of adsorbed protein layers"

[45]Daoud, M., C. R. Acad. Sci., Paris, t.1, série IV, 1125-1133 (2000), « Polymer Adsorption ».

[46]Hambarddzumyan, A., Aguié-Béghin, V., Daoud, M., Douillard, R., Langmuir, 20, 756-763, (2004), "β-casein and symmetrical triblock copolymer (PEO-PPO-PEO and PPO-PEO-PPO) surface properties at the air-water interface"

[47]Garel, T., Huse, D. A., Leibler, S., Orland, H., Europhys. Lett., 8, 9-13 (1989), "Localization transition of random chains at interfaces"

[48]Goddard, E. D., Ananthapadmanabhan, K. P., CRC Press : Boca Raton, FL, 1993, "Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins".

[49] Kwak, J. C., T., „Polymer-surfactant systems", Dekker, New-York (1998)

[50]Chu, D. Y., Thomas, J. K., J. Am. Chem. Soc., 1986, 108, 6270-6276, "Effect of Cationic Surfactants on the Conformational Transition of Poly(methacrylic acid).

[51]Diamant, H., Andelman, D., Europhys. Lett., 48, 170-176 (1999), „Onset of self assembly in polymer-surfactant systems"

[52]Diamant, H., Andelman, D., Macromolecules, 33, -8050-8061 (2000), „Self-assembly in mixtures of polymers and small associating molecules“

[53]Groot, R. D., Langmuir, 16, 7493-7502, (2000), „Mesoscopic simulation of polymer-surfactant aggregation“

[54]Plucktaveesak, N., Konop, A., Colby, R., J. Phys. Chem. B, accepted in press???? „Viscosity of polyelectrolyte solutions with oppositely charged surfactant“

[55]Satake et Yang, Biochem. Biophys. Res. Comm., 54, 930-936, (1973), „Effect of chain length and concentration of anionic surfactants on conformational transitions of poly(L-ornithine) and poly(L-lysine) in aqueous solution“

[56]Zimm, B. H., Bragg, J. K., J. Chem. Physics, 31, 526-535, (1959), „Theory of the phase transition between helix and random coil in polypeptide chains“

[57]Kuhn, P. S., Levin, Y., Barbosa, M. C., Chemical Physics lett., 298, 51-56, (1998), „Complex formation between polyelectrolytes and ionic surfactants“.

[58]Lemke, N., Arenzon, J. J., Levin, Y., Physica, A., 300, 82-90, (2001), „Micellization in the presence of polyelectrolyte“

[59]Kuhn, P. S., Barbosa, M. C., Levin, Y., Physica A, 269, 278-284, (1999), „ Complexation of DANN with cationic surfactant“

[60]Gorelov A. V., Kudryashov, E. D., Jacquier, J. C., McLoughlin, D. M., Dawson, K. A., Physica A, 1998, 249, 216-225, “Complex formation between DNA and cationic surfactant”

[61]Wallin, T., Linse, P., Langmuir, 12, 305-314, (1996), „Monte-carlo simulations of polyelectrolytes at charged micelles. 1. effects of chain flexibility“

[62]Akinchina, A., Linse, P., Macromolecules, 35, 5183-5193, (2002), „Monte-carlo simulations of polyion-macroion complexes. 1. Equal absolute polyion and macroion charge“

[63]Akinchina, A., Linse, P., J. Phys. Chem. B, 107, 8011-8021, (2003), „Monte-carlo simulations of polyion-macroion complexes. 2. Polyion length and charge density dependance“

[64] Jonsson, M., Linse, P., J. Chem. Phys., 115, 3406-3418, (2001), „Polyelectrolyte-macroion complexation. 1. effect of linear charge density, chain length, and macroion charge“

[65]Wallin, T., Linse, P., J. Phys. Chem. B, 101, 5506-5513, (1997), Monte-carlo simulations of polyelectrolytes at charged micelles. 3. effects of surfactants tail length“

[66]Netz, R., Joanny, J.-F., Macromolecules, 32, 9026-9040, (1999), „Complexation between a semi-flexible polyelectrolyte and an oppositely charged sphere“

[67]Chodanowski, P., Stoll, S., Macromolecules, 34, 2320-2328, (2001), Polyelctrolyte adsorption on charged particles in the Debye-Huckel approximation. A monte-carlo approach“

[68]Johner, A., Joanny, J.-F., Diez Orrite, S., Bonnet-Avalos, J., Europhys. Lett., 56, 549-555, (2001), „Gelation and phase separation in colloid-polymer mixtures“.

[69]Wallin, T., Linse, P., Langmuir, 14, 2940-2949, (1998), „Polyelectrolyte-induced micellization of charged surfactants. Calculations based on a self-consistent field lattice model“

[70]Svensson, A., Picullel, L., Cabane, B., Ilekti, P., J. Phys. Chem. B, 106, 1013-1018, (2002), “A new approach of oppositely charged polymers and surfactants”

[71]Thalberg, K., Lindman, B., Karlstrom, G., J. Phys. Chem., 1991, 95, 3370-3376, “Phase Behavior of Cationic Surfactant and Anionic Polyelectrolyte : Influence of Surfactant Chain Length and Polyelectrolyte Molecular Weight”.

[72]Abuin, E. B., Scaiano, J. C., J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 6274-6283, “Exploratory Study of the effect of Polyelectrolyte-Surfactant Aggregates on Photochemical behavior”.

[73]Cabane, B., Duplessix, R., J. Phys., 43, 1529-1542, (1982), „Organisation of surfactant micelles adsorbed on a polymer molecule in water : a neutron scattering study“

[74]Chandar, P., Somasundaran, P., Turro, N. J., Macromolecules, 1988, 21, 950-953, “Fluorescence Probe Investigation of Anionic Polymer-Cationic Surfactant Interactions”.

[75]Almgren, M., Hansson, P., Mukhtar, E., van Stam J., Langmuir, 1992, 8, 2405-2412, “Aggregation of Alkyltrimethylammonium Surfactants in Aqueous Poly(styrenesulfonate) Solutions”.

[76] Thalberg, K., van Stam J., Lindbald, C., Almgren, M., Lindman, B., J. Phys. Chem., 1991, 95, 8975-8982, “Resolved Fluorescence and Self-Diffusion Studies in Systems of a Cationic Surfactant and an Anionic Polyelectrolyte”.

[77]Hansson, P., Almgren M., Langmuir, 1994, 10, 2115-2124, « Interaction of Alkyltrimethylammonium Surfactants with Polyacrylate and Poly(styrenesulfonate) in Aqueous Solution : Phase Behavior and Surfactant Aggregation Numbers ».

[78]Hayakawa, K., Kwak, J. C. T., J. Phys. Chem., 1982, 86, 3866-3870, “Surfactant-Polyelectrolyte Interactions. 1. Binding of Dodecyltrimethylammonium Ions by Sodium Dextran Sulfate and Sodium Poly(styrenesulfonate) in Aqueous Solution in the presence of Sodium Chloride”.

[79]Hayakawa, K., Kwak, J. C. T., J. Phys. Chem., 1983, 87, 506-509, “Study of Surfactant-Polyelectrolyte interactions. 2. Effect of Multivalent Counterions on the Binding of Dodecyltrimethylammonium Ions by Sodium Dextran Sulfate and Sodium Poly(styrenesulfonate) in Aqueous Solution”.

[80]Hayakawa, K., Kwak, J. C. T., J. Phys. Chem., 1984, 88, 1930-1933, “Surfactant-Polyelectrolyte Interactions. 4. Surfactant Chain Length Dependence of the Binding of Alkylpyridinium Cations to Dextran Sulfate”.

[81]Asnacios, A., Langevin, D., Argillier, J. F., Macromolecules, 1996, 29, 7412-7417, “Complexation of Cationic Surfactant and Anionic Polymer at the Air-Water Interface”.

[82]Voisin, D., Vincent, B., Advances in colloid and Interface Sci., 106, 1-22, (2003), „Flocculation in mixtures of cationic polyelectrolytes and anionic surfactants“

[83]Dubin, P. L., Rigsbee, D. R., Gan, L. M., Fallon, M. A., Macromolecules, 1998, 21, 2555-2559, “Equilibrium Binding of Mixed Micelles to Oppositely Charged Polyelectrolytes”.

[84]Thalberg, K., Lindman, B., Karlstrom, G., J. Phys. Chem., 1991, 95, 6004-6011, “Phase Behavior of a System of Cationic Surfactant and Anionic Polyelectrolyte : the effect of salt”.

[85]Satake I., Takahashi, T., Hayakawa, K., Maeda, T., Aoyagi, M., Bull Chem. Soc. Jpn., 1990, 63, 926-928, “Effect of Charge Density on the Cooperative Binding Isotherm of Surfactant Ion to Polyelectrolyte”

[86]Li, Y., Xia, J., Dubin, P. L., Macromolecules, 1994, 27, 24, 7049-7055, « Complex formation between Polyelectrolyte and Oppositely Charged Mixed Micelles : Static and Dynamic Light Scattering. Study of the Effect of Polyelectrolyte Molecular Weight and Concentration”.

[87]Ilekti, P., Picullel, L., Tournilhac, F., Cabane, B., J. Phys. Chem. B, 102, 344-351, (1998), „How to concentrate an aqueous polyelectrolyte/surfactant mixture by adding water?“

[88]Goddard, E. D., Leung, P. S., Padmanabhan, K. P. A., J. Soc. Chem, 42, 19-34, (1991), “Novel gelling structures based on polymer/surfactant systems”

[89] Leung, P. S., Goddard, E. D., Langmuir, 7, 608-609, (1991), “Gels from dilute polymer/surfactant solutions”

[90]Thalberg, K., Lindman, B., Langmuir, 7, 277-283, (1991), “Gel formation in aqueous systems of a polyanion and an oppositely charged surfactant”

[91]Chronakis, I. S., Alexandridis, P., Macromolecules, 34, 5005-5018, (2001), “rheological properties of oppositely charged polyelectrolyte-surfactant mixtures:effect of polymer molecular weight and surfactant architecture”.

[92]Antonietti, M. Macromolecules, 1994, 27, 6007-6011, « Polyelectrolyte-Surfactant Complexes : A New Type of Solid, Mesomorphous Material”.

[93]Gao Z., J. Coll. Surf. Sci., 1988, 126, 371-375, „An NMR Study of the Binding between Polyelectrolytes and Surfactants in Aqueous Solution“.

[94]Goddard, E., Hannan, R. B. , J. Coll. Int. Sci., 55, 73-79, (1976), “Cationic polymer-anionic surfactant interactions”

[95]Asnacios, A., Kitzling, R., Langevin, D., Coll. Surf. A, 2000, 167, 189-197, “Mixed Monolayers of Polyelectrolytes and Surfactants at the air-water interface”

[96]Asnacios, A., Langevin, D., Argillier, J. F., Eur. Phys. J. B, 1998, 5, 905-911, « Mixed Monolayers of Cationic Surfactants and Anionic Polymers at the Air-Water Interface : Surface Tension and Ellipsometry Studies”.

[97]Stubenrauch, C., Albouy, P. A., Kitzling, R., Langevin, D., Langmuir, 2000, 16, 3206-3213, "Polymer/Surfactant Complexes at the Water/Air Interface : A Surface Tension and X-ray Reflectivity Study".

[98]Taylor D. J. F., Thomas, R. K., Penfold, J., Langmuir, 2002, 18, 4748-4757, The Adsorption of Oppositely Charged Polyelectrolyte/Surfactant Mixtures : Neutron Reflection from Dodecyl Trimethylammonium Bromide and Sodium Poly(styrene sulfonate) at the Air/Water Interface".

[99]Staples, E., Tucker, I., Penfold J., Thomas, R. K.,Taylor,D. J. F., Langmuir, 2002, 18, 5147-5153, Organization of Polymer-Surfactant Mixtures at the Air-Water Interface : Sodium Dodecyl Sulfate and Poly(dimethyldiallylammonium Chloride)".

[100]Jain, N., Albouy, J.-P., Langevin, D., Langmuir, 19, 8371-8379, (2003), "Study of monolayers of a cationic surfactant and an anionic polyelectrolyte at the air-water interface. Role of the polymer charge density"

[101]Bergeron, V., Langevin, D., Asnacios, A., Langmuir, 12, 1550-1556, (1996), "Thin-film forces in foam films containing anionic polyelectrolyte and charged surfactants".

[102]Klitzing, R. V., Espert, A., Asnacios, A., Hellweg, T., Colin, A., Langevin, D., Colloid and Surf. A, 149, 131-140, (1999), "Forces in foam films containing polyelectrolyte and surfactant"

[103]Langevin, D., Eur. Phy. J. E, 5, 81-85, (2001), "Stratification of foam films made from polyelectrolyte solutions"

[104] Langevin, D., Adv. Colloid Int. Sci, 89-90, 467-484, (2001), "Polyelectrolyte and surfactant mixed solutions. Behavior at surfaces and in thin-films"

[105]Claesson, P. M., Dedinaite, A., Fielden, M., Kjellin, M., Audebert, R., Progr. Colloid Polym. Sci., 1997, 106, 24-33, "Polyelectrolyte-Surfactant Interactions at Interfaces".

[106]Claesson, P. M. J. Phys. Chem., 2000, 104, 11689-11694, "Mixtures of Cationic Polyelectrolyte and Anionic Surfactant Studied with Small-Angle Neutron Scattering".

[107]Dedinaite, A., Claesson, P. M., Bergström, M., Langmuir, 16, 5257-5266, (2000), "Polyelectrolyte-surfactant layers : adsorption of preformed aggregates versus adsorption of surfactant to preadsorbed polyelectrolyte"

[108]Bergeron, V., Claesson, P., M., Adv. Colloid and Int. Sci., 96, 1-20 (2002), "Structural forces reflecting organization from bulk solutions and within surface complexes".

[109]Baigl, D., Seery, T. A. P., Williams, C. E., *Macromolecules*, 2002, 35, 2318-2326, "Preparation and Characterization of Hydrosoluble, Partially Charged Poly(styrenesulfonate)s of various Controlled Charge Fractions and Chain lengths".

[110]Arakawa, R., Watanabe, S., Fukuo, T., *Rapid. Commun. Mass. Spectrom*., 1999, 13, 1059-1062, “Effects of Sample Preparation on matrix-assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-flight Mass Spectra for Sodium Polystyrene Sulfonate”,

[111]Y. Rotenberg, Bruvka, L., Neumann, A. W., J. Colloid Int. Sci., 93 (1983), 169-183, “Determination of Surface Tension and contact Angle from the Shapes of Axisymmetric Fluid Interfaces”.

[112]Bruhat, G., « Cours de Physique générale. Optique », 6ème édition, Masson et Cie, Paris, 1965

[113]Drude, P, “The Theory of Optics”, New York: Dover Publications, Inc, 287-295, (1959).

[114]Meunier, J., J. Phys., 48, 1819-1831, (1987), “Liquid interfaces : role of the fluctuations and analysis of ellipsometry and reflectivity measurements”

[115]Ragil, K., Meunier, J., Roseta, D. et al., Phys. Rev. Lett., 77, 1532-1535 (1996), “Experimental observation of critical wetting”

[116]Meunier, J., « Méthodes optiques d’étude des interfaces », « Colloid and Interfaces », p181-215, Ecole D’été Aussois (France), Les Ed. de Physique, (1983)

[117]Mysel K.J., and Jones, M. N., Discus. Farad. Soc., 42, 42, (1966), « Direct measurement of variation of double-layer repulsion with distance »

[118]Benrraou, M., Zana, R., Varoqui, R., Pefferkorn, E., J. Phys. Chem., 96, 1468, (1992), “Study of the interaction between dodecyltrimethyl ammonium bromide and poly(malei acid co- alkylvinyl ether) in aqueous solution by potentiometry and fluorescence probing”

[119]Anthony, O., PhD Thesis, University Louis Pasteur, Strasbourg, France, 1995.

[120] Monteux, C., Williams, C. E., Meunier, J., Anthony, O., Bergeron, V., *Langmuir,* 2004, 20, 57-63, Adsorption of oppositely charged Polyelectrolyte/Surfactant Complexes at the Air/Water Interface : Formation of Interfacial Microgels”.

[121]Mukerjee, P., Mysels, K. J., “Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems”, National Bureau of Standards : Washington, DC, 1971.

122Bergeron, V., Langmuir, 13, 3474-3482, (1997), “Disjoining pressure and film stability of alkyltrimethyl ammonium bromide foam films”

[123] C. Monteux, C. E. Williams, V. Bergeron, accepted for publication in *Langmuir,* « Interfacial microgels formed by oppositely charged polyelectrolyte-surfactants. Part II : influence of surfactant chain length and surfactant-polyelectrolyte ratio

[124] C. Monteux, M-F. Llauro, D. Baigl, C. E. Williams, O. Anthony, and V. Bergeron, accepted for publication in Langmuir, « Interfacial microgels formed by oppositely charged polyelectrolyte-surfactants. Part I : influence of polyelectrolyte molecular weight »

[125]Jalbert, C., Koberstein, J. T., Yilgor, I., Gallager, P., Krukonis, V., *Macromolecules*, 1993, 26, 3069-3074, “Molecular Weight Dependance and end-group effects on the Surface Tension of Poly(dimethylsiloxane)”.

[126]Manghi, M., Aubouy, M., *Macromolecules*, 2000, 33, 5721-5729, "Tensioactive properties of Semi-dilute Polymer Solutions".

[127]Gu, B., Rosen, M. J., *J. Colloid. Interface. Sci*., 1989, 129 (2), 537-553, "Surface Concentrations and Molecule Interactions in Cationic-Anionic Mixed Monolayers at Various Surfaces".

[128] Xiao, J., Bao, Y, *Chinese J. Chem*., 2001, 19, 73-75, "An Unusual Variation of Surface Tension with Concentration of Mixed Cationic-anionic Surfactants".

[129]Raghavan, S.R., Fritz, G., Kaler, E.W., "Wormlike micelles formed by synergistic self-assembly in mixtures of anionic and cationic surfactants"

[130]Millet F., Perrin P., Merlange M., Benattar, J-J., *Langmuir*, 18 (23), 8824-8828, (2002), « Logarithmic adsorption of charged polymeric surfactants at the air-water interface ».

[131]Wang, K. T., Iliopoulos, I., Audebert, R., *Polym. Bull*., 20 (6), 577-582 (1988), "Viscometric behavior of hydrophobically modified poly(sodium acrylate)".

[132]Petit, F., Illiopoulos, I., Audebert, R., Szonyi, S., *Langmuir*, 13, 4229-4233, (1997), "Associating Polyelectrolytes with Perfluoroalkyl Side Chains: Aggregation in Aqueous Solution, Association with Surfactants, and Comparison with Hydrogenated Analogues".

[133]Petit, F., Illiopoulos, I., Audebert, R., *J. Chem. Phys*, 93, 887-898, (1996), "Hydrophobically modified Polyelectrolytes with Perfluoroalkyl or hydrogenated Side Alkyl Chains: Comparison of the associating behaviour".

[134]Petit-Agnely, F., Illiopoulos, I., Zana, R., *Langmuir*, 16, 9921-9927, (2000), "Hydrophobically modified Sodium polyacrylates in Aqueous Solution: Association Mechanism and characterization of the Aggregates by Fluorescence probing".

[135]Balazs, A. C., Siemasko, C. P., *J. Chem. Phys*., 95 (5), 3798-3803, (1991), "Contrasting the surface adsorption of comb and linear polymers".

[136]Van der Linden, C. C., Leermakers, F. A M., Fleer, G. J, *Macromolecules*, 29, 1000-1005, (1996), "Adsorption of Comb Polymers".

[137]Kim, K. H., *Polymer*, 42, 3205-3211, (2001), "Effect of Chain Architecture of Graft Copolymer on the Structure of Adsorbed Layer: a Monte Carlo Simulation Approach".

[138]Jorgensen, H. E., Strauss, U. P., *J. Phys. Chem*., 65 (10), 1879, (1961), "Exploratory Studies on the Surface Activity of Polysoaps".

[139]Gobel, J. G., Besseling, N. A. M., Cohen-Stuart, M. A, Poncet, C., *J. Coll. Int. Sci*., 209, 129-135, (1999), "Adsorption of Hydrophobically Modified Polyacrylic Acid on a Hydrophobic Surface: Hysteresis Caused by an Electrostatic Barrier".

[140]Poncet, C., Tiberg, F., Audebert, R., *Langmuir*, 14, 1697-1704, (1998), "Ellipsometric Study of the Adsorption of Hydrophobically Modified Polyacrylates at Hydrophobic Surfaces".

[141]Millet F., Benattar J-J., Perrin P., *Macromolecules*, 34 (20), 7076-7083, (2001), « Structures of free-standing vertical thin films of hydrophobically modified poly(sodium acrylate)s »

[142]Millet F., Benattar J-J., Perrin P., *Phys rev. E*, 60 (2), 2045-2050 Part B (1999), « Vertical free-standing films of amphiphilic associating polyelectrolytes ».

[143]Millet F., Nedyalkov M., Renard B., Renard, B., Perrin, P., Lafuma, F., Benattar, J-J., *Langmuir*, 15 (6): 2112-2119, (1999), « Adsorption of hydrophobically modified poly(acrylic acid) sodium salt at the air/water interface by combined surface tension and X-ray reflectivity measurements ».

[144]Barraza, R. G., Olea, A. F., Martinez, F., Ruiz-tagle, I., *J. Coll. Int. Sci*., 261, 559-564, (2003), "Adsorption of hydrophobically Modified Polyelectrolytes at the n-octane/water Interface".

[145]Barazza, R. G., Rios, H. E., *J. Coll. Int. Sci*., 209, 261-263, (1999), "Surface properties of Aqueous Solutions of Poly(Maleic Acid-Co-Vinyl-n-Alkyl) Potassium Salts".

[146]Wasan, D.T., Nikolov, A. D., Lobo, L.A., Koczo, K., Edwards, D. A., Progress in Surface Science, 39, 119-154, (1992), "Foams, thin films and surface rheological properties".

[147]Edwards, D.A., Wasan, D.T., Brenner, H., "interfacial transport processes and technology" butterworth-heinemann, boston, MA, 1991,

[148]Prins, A., Colloids Surf. A, 149, 467-473, (1999), "Surface Stagnant behaviour and its effect on foam and film stability".

[149]Martin, A. H. Grolle, K., Cohen-Stuart, M.A., Van Vliet, T., J. Coll. Interface Sci., 254, 175-183, (2002), "Network Forming Properties of Various Proteins Adsorbed at the Air-Water Interface in Relation to Foam Stability".

[150]Prud'homme, R. K., Khan, S. A., "Foams, theory, measurements and applications", Surfactant science series volule 57, Marcel Dekker, Inc (1996)

[151]Fruhner, H. Wantke, K.D., Lukenheimer, K., Colloid Surf. A, 162, 193-202 (1999), "Relationship between surface dilational properties and foam stability"

[152]Cohen-Addad, S., Di Meglio, J. M., Langmuir, 10, 773-778, (1994), "Stabilization of aqueous foam by hydrosoluble Polymers. Role of Polymer-surfactant interactions".

[153]Sonin, A.A., Bonfillon, A., Langevin, D., PRL, 71-14, 2342-2345, (1993) "Role of surface elasticity in the drainage of foam films".

[154]Durand, M., Langevin, D., Eur. Phys. J. E., 7, 35-44, (2002), « Physicochemical approach to the theory of foam drainage »

[155]Leonard, R.A. and Lemlich, R., AIEChEJ, 11, 18 (1965), «A study of interstitial liquid flow in foam. 1. Theoretical model and application to foam fractionation »

[156]Koehler, S., Himgenfeldt, Weeks, E. R., Stone, H. A., Phys. Rev. Lett. E, 66, 040601 1-4, (2002), "Drainage of single Plateau borders: Direct observation of rigid and mobile interfaces".

[157]Weaire, D. et al., Adv. Chem. Phys. », 102, 315-374 (1997), « A review of foam drainage »
[158]Gandolfo, F. G and Rosano, H. L., J. Colloid Interface Sci., 194, 31-36, (1997), "Interbubble Gas Diffusion and the Stability of Foams".
[159]Stone, H., Koehler, S. A., Hilgenfeldt, S., Durand, M., J. Phys: Condens. Matter, 15, S283-S290, (2003), "Perspectives on foam drainage and the influence of interfacial rheology"
[160]Hemar, Y., Hocquart, R., Lequeux, F., J. Phys. II France, 5, 37-52,(1995), "linear shear rheology of incompressible foams"
[161]Buzza, D.M.A., Lu, C.-Y.D., Cates, M.E., J. Phys. II France, 5, 1567-1576,(1995)
[162]Dickinson, E., Colloids Surf. B, 15, 161-176, (1999), "Adsorbed protein layers at fluid interfaces: interactions, structure and surface rheology".
[163]Buckingham, J. H., Lucassen, J., Hollway, F., *J. Colloid Interface Sci*., 1978, 67 (3), 423-431, "Surface Properties of Mixed Solutions of Poly-Lysine and Sodium Dodecyl Sulfate. 1. Equilibrium Surface Properties."
[164]Lucassen, J., Hollway, F., Buckingham, J. H., *J. Colloid Interface Sci*., 1978, 67 (3), 432-440, "Surface Properties of Mixed Solutions of Poly-Lysine and Sodium Dodecyl Sulfate. 2. Dynamic Surface Properties."
[166]Van den Tempel, M., Lucassen, J., Lucassen-Reynders, E.H., The J. Phys. Chem., 69, 1798 (1964), "Application of surface thermodynamics to Gibbs Elasticity"
[167]Benjamins, J., Lucassen-Reynders, "Surface dilational rheology of proteins adsorbed at air-water and oil-water interfaces", Proteins at liquid interfaces, Elsevier Science B.V., Ed. Mobius and Miller, (1998)
[168]Freer, E. M., Yim, K. S., Fuller, G. G., Radke, C. J., accepted for publication in Phys. Chem. B, "Interfacial rheology of globular and flexible proteins at hexadecane/water interface : comparison of shear and dilatation deformation".
[169]Graham, D.E., Phillips, M.C., J. Colloid Int. Sci., 76, 1, 227-250 (1980), "Proteins at liquid interfaces. IV. Dilatational properties, V. Shear properties"
[170]Petkov, J. T., Gurkov, T. D., Campbell, J. T., Borwankar, T. D., Langmuir, 16, 3703-3711, (2000), "Dilatational and shear elasticity of gel-like protein layers on air-water interface"
[171] Murray, B. S., Ventura, A., Lallemant, C., Colloids Surf. A, 143, 211-219, (1998), Dilatational rheology of protein + non ionic surfactant films at air-water and oil-water interfaces".
[172]Velev OD, Campbell BE, Borwankar RP, langmuir, 1998, 14 (15): 4122-4130, « Effect of calcium ions and environmental conditions on the properties of beta-casein stabilized films and emulsions ».

[173]Pezennec, S. Gauthier, F., Alonso, C., Graner, F., Croguennec, T., Brule, G., Renault, A., Food Hydrocolloids, 14, 463-472, (2000), "The protein net electric charge determines the surface rheological properties of ovalbumin at the air-water interface".

[174]Pereira, L. G. Théodoly, O., Blanch, H. W., Radke, C. J., Langmuir, 19, 2349-2356, (2003), "Dilational rheology of BSA conformers at the air-water interface"

[175]Bhattacharyya, A. Monroy, F., Langevin, D., Argillier, J.-F., Langmuir, 16, 8727-8732, (2000), "Surface Rheology and Foam Stability of Mixed Surfactant-Polyelectrolyte Solutions".

[176]Ritacco, H., Kurlat, D. Langevin, D., J. Phys. Chem. B, 107, 9146-9158, (2003), "Properties of Aqueous Solutions of Polyelectrolyte and Surfactants of Opposite Charge : Surface tension, Surface Rheology and Electrical Birefringence Studies".

[177]Brooks, C., Fuller, G. G., Frank, C. W., Robertson, C. R., Langmuir, 15, 2450-2459, (1999), « An interfacial stress rheometer to study rheological transitions in monolayers at the air-water interface »,

[178]Brooks, C., "An interfacial Stress Rheometer to study the shear viscosity of langmuir monolayers", PhD thesis, Stanford University, (1999).

[179]Matijevic, E., "Surface and Colloid Science, volume", Wiley-Interscience, (1972).

[180]Plateau, J., Phil. Mag. Ser., 4, 38, p445-455, (1869), "Experimental and theoretical research into the figures of equilibrium of a liquid mass without weight" - Eight series, p 445

[181]Gibbs, J. W., Trans. Conn. Acad., 3, 44, 343-522 (1878), "On the equilibrium of heterogeneous substances" - "Liquid films" p 468

[182]Marangoni, C.G.M, "Ann. Phys. (Poggendorf), 142, 337, (1871)

[183]Lucassen, J., Surfactant Science Series, vol. 11, 1981, Marcel Dekker, « Anionic Surfactants ».

[184]Lucassen, J. Van Den Tempel, M., Chem. Eng. Sci., 27, 1283-1291, (1972), « Dynamic measurements of dilational properties of a liquid interface »

[185]Lucassen J., "Adsorption kinetics in micellar systems"

[186] Noskov, B.A., Colloid Polym. Sci., 273, 263-270, (1995), « Dynamic surface elasticity of polymer solutions ».

[187]Noskov, B., A., Akentiev, A. V., Bilibin, A. Y., Zorin, I. M., Miller, R., Adv. Coll. Int. Sci., 104, 245-271, (2003), « Dilational surface viscoelasticity of polymer solutions »

[188]Ferry, J. D., « Viscoelastic properties of polymers », John Wiley and sons, thirsd edition, 1980

[189]Macosko, C.W., Rheology principles, measurements and applications", wiley-vch, (1993)

[190]Malzert, A., Boury, F., Saulnier, P., Benoit, J. P., Proust, J. E., Langmuir, 18, 10248-10254, (2002), "Rheological study of Lysozyme and PEG2000 at the air-water and dichloromethane-methane interfaces under Ramp type or sinusoidal perturbations"

[191]Monroy, F., Rivillon, S., Ortega, F., Rubio, R. G., J. Chem. Phys., 115, 1, 530-539, (2001), "Dilational rheology of Langmuir Polymer Monolayers: Poor-solvent Conditions".

[192]Kovalchuk, J. Krägel, E.V. Aksenenko, G. Loglio and L. Liggieri "Oscillating bubble and drop techniques", in "Novel Methods to Study Interfacial Layers", Studies in Interface Science, D. Möbius and R. Miller (Eds.), Vol. 11, Elsevier, Amsterdam, 2001, pages 485-517.

[193]Loglio, G., Pandolfini, P., Miller, R., Makivski, A. V., Ravera, F., Ferrari, M., Liggieri, L., "Drop and Bubble shape analysis as a tool for dilatational rheological studies of interracial layers" in "Novel methods to study interfacial layers", Studies in interface sciences, Vol 11, D. Möbius and R. Miller (Eds), Elsevier, Amsterdam, 2001, pages 439-484.

[194]Stenvot, C., Langevin, D., Langmuir, 4, 1179-1183, (1988), « Study of viscoelasticity of soluble monolayers using analysis of propagation of excited capillary waves »

[195]Hard, S., Neuman, R.D, J. Colloid Int. Sci., 120 (1), 15-29, (1987), « Viscoelasticity of monomolecular films : a laser light-scattering study ».

[196]Monroy, F., Giermanska Kahn, J., Langevin, D., Coll. Surf. A., 1998, 143, 251-260, "Dilatational viscoelasticity of surfactant monolayers"

[197]Sachetti, M., Yu, H., Zografi, G., J. Chem. Phys., 99 (1), 563-566, (1993), « hydrodynamic coupling of monolayers with subphase ».

[198]Sato, N. Ito, S., Yamamoto, M., Macromolecules, 31, 2673-2675, (1998), « Molecular weight depedance of shear viscosity of a polymer monolayer :evidence for the lack of chain entenglement in the two-dimensional plane »

[199]Miller, R., Wustneck, R., Kragel, J., Kretzschmar, G., Colloids and Surfaces A, 111, 75-118 (1996), "Dilational and shear rheology of adsorption layers at liquid interfaces".

[200]Mannheimer, R.J., Schechter, R.S, J. Colloid Int. Sci., 32 (2), 195-211, (1970), « An improved apparatus and analysis for surface rheological measurements ».

[201]Goodrich, F.C., Allen, L.H., Poskanzer, A., J. Colloid Int. Sci., 52 (2), 201-212, (1975), « A new surface viscometer of high sensitivity 1. theory »

[202]Poskanzer, A., Goodrich, F.C., J. Colloid Int. Sci., 52 (2), 213-221, (1975), « A new surface viscometer of high sensitivity 2. experiments with stearic acid monolayers »

[203]Zakri, C., Renault, A., Berge, B., Physica B, 248, 208-210 (1998), « comparison between macroscopic and microscopic measurements of the shear elastic constant of alcohol monolayers at the air-water interface »

[204]Petkov J., T., Danov, K. D., Denkov, N. D., Langmuir, 12, 2650-2653, (1996), « Precise method for measuring the shear surface viscosity of surfactant monolayers »

[205]Regismond, S.T.A. Gracie, K. D., Winnik, F. M., Goddard, E. D., Langmuir, 13, 5558-5562, (1997), "Polymer-surfactant complexes at the air-water interface detected by a simple measure of surface viscoelasticity"

[206]Regismond, S.T.A., Winnik, F. M., Goddard, E. D., Colloid Surf A, 119, 221-228, (1996), "Surface viscoelasticity in mixed polycation anionic surfactant systems studied by a simple test".

[207]Barentin, C., J.Ybert, C., Di Meglio, J. M., Joanny, J.-F., Fluid Mech., 397, 331-349, (1999), "Surface shear viscosity of Gibbs and Langmuir monolayers"

[208]Barentin, Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur, « Monocouches de polymères à l'interface eau-air » (1999).

[209]Shahin, G.T., "The stress deformation Interfaciale Rheometer", pHD thesis, University of Pennsylvania, (1986)

[210]Bantchev, G. B., Schwartz, D. K., Langmuir, 19, 2673-2682, (2003), "Surface Shear Rheology of b-casein Layers at the Air-Solution Interface: Formation of a Two-Dimensional Physical Gel".

[210]Winter, H., H., Chambon, F., J. Rheol., 30 (2), 367-382, (1986), "Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point".

[211]Brooks, C.F. et al., Langmuir, 18 (6), 2166-2173 (2002), « Surface shear rheology of a UV-polymerized lipopolymer layer »

[212]Naumann, C. A., Brooks, C. F., Fuller, G. G., Lehmann, J., Ruhe, J., Knoll, W., Kuhn, P., Nuyken, O., Frank, C. W., Langmuir, 17, 2801-2806, (2001), "Two-dimensionzal Physical Networks of lipopolymers at the air-water interface:correlation of molecular behavior and surface rheological behavior".

[213]Naumann, C. A, Brooks, C. F., Wiyatno, W., Knoll, W., Fuller, G. G., Frank C. W., Macromolecules, 34, 3024-3032, (2001), "Rheological properties of lipopolymers-phospholipid mixtures at the air-water interface: a novel form of two-dimensional physical gelation

[214]Struik, L.C.E., Rheologica acta, 21 (8), 962-967 (1980), « The mechanical enhancement of physical aging »

[215]Freer, E.M., Radke, C.J., J. Adhesion, 80(6), 481-496, (2004), « Relaxation of asphaltenes at the toluene/water interface: Diffusion exchange and surface rearrangement »

[216]Guerrini, M.M., Lochhead, R., Daly, W. H., Colloid Surf. A, 147, 67-78, (1999), "Interactions of aminoalkylcarbamoyl cellulose derivatives and sodium dodecyl sulfate. 2. Foam stabilization".

[217]Ross, S. and Nishioka, G., Colloid Polym. Sci., 255, 560-565, (1977), "the relation of foam behaviour to phase separations in polymer solutions"

[218]Ross, S. and Nishioka, G., J. Phys. Chem., 79, (15), 1561-1565, (1975), "Foaminess of binary and ternary solutions"

[219]Garrett, PR, Davies, J., Rendall, H.M., Colloid and Surf. A, 85 (2-3), 159-197, (1994), ”An experimental study of the antifoam behavior of mixtures of a hydrocarbon oil and hydrophobic particles”.

[220]Bikerman, J. J., “Foams”, Applied Physics and engineering, an international series, Pringer-Verlag, (1973)

[221]Alonso, C., Communication privée

[222]Barentin, C., Ybert, C., di Meglio, J.-M., Joanny, J.-F., J. Fluid Mech., 397, 331-349, (1999), « Surface shear viscosity of Gibbs and langmuir monolayers »

[223]Stone, H., and Ajdari, A., J. Fluid Mech., 369, 151-173, (1998), « Hydrodynamics of particles ambedded in a flat surfactant layer overlying a subphase of finite depth »

[224]Fischer, T. M., J. Fluid Mech., 498, 123-137, (2004), « the drag on needles moving in a Langmuir monolayer »

[225]Happel J. and Brenner, H, « Low Reynolds Number Hydrodynamics », Martinius Nijhoff, p. 341-343 (1983).

[226]Guyon, E., Hulin, J.P., Petit, L., « Hydrodynamique Physique », (Chapitres 2 et 9), Nouvelle version revue et corrigée, EDP Sciences, Savoir Actuels, CNRS Edition (2001)

[227]Alonso, C. and Zasadzinski, J. A., Physical Review E, 69, 021602, (2004), « Linear dependance of surface drag on surface viscosity »

[228]Ding J., Warriner, H. E., Zasadzinski, J. A., Langmuir, 18, 2800-2806, 2002, “Magnetic Needle Viscometer for Langmuir Monolayers”.

[229]Handbook of chemistry,

[230]Poskanzer, A.M., Goodrich, F.C., J. Phys. Chem., 79 (20), 2122-2126, (1975), « Surface viscosity of sodium dodecyl sulfate solutions with and without added dodecanol ».

[231]Shah, D.O, Djabarrah, N. F., Wasan, D.T., Colloid Polym. Sci., 256, 1002-1008 (1978), « A correlation of foam stability with surface shear viscosity and area per molecules in mixed surfactant systems »

[232]Besson, S., rapport de stage de DEA Matière condensée et organisation (Paris VI), « Etude de l’adhesion entre une bulle et un film de savon » (2004).