



**HAL**  
open science

# Rôle des interfaces et du confinement dans les films liquides minces

Jérôme Delacotte

► **To cite this version:**

Jérôme Delacotte. Rôle des interfaces et du confinement dans les films liquides minces. Matière Molle [cond-mat.soft]. Université Paris 7, 2009. Français. NNT : . tel-02374614

**HAL Id: tel-02374614**

**<https://theses.hal.science/tel-02374614>**

Submitted on 21 Nov 2019

**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.

UNIVERSITÉ PARIS.  
DIDEROT (PARIS 7)



LABORATOIRE DE  
PHYSIQUE DES SOLIDES



ÉCOLE DOCTORALE :  
CONSTITUANTS ÉLÉMENTAIRES – SYSTÈMES COMPLEXES

DOCTORAT  
SPÉCIALITÉ : PHYSIQUE

présenté par

Jérôme DELACOTTE

# Rôle des interfaces et du confinement dans les films liquides minces

Sous la direction de Dominique LANGEVIN

Soutenu le 23/10/2009 devant le jury composé de :

Mme	Annie Colin	Rapporteur
M.	Jean-Marc Di Meglio	Président du jury
Mme	Dominique Langevin	Directeur de thèse
M.	Frédéric Pincet	Examinateur
M.	David Quéré	Rapporteur
Mlle	Emmanuelle Rio	Examinateur



# Résumé

La compréhension de la stabilisation des mousses impose de prendre en compte les effets liés au confinement des fluides complexes, ainsi que le rôle des propriétés des interfaces. Ces problèmes se retrouvent également dans des domaines qui se développent beaucoup actuellement comme la microfluidique et la nanofluidique.

Le confinement et l'influence des tensioactifs sur l'amincissement de films ultra-minces ( $< 100$  nm) ont été étudiés sur des systèmes mixtes de tensioactifs et de polyélectrolytes. L'étude expérimentale de ces films ultra-minces à l'aide d'une balance à films, utilisée comme un rhéomètre et couplée à un modèle hydrodynamique a permis d'accéder à la dissipation dans les films à travers une viscosité effective. Celle-ci est plus élevée dans les films plus minces. De plus elle est aussi affectée par la nature des interfaces qui confinent le polyélectrolyte.

La formation de films plus épais ( $\sim 10$   $\mu$ m) entraînés sur une plaque solide permet d'isoler le rôle de l'interface. L'utilisation de tensioactifs de solubilités différentes a permis de mettre en évidence quantitativement une nouvelle transition dynamique d'épaississement et de retrouver une transition déjà observée dans une autre géométrie (fibre). Par ailleurs, dans le cadre d'une collaboration, un modèle a été développé pour prendre en compte l'effet de la viscosité de surface dans l'épaississement. Nous avons pu caractériser le régime de concentration dans lequel la rhéologie interfaciale est régie par la viscosité seule. Ce modèle pourrait constituer la première étape vers un modèle prenant en compte la visco-élasticité de surface.



# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres des groupes dits de l'axe 3 (matière molle) du laboratoire de Physique des Solides d'Orsay (LPS) pour m'avoir accueilli chaleureusement et permis de mener à bien cette thèse. Ils me pardonneront de les regrouper froidement dans cet "axe". La diversité des sujets de recherche de ces groupes ainsi que leur savoir faire en matière molle m'ont beaucoup apporté et ont fait de mon séjour doctoral au LPS un enchantement scientifique.

J'ai rencontré pour la première fois Dominique Langevin en lui rendant visite au LPS. Dominique m'a présenté avec enthousiasme et simplicité les différentes techniques mises en œuvre dans l'équipe pour étudier les interfaces liquides. Je lui suis très reconnaissant de m'avoir fait confiance en me proposant un beau sujet de thèse ardu mais très enrichissant. J'ai pu bénéficier de sa bienveillante expérience ainsi que de sa vision de la physique : optimiste, fondamentale et toujours empreinte d'amusement. En résumé : un grand merci !

Un second grand merci à Emmanuelle Rio et Frédéric Restagno avec qui j'ai pu partager ces trois années de recherche au quotidien ; ils se sont toujours montrés attentifs et disponibles depuis la mise en place des dispositifs expérimentaux jusqu'à la rédaction. Nos questionnements et discussions ont toujours été riches et fructueux et m'ont permis à maintes reprises de clarifier les choses. Merci Manue, en particulier pour avoir "transpirer" avec moi sur la balance à films. Pour l'anecdote, je dédicace à Manue, le genre du titre d'examinateur, et à Fred les erreurs typographiques qui doivent inmanquablement subsister dans ce manuscrit.

Je souhaiterais remercier les membres de l'équipe de soutien aux expériences du LPS ainsi que les personnels techniques sans qui la mise en place des dispositifs expérimentaux et la bonne marche des expériences ne serait pas possible. Merci à Vincent Klein pour son initiation précieuse à LabVIEW et à la pratique du micro-processeur. Je dois lui associer Pawel Pieranski, pour ses astuces et conseils expérimentaux distillés dans des discussions astronomiquement délicieuses. Merci à Amélie Lecchi pour son assistance et ses conseils judicieux quant aux protocoles de chimie.

Je suis reconnaissant aux membres de mon Jury de thèse : à Annie Colin et David Quéré qui ont accepté la tâche de rapporteur, je les remercie vivement, ainsi que Jean-Marc Di Meglio et Frédéric Pincet, respectivement président du jury et examinateur. J'ai apprécié l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et la qualité des discussions qu'il a suscité. J'ai été particulièrement heureux que Jean-Marc Di Meglio, que j'avais rencontré comme professeur durant mon Master, puis comme directeur de Laboratoire durant un stage, préside ce jury.

Je n'oublie pas et je remercie aussi mes collègues et camarades de thèse et post-doc avec qui j'ai partagé tant de bons moments... scientifiques et aussi de bonnes bières :

Wiebke, Loïc, Anton, Antonio, Daniela, Félix, Duyang, Awatef, Anniina, Johnny, Darmesh, Laurie. . . Et Gabriel, avec qui j'ai eu le plaisir de partager un bureau pendant ces trois années. Gabriel, que je dois remercier pour son incroyable gentillesse, son initiation à la purification de l'ADN. . . et pour avoir contribué à faire de notre bureau une réserve du logiciel libre (quand il oubliait son MAC chez lui). Merci aussi à François Boulogne et à Loraine Montel, stagiaires que j'ai eu le plaisir de co-encadrer. Je leur souhaite à tous bon vent pour la suite de leurs travaux quels qu'ils soient.

Je pense également en terminant ces lignes à ceux qui ont mesuré qu'une thèse peut rajouter aux distances physiques. Je remercie mes parents, Daniel et Claire-Marie pour leur soutien toujours inconditionnel et pour m'avoir incité à poursuivre des études supérieures. Merci à Émilie, Yoann, Julie, Paul, Miguel et Thérèse pour s'être accommodés avec compréhension de mon manque de disponibilité. Et enfin, un immense merci à Clarisse pour m'avoir toujours supporté.

Palaiseau le 28 novembre 2009

Jérôme Delacotte

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>11</b>
<b>1 Généralités</b>	<b>13</b>
1.1 Interface liquide . . . . .	14
1.1.1 Grandeurs de surface . . . . .	14
1.1.2 Tension de surface . . . . .	15
1.1.3 Tensioactifs . . . . .	16
1.1.4 Rhéologie de surface . . . . .	19
1.1.5 Propriétés des films isolés . . . . .	22
1.1.6 Drainage de films . . . . .	24
1.2 Entraînement de films . . . . .	26
1.2.1 Modèle de Landau, Levich, et Derjaguin (LLD) . . . . .	27
1.2.2 Modèle de Frankel . . . . .	29
1.2.3 Ménisque dynamique . . . . .	30
1.2.4 Rôle des interfaces . . . . .	30
1.3 Polymères . . . . .	32
1.3.1 Polymères neutres . . . . .	32
1.3.2 Polyélectrolytes . . . . .	35
1.4 Stratifications de films . . . . .	39
<b>2 Matériels et méthodes</b>	<b>43</b>
2.1 Balance à films . . . . .	43
2.1.1 Interfaçage . . . . .	44
2.1.2 Contrôle de la pression . . . . .	45
2.1.3 Mesure d'épaisseur . . . . .	45
2.1.4 Imagerie . . . . .	47
2.1.5 Cellule et support du film – plat poreux . . . . .	48
2.1.6 Mesure de la pression de disjonction . . . . .	49
2.2 Dispositif d'entraînement de films . . . . .	50
2.2.1 Lumière monochromatique . . . . .	50
2.2.2 Lumière polychromatique . . . . .	52
2.3 Systèmes . . . . .	54
2.3.1 Tensioactifs . . . . .	54
2.3.2 Polyélectrolytes . . . . .	54
2.4 Méthodes de caractérisation . . . . .	56
2.4.1 Viscosimétrie . . . . .	56
2.4.2 Tensiométrie . . . . .	56

2.4.3	Conductimétrie . . . . .	57
2.4.4	AFM à sonde colloïdale . . . . .	57
2.4.5	Mesure de la masse molaire des polyélectrolytes . . . . .	58
<b>3</b>	<b>Caractérisation des PAMPS</b>	<b>63</b>
3.1	Masses molaires des PAMPS . . . . .	63
3.2	Viscosité des PAMPS . . . . .	65
3.3	Conductivité des PAMPS . . . . .	67
<b>4</b>	<b>Drainage de films ultra-minces</b>	<b>71</b>
4.1	Relation cinétique – dissipation . . . . .	71
4.2	Extraction de forces oscillantes . . . . .	73
4.3	Cinétiques de stratification . . . . .	76
4.3.1	Épaisseur des films . . . . .	77
4.3.2	Cinétique . . . . .	77
4.3.3	Contraintes expérimentales rencontrées . . . . .	79
4.4	Résultats . . . . .	80
4.4.1	Vitesses d'ouverture . . . . .	81
4.4.2	Normalisation de $D$ . . . . .	82
4.4.3	Cinétique et dissipation . . . . .	84
4.4.4	Discussion . . . . .	85
<b>5</b>	<b>Entraînement de films minces</b>	<b>87</b>
5.1	Contexte . . . . .	87
5.1.1	Théorie . . . . .	87
5.1.2	Revue expérimentale . . . . .	89
5.1.3	Plan et objectifs . . . . .	92
5.2	Validation de l'expérience . . . . .	92
5.2.1	Huile silicone . . . . .	92
5.2.2	Nature du substrat . . . . .	93
5.3	Effet de la solubilité des tensioactifs . . . . .	94
5.3.1	Tensioactif non-ionique : $C_{12}E_6$ . . . . .	95
5.3.2	Tensioactif ionique : DTAB . . . . .	99
5.4	Effet de la viscosité de surface . . . . .	104
5.5	Autres solutions . . . . .	105
5.6	Conclusion . . . . .	107
<b>6</b>	<b>Drainage &amp; Rigidité des Polyélectrolytes</b>	<b>109</b>
6.1	Présentation . . . . .	109
6.2	abstract . . . . .	110
6.3	Introduction . . . . .	110
6.4	Materials and Methods . . . . .	112
6.4.1	Chemicals . . . . .	112
6.4.2	Thin Film Pressure Balance (TFPB) . . . . .	115
6.4.3	Force Spectroscopy by Colloidal Probe-Atomic Force Microscopy (CP-AFM) . . . . .	115
6.5	Results . . . . .	116
6.6	Discussion . . . . .	123

---

6.6.1	Disjoining Pressure versus Thickness Curves . . . . .	123
6.6.2	Velocity of Thinning . . . . .	126
6.7	Conclusion . . . . .	130
	<b>Conclusion</b>	<b>135</b>
	<b>Annexe</b>	<b>138</b>



# Introduction

Ce travail de thèse aborde la question du rôle des interfaces liquides et du confinement dans les films minces liquides. Ces films sont rencontrés dans les phases dispersées comme les mousses et les émulsions.

Nous décrivons succinctement la constitution d'une mousse, pour situer le rôle des films. Une mousse est constituée d'une phase gazeuse dispersée dans une phase liquide habituellement aqueuse. Des films minces composent les parois des bulles. Ces films, à leur jonction forment des canaux appelés bords de Plateau.

Une mousse est un exemple d'état méta-stable de la matière. Au cours du vieillissement, le liquide et le gaz vont se séparer et la dispersion disparaître. Il existe essentiellement trois principaux processus de vieillissement : le mûrissement, le drainage et la coalescence. Le mûrissement résulte de la diffusion du gaz des bulles dans lesquelles la pression est plus élevée vers celles où la pression est plus faible (essentiellement des plus petites bulles vers les plus grosses). On parle parfois de mûrissement d'Ostwald. Le drainage désigne l'écoulement du liquide qui a lieu principalement dans les bords de Plateau. La force motrice de l'écoulement est un gradient de pression hydrostatique dû à la gravité ou à la pression capillaire. Enfin, la coalescence résulte de l'éclatement des films qui s'amincissent au cours du vieillissement de la mousse. Il en résulte un accroissement de la taille moyenne des bulles et une diminution de leur nombre.

Les interfaces jouent un rôle prépondérant dans les propriétés des mousses. L'aire des interfaces liquide-gaz est en effet importante comparée aux volumes de matière mis en jeu. Les processus dynamiques qui se déroulent au cours du vieillissement de la mousse font intervenir la rhéologie des interfaces, c'est-à-dire la réponse de ces interfaces aux déformations mécaniques [1]. De plus, au cours du temps et du drainage de la mousse, les films s'amincissent de plus en plus. Les agents stabilisateurs de la mousse sont alors de plus en plus confinés avant la coalescence du film. Finalement, pour comprendre la stabilisation d'une mousse, il est important de comprendre l'importance du confinement des liquides complexes ainsi que le rôle des propriétés des interfaces. Ces problèmes se retrouvent également dans des domaines qui se développent beaucoup actuellement comme la microfluidique et la nanofluidique.

Dans ce travail de thèse, le confinement et l'influence des tensioactifs sur l'amincissement de films ultra-minces ( $<100$  nm) ont été étudiés sur des systèmes mixtes de tensioactifs et de polyélectrolytes. Ces systèmes permettent en effet de varier les propriétés rhéologiques de volume et de surface. Un dispositif appelé balance à film, permettant de contrôler la pression des films, habituellement dédié à la mesure de pressions de disjonctions est ici utilisée comme un rhéomètre. En effet, les films formés avec ces solutions stratifient et la cinétique de stratification couplée à un modèle hydrodynamique peut

---

donner accès à la dissipation dans le film. Cette étude a donné lieu à une collaboration avec l'équipe de Regine von Klitzing<sup>1</sup>, sur la caractérisation des forces structurales impliquées dans la stratification. Elle a permis d'observer l'importance du confinement et des interfaces sur la dissipation dans le film. Par ailleurs, l'importance de la rigidité des polyélectrolytes sur l'amincissement des films ultra-minces a été mise en évidence.

Afin de découpler les influences du confinement de celle des interfaces, nous avons envisagé de former des films plus épais pour nous affranchir du confinement. La formation d'un film suspendu dans l'air nécessite de tirer un cadre hors du bain de la solution de tensioactif, mais cette situation n'a été étudiée que par extrapolation du cas d'un liquide pur sur un substrat. Nous nous sommes donc placés dans cette configuration mieux connue. Il s'agit de la formation de film sur un substrat tiré hors d'un bain de liquide. Le film ne comporte alors qu'une seule interface liquide-air. Le problème de l'entraînement de liquides purs est un problème ancien étudié en particulier par Landau dans les années 1940. La présence de tensioactifs dans le liquide provoque une augmentation de l'épaisseur de liquide entraînée qui a été prédite théoriquement et observée expérimentalement. L'essentiel des données expérimentales disponibles sont données dans la revue [2]. Mais, afin d'obtenir une étude complète et un modèle prédictif, il est nécessaire de collecter de nouvelles données. Il nous a donc semblé intéressant d'étudier des tensioactifs dans cette configuration. D'une part, nous avons choisi de varier leur solubilité. D'autre part, les approches théoriques existantes ne prennent en compte qu'une élasticité de surface et ignorent la viscosité de surface. Dans le cadre d'une collaboration avec des équipes de Rennes et d'Harvard, un modèle a été développé pour tenir compte de l'effet de la viscosité de surface.

Le plan du manuscrit est le suivant : dans le premier chapitre, nous commencerons par rappeler les concepts fondamentaux qui entrent en jeu et sont développés dans ce travail. Le deuxième chapitre décrira les méthodes expérimentales employées. Dans le chapitre suivant, nous avons rassemblé les caractéristiques des polyélectrolytes non commerciaux que nous avons utilisés. Les chapitres 4 et 5 présentent respectivement les études effectuées sur les films ultra-minces avec la balance à film et celles menées sur les films minces entraînés sur substrat. Enfin, nous avons reproduit l'article qui relate l'influence de la rigidité des polyélectrolytes dans l'amincissement des films. Cette reproduction est précédée d'une brève présentation. Nous concluons en dressant un bilan et des perspectives pour l'étude des propriétés interfaciales et des effets de confinement dans les films minces liquides.

---

1. Technische Universität Berlin

# Chapitre 1

## Généralités

### Introduction

Les mousses sont constituées d'une phase gazeuse dispersée, dans une phase continue liquide. Elles sont intrinsèquement instables. Les interstices laissés par les bulles du gaz décrivent un réseau de canaux : les bords de Plateau. Les bulles sont séparées par des films liquides à la surfaces desquels sont adsorbées des molécules tensioactives.

L'aspect de la mousse et la forme des bulles évoluent suite au drainage du liquide dans les bords de Plateau. Si la mousse comporte une fraction de liquide importante elle est très opaque et les bulles sont sphériques. Lorsque la mousses sèche, l'opacité diminue et les bulles ressemblent davantage à des polyèdres. Le drainage du liquide, n'est pas l'unique mode de vieillissement de la mousse. En effet, les transferts de gaz par diffusion des bulles les plus petites vers les plus grosses, provoque le mûrissement de la mousse. D'autre part, la rupture des films représente le troisième mode de vieillissement et entraîne la coalescence des bulles. Ainsi, au cours du vieillissement, la taille des bulles augmente et l'aire totale des films diminue. La surface spécifique, rapport entre l'aire des interfaces liquide-air et le volume de liquide, prend une valeur élevée pour les mousses. Par conséquent, les propriétés interfaciales sont prédominantes quant au comportement des mousses.

Cette thèse est centrée sur l'étude des films minces isolés, c'est-à-dire les constituants élémentaires des mousses. Deux stades de la vie des films seront abordés, en particulier leur formation et leurs propriétés après drainage très avancé. Ce sont là les deux stades où une rupture peut survenir de façon probable. Il faut noter qu'à la différence des films isolés, les films composant les mousses interagissent entre eux. Ainsi, certains paramètres supplémentaires doivent intervenir dans la description des mousses, qui ne peuvent être considérées comme un assemblage de films indépendants.

Dans ce chapitre, nous présentons les notions générales liées à la description des interfaces de solutions de polyélectrolytes et de tensioactifs, ainsi que celles liées au drainage des films.

## 1.1 Interface liquide

Dans cette section, nous définirons l'interface et en présenterons certaines propriétés énergétiques et rhéologiques. Pour finir, nous évoquerons le cas des films qui présentent deux interfaces solution-air.

### 1.1.1 Grandeurs de surface

L'interface entre deux milieux pourrait être assimilée à la surface de séparation au sens géométrique. Mais les propriétés physiques, au premier rang desquelles la densité (cf Fig. 1.1), ne changent pas de façon discrète au passage de l'interface. Pour une interface liquide-vapeur, le changement des propriétés physiques a lieu sur une épaisseur de l'ordre du nanomètre, soit quelques diamètres moléculaires [3]. L'interface, hachurée sur la figure 1.1, est donc une zone d'épaisseur non nulle. Elle a des propriétés physiques qui diffèrent de celles des deux milieux qu'elle sépare.

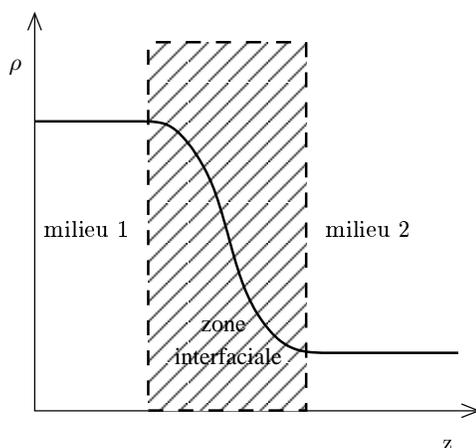


FIGURE 1.1 – Variation de la densité au passage d'un milieu 1 à un milieu 2. La variation a lieu sur une épaisseur finie dans la zone interfaciale. L'axe des distances  $z$  est localement perpendiculaire à l'interface.

Gibbs a proposé un modèle thermodynamique, permettant de définir l'interface [4]. Il s'agit de considérer que le système est formé de trois parties : les deux milieux et l'interface. Toutes les variables thermodynamiques extensives caractérisant le système peuvent alors s'écrire en faisant apparaître un terme lié à l'interface. Ces propriétés sont appelées quantités de surface ou quantités d'excès. Désormais, on emploiera le terme "surface" en tant que synonyme d'interface. Par exemple, la quantité d'une substance  $n^s$ , en moles, à l'interface s'écrit :

$$n^s = n - n^1 - n^2 \quad (1.1)$$

où  $n$  est la quantité totale de la substance considérée,  $n^1$  et  $n^2$  les quantités dans les milieux 1 et 2.

La concentration surfacique ou excès de surface  $\Gamma$  s'écrit alors

$$\Gamma = \frac{n^s}{A} \quad (1.2)$$

avec  $A$  l'aire de la surface. La figure 1.1 met en évidence, en présentant l'exemple de la densité, la variation des grandeurs thermodynamiques avec la position  $z$  attribuée à la surface. Nous verrons plus loin que l'approche de Gibbs permet de fixer la position de l'interface. Il devient alors possible de caractériser la surface par des grandeurs physiques quantifiables et mesurables.

### 1.1.2 Tension de surface

Les phénomènes capillaires ont pour moteur l'énergie de surface des liquides. Parmi de nombreux exemples, on peut citer la montée capillaire des liquides que l'on observe à quelques millimètres de la paroi d'un récipient (ménisque), la forme des gouttes, ou encore la marche des insectes sur l'eau. L'existence d'une énergie de surface, ou tension de surface signifie que la création de surface coûte de l'énergie [5], ce que nous allons maintenant mettre en évidence.

**Définition mécanique de la tension de surface** Par commodité, considérons un cristal, représenté sur la figure 1.2 et constitué de molécules de taille  $a$ . En notant  $U$

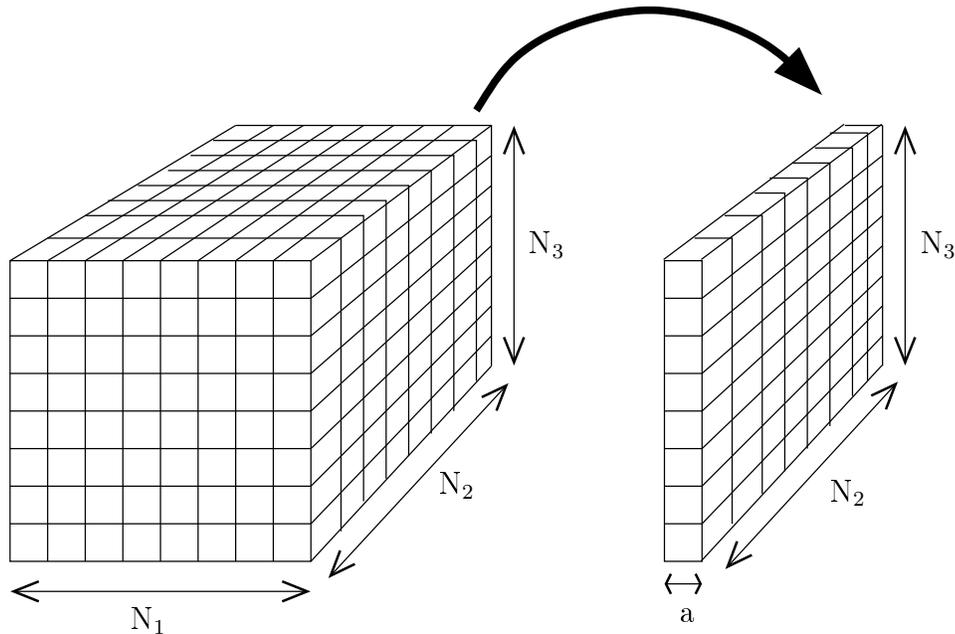


FIGURE 1.2 – Passage d'un volume de  $N_1N_2N_3$  molécules à une tranche de  $N_2N_3$  molécules : calcul de la tension de surface

( $U < 0$ ) l'énergie d'interaction entre atomes, l'énergie d'interaction entre la tranche ( $N_2N_3$  molécules) présentée sur la figure 1.2 et la tranche voisine vaut  $UN_2N_3$ . La contribution de l'ensemble des tranches parallèles est donc  $UN_2N_3(N_1 - 1)$ . En procédant de même dans les deux autres directions, on peut écrire l'énergie totale  $E_t$  du cristal :

$$\begin{aligned} E_t &= U(N_2N_3(N_1 - 1) + N_3N_1(N_2 - 1) + N_1N_2(N_3 - 1)) \\ E_t &= U(3N_1N_2N_3 - N_1N_2 - N_2N_3 - N_3N_1) \end{aligned}$$

En remarquant que le volume  $V$  et la surface  $S$  s'écrivent respectivement  $V = N_1 N_2 N_3 a^3$  et  $S = 2(N_1 N_2 + N_2 N_3 + N_3 N_1)$ , il vient

$$E_t = \frac{3U}{a^3}V - \frac{U}{2a^2}S \quad (1.3)$$

Le premier terme représente l'énergie de cohésion du cristal. Le second est l'énergie superficielle ; il est positif ce qui traduit le coût énergétique de la création de surface.

On note  $\gamma$  l'énergie superficielle  $U/2a^2$  qui a la dimension d'une énergie par unité de surface.

La tension de surface est donc une mesure de l'énergie d'interaction intermoléculaire. Pour les liquides non polaires, comme les alcanes, pour lesquels seuls les forces de Van der Waals interviennent  $\gamma \simeq 20 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ . Dans le cas de l'eau, l'existence de dipôle et de liaisons hydrogène se traduisent par une augmentation de l'énergie d'interaction et donc de la tension de surface qui est supérieure à  $70 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ .

$\gamma$  est également homogène à une force par unité de longueur ce qui justifie le synonyme de tension de surface.

**La tension de surface en tant que force** La tension de surface se manifeste comme une force qui tend à minimiser la surface des liquides. La figure 1.3 montre un cadre à trois côtés fixes et dont le quatrième côté est une tige libre de se déplacer. Si on trempe ce cadre dans de l'eau savonneuse pour former un film, la barre se déplace sous l'effet de la tension du film.

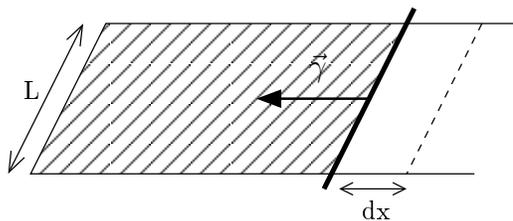


FIGURE 1.3 – Effet de la tension de surface en tant que force : la tension de surface exerce une force sur la barre mobile (en gras) jusqu'à la réduction de l'aire du film à zéro

Le travail élémentaire fourni par la force motrice pour déplacer la tige sur une distance  $dx$  est  $\delta W = Fdx$ . Ce déplacement augmente la surface de  $2Ldx$  (le film possède 2 interfaces solution-air) donc  $\delta W = 2\gamma Ldx$ . On a donc  $F = 2\gamma L$ .

La tension de surface correspond à la force exercée sur la tige par unité de longueur. Cette propriété est à la base des mesures de tension de surface par la méthode de l'étrier ou de la plaque de Wilhelmy. Ce sont les deux méthodes qui ont été employées durant cette thèse pour les mesures de tension de surface.

### 1.1.3 Tensioactifs

Les substances tensioactives modifient l'énergie de surface des liquides dans lesquelles on les dissout. Les molécules tensioactives sont amphiphiles, car constituées de deux par-

ties aux propriétés antagonistes. Comme le montre la figure 1.4, une partie de la molécule est polaire et l'autre apolaire.

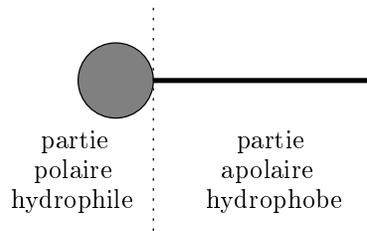


FIGURE 1.4 – Schéma d'une molécule tensioactive.

La partie polaire est constituée d'un groupe ionique (sulfate, ammonium, phosphate. . .) ou de composés oxygénés tels que les poly-oxydes d'éthylène ou des groupes à base de sucres. La partie polaire est appelée tête car sa taille est inférieure à celle de la partie apolaire composée d'une longue chaîne carbonée. On parle alors de queue, pour cette chaîne qui compte au moins dix atomes de carbone. L'interaction des têtes avec l'eau sera favorisée énergétiquement ; comme celle des queues avec des solvants organiques. Ces propriétés sont à la base du comportement des tensioactifs en solution. Ceux-ci vont avoir tendance à s'adsorber spontanément à la surface.

**Concentration micellaire critique (cmc)** La concentration des tensioactifs en solution est toujours le résultat d'un équilibre entre la surface et le volume, entre lesquels les tensioactifs s'échangent. Les molécules tensioactives mises en solution dans l'eau s'adsorbent majoritairement à la surface afin de minimiser les interactions entre les queues hydrophobes et l'eau. La figure 1.5 montre l'évolution de la tension de surface en fonction du logarithme de la concentration en tensioactif. A faible concentration, l'interface n'est pas saturée. Une augmentation de concentration entraîne alors une baisse de la tension de surface due à l'augmentation de la concentration en surface. Si la concentration est suffisante l'interface est saturée. La concentration reste constante en surface tandis qu'elle augmente en volume. Au delà d'une concentration seuil, appelée concentration micellaire critique (cmc), la tension de surface reste constante. En effet, malgré l'ajout de tensioactif, quand la cmc est atteinte, les molécules s'associent en volume de façon à rassembler leurs parties hydrophobes en exposant leurs têtes polaires vers l'extérieur. On dit qu'elles forment des micelles.

Il faut noter que la tension de surface, de l'eau par exemple, peut augmenter par addition d'un électrolyte. Comme le montrent les auteurs dans [6], cette augmentation traduit une déplétion de l'interface due à la répulsion subie par les ions. C'est la constante diélectrique de l'air, plus faible que celle de l'eau qui entraîne ce phénomène anti-tensioactif.

**Thermodynamique de l'adsorption** Dans la section 1.1.1, nous avons évoqué la définition des grandeurs de surface selon Gibbs. La tension de surface peut être reliée au potentiel chimique par l'équation dite de Gibbs. Pour cela, nous allons commencer par fixer la position de l'interface dans la zone interfaciale grâce à un critère proposé par Gibbs[3].

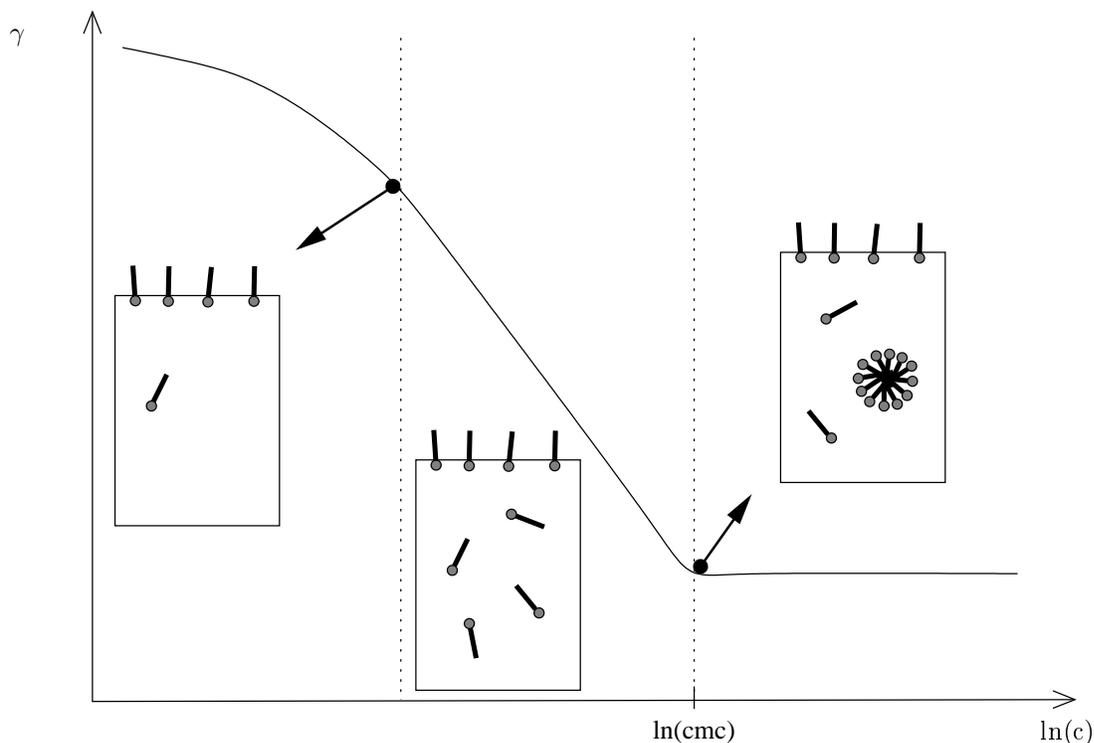


FIGURE 1.5 – Tension de surface en fonction de la concentration en tensioactif.

L'indice  $s$ , se rapporte aux grandeurs de surface, et les indices 1 et 2 aux deux phases séparées par cette surface. On peut écrire la différentielle de l'enthalpie libre  $G$  du système total

$$\text{avec } \begin{cases} G = G^1 + G^2 + G^s \\ V = V^1 + V^2 \\ n_i = n_i^1 + n_i^2 + n_i^s \end{cases} \quad dG = -SdT + VdP + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^s \quad (1.4)$$

$V$  désigne le volume,  $P$  la pression,  $S$  l'entropie,  $T$  la température,  $A$  l'aire de la surface,  $\mu$  le potentiel chimique,  $n$  le nombre de molécules et l'indice  $i$  se rapporte au constituant  $i$ . On en déduit :

$$dG^s = -S^s dT + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^s \quad (1.5)$$

À température et potentiels chimiques constants, l'intégration de cette expression conduit à :

$$G^s = \gamma A + \sum_i \mu_i n_i^s \quad (1.6)$$

En différentiant (1.6) et en soustrayant (1.5), on aboutit à la relation de Gibbs-Duhem,

$$0 = S^s dT + A d\gamma + \sum_i n_i^s d\mu_i \quad (1.7)$$

qui permet d'écrire, à température constante :

$$-d\gamma = \sum_i \frac{n_i^s}{A} d\mu_i = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (1.8)$$

Dans le cas d'un tensioactif en solution dans l'eau on a donc

$$-d\gamma = \Gamma_{\text{eau}}d\mu_{\text{eau}} + \Gamma_{\text{tens}}d\mu_{\text{tens}} \quad (1.9)$$

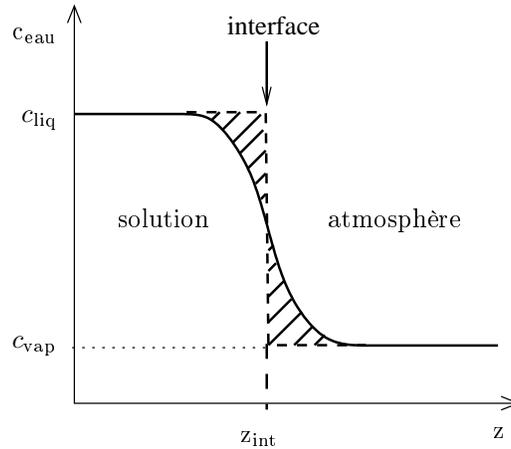


FIGURE 1.6 – Localisation de l'interface selon Gibbs.  $c_{\text{eau}}$  : concentration en eau dans la phase liquide ( $c_{\text{liq}}$ ) et dans la phase vapeur ( $c_{\text{vap}}$ ) et dans la zone interfaciale.

Si on choisit de localiser l'interface à la position  $z_{\text{int}}$  telle que  $\Gamma_{\text{eau}} = 0$  (*cf.* Fig 1.6), avec

$$\Gamma_{\text{eau}} = \int_{-\infty}^{z_{\text{int}}} (c_{\text{eau}}(z) - c_{\text{liq}}) dz + \int_{z_{\text{int}}}^{\infty} (c_{\text{eau}}(z) - c_{\text{vap}}) dz \quad (1.10)$$

alors l'équation 1.9 se réduit à  $-d\gamma = \Gamma_{\text{tens}}d\mu_{\text{tens}}$ . Enfin, en utilisant l'expression du potentiel chimique, pour des solutions diluées,  $\mu_{\text{tens}} = \mu_{\text{tens}}^0 + RT \ln(c_{\text{tens}})$  et en substituant, on obtient l'équation de Gibbs sous la forme :

$$\Gamma_{\text{tens}} = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln c_{\text{tens}}} \quad (1.11)$$

On retrouve quantitativement la variation de la densité surfacique ( $\Gamma$ ) de tensioactif évoquée plus haut au paragraphe précédent et illustrée par la figure 1.6. À faible concentration, la tension de surface décroît à cause de l'adsorption des tensioactifs à la surface ( $d\gamma/d \ln c_{\text{tens}} < 0$  diminue car  $\Gamma_{\text{tens}} > 0$  augmente). Quand la surface est saturée, ( $\Gamma_{\text{tens}}$  constante), la dérivée  $d\gamma/d \ln c_{\text{tens}}$  est constante et la diminution de tension de surface est due à l'augmentation de la concentration en volume. Cette équation ne s'applique pas aux substances dont l'adsorption est irréversible, comme les polymères.

### 1.1.4 Rhéologie de surface

Le comportement rhéologique de surface le plus connu est sans doute l'effet Marangoni. Il s'agit de la réponse de la surface à un gradient de tension superficielle. Considérons une solution à la surface de laquelle des tensioactifs sont adsorbés. Si on modifie localement

la concentration surfacique des molécules tensioactives, alors la tension superficielle n'est plus homogène. Il en résulte un flux des molécules des zones de faible tension vers les zones où la tension est élevée, ce qui correspond également à un flux des zones de forte concentration vers les moins concentrées. On parle d'élasticité de Gibbs [7] dans le cas d'un film. En toute rigueur, la réponse d'une interface n'est pas purement élastique. La relaxation est accompagnée d'une dissipation d'énergie, ce qui nécessite de définir une viscosité.

De plus, cet écoulement interfacial n'est pas indépendant du volume de la solution. Il s'accompagne en effet d'un cisaillement de la solution au voisinage de la surface. Comme on va le voir, ce n'est pas le seul couplage existant entre le volume et l'interface. Ainsi, la création d'interface est liée à une variation de tension de surface.

**Viscosités et élasticités de surface** [8, 9] Les viscosités et les élasticités de surface peuvent être définies comme des quantités d'excès. On peut distinguer trois types de sollicitation que nous allons énumérer. La figure 1.7 schématise ces trois déformations les plus couramment étudiées. On présentera ensuite un modèle s'appliquant à la compression.

**Compression** Comme évoqué précédemment, une compression de la surface va entraîner une augmentation de la concentration surfacique en tensioactifs (voir fig 1.7). La surface relaxe : la force de rappel dite de Marangoni, est égale au gradient de tension superficielle. Le module élastique associé  $\epsilon$  est l'analogie du module de compressibilité pour un corps à trois dimensions :

$$\epsilon = A \frac{\partial \gamma}{\partial A} \quad (1.12)$$

Pour un tensioactif insoluble,  $\Gamma \sim 1/A$ , donc  $\epsilon = -\Gamma \frac{\partial \gamma}{\partial \Gamma}$ . L'élasticité correspond à la partie réelle du module élastique complexe. Ce module décrit la réponse élastique de l'interface soumise à une compression périodique de pulsation  $\omega$ .

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon + i\omega\kappa \quad (1.13)$$

Le coefficient  $\kappa$  est associé à la dissipation, c'est la viscosité de compression.

**Cisaillement dans le plan de la surface** Les modules de cisaillement sont définis de manière analogue aux précédents. Ils décrivent la réponse à une déformation de cisaillement dans le plan de la surface, comme illustré sur la figure 1.7.

Les techniques dédiées à leur étude sont inspirées des rhéomètres de volume. La viscosité surfacique de cisaillement a été largement étudiée à l'aide de viscosimètres à canal. Le rhéomètre à disque oscillant donne accès au module élastique.

Notons que le cisaillement s'effectue à aire constante. La viscosité ainsi mesurée est la viscosité "intrinsèque" de l'interface, la dissipation n'est pas liée à des échanges de tensioactifs entre le volume et l'interface. Nous abordons plus loin la viscosité liée aux échanges qui découlent d'un changement d'aire de la surface.

**Cisaillement transversal** Dans ce cas, le module élastique n'est autre que la tension de surface. Le coefficient visqueux est toujours négligeable, sauf pour les monocouches insolubles et très denses.

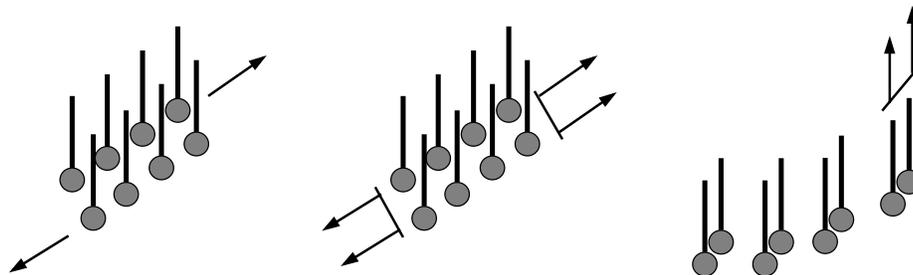


FIGURE 1.7 – Déformations de surface : cisaillement planaire, compression (ou expansion) et cisaillement transversal.

On peut également mentionner, le module associé à la courbure. La partie élastique s'identifie à un terme correctif de la tension de surface, dû à la courbure. Son rôle n'est significatif que pour les tensions de surfaces très faibles (micro-émulsions et vésicules).

Il faut souligner que ces grandeurs sont des quantités d'excès et par conséquent potentiellement négatives. Une valeur négative indique une dissipation ou une élasticité inférieure à celle observée en l'absence de tensioactif (ce qu'on peut attendre pour une couche de déplétion).

**Mesure de rhéologie de surface** La tension de surface, et le module de compression peuvent être étudiés par des techniques basées sur l'observation d'ondes de surface. Elles sont générées par excitation mécanique, électrique ou encore thermique. Ces techniques ont permis de mettre en évidence une dépendance en fréquence du module de compression [10]. Un modèle, développé par Levich, Lucassen et Van den Tempel pour rendre compte de cette dépendance, fait l'objet du point suivant.

**Description du modèle de viscoélasticité d'échange** Une monocouche de molécules tensioactives soumise à une compression sinusoïdale de pulsation  $\omega$  présente une réponse dépendant de cette pulsation. Le modèle de Levich Lucassen et Van den Tempel [10] rend compte de cette variation du module complexe en considérant les échanges de molécules tensioactives entre le volume et l'interface. Durant la phase de compression de la surface, des molécules se désorbent en gagnant le volume. Au cours de l'expansion de la surface, elles se réadsorbent à la surface.

À basse fréquence, la monocouche évolue de façon quasi-stationnaire. Elle n'oppose alors aucune résistance et  $\epsilon = \kappa = 0$ . À fréquence élevée, la monocouche n'a pas le temps d'atteindre l'équilibre et se comporte comme si elle était insoluble. C'est-à-dire que  $\kappa = 0$  et  $\epsilon = \epsilon_0 = -\Gamma \frac{\partial \gamma}{\partial \Gamma}$ . Dans le régime intermédiaire,

$$\epsilon = \epsilon_0 \frac{1 + \Omega}{1 + 2\Omega + 2\Omega^2} \quad (1.14)$$

$$\omega \kappa = \epsilon_0 \frac{\Omega}{1 + 2\Omega + 2\Omega^2} \quad (1.15)$$

avec  $\Omega = \sqrt{\frac{D}{2\omega} \frac{dc}{d\Gamma}}$ , où  $D$  est le coefficient de diffusion de volume du tensioactif. Le temps caractéristique de diffusion jusqu'à la surface diminue quand la concentration augmente. Par conséquent le régime "hautes fréquences" est observé pour les faibles concentrations et le régime "basses fréquences" est observé pour les concentrations élevées. Ce modèle suppose que le coefficient de diffusion  $D$  des tensioactifs est le même dans tout le volume jusqu'à la surface. L'adsorption est supposée instantanée. Pour les tensioactifs ioniques, il faut noter que la diffusion est affecté par la charge de surface. Le modèle doit alors être modifié pour tenir compte de cette barrière électrostatique.

### 1.1.5 Propriétés des films isolés

Les films minces sont stabilisés par les couches de tensioactifs adsorbés aux interfaces. L'abaissement de l'énergie de surface dû à l'adsorption des tensioactifs favorise cet état méta-stable. Mais cet abaissement de l'énergie de surface ne saurait expliquer à lui seul la stabilité et les propriétés des films. Les caractéristiques rhéologiques des interfaces évoquées plus haut jouent un rôle majeur. En effet, un liquide pur de basse tension de surface, tel qu'un alcane, ne permet pas de former des films aussi stables que ceux d'une solution aqueuse de tensioactif. Et la compréhension des mécanismes de stabilisation et d'évolution d'un film n'est pas complète. Ainsi, les "recettes" permettant d'obtenir des films de savons géants ne sont qu'empiriques. Le rôle des interfaces dans la formation et le drainage des films est la question centrale de ce travail de thèse.

Nous allons maintenant décrire l'effet stabilisant induit par les interfaces pour les films ultra-minces (épaisseur  $\lesssim 100$  nm). Le cas des films plus épais, d'épaisseur micrométrique, sera abordé dans la section 1.1.6.

Lorsque le film atteint cette épaisseur, les propriétés de la solution diffèrent de celles observées en volume. L'épaisseur de 100 nm correspond à la distance où les deux interfaces vont interagir mutuellement. En notant  $h$  l'épaisseur du film, cette interaction entre les interfaces peut s'exprimer en terme de potentiels :

- électrostatique écranté ( $\propto \exp(-\frac{h}{\kappa_D^{-1}})$  avec  $\kappa_D^{-1}$  la longueur de Debye) dû à la répulsion des doubles couches électriques localisées aux deux interfaces.
- de Van der Waals ( $\propto -\frac{1}{h^2}$ ) attractif dû aux interactions dipolaires entre les deux interfaces.
- de répulsion à courte portée. Il a pour origine la répulsion stérique due à l'hydratation des tensioactifs à l'interface ou l'interaction des chaînes adsorbées aux surfaces (polymères).

Les interactions de Van der Waals et électrostatiques écrantées sont parfois associées sous le nom de potentiel DLVO, du nom des physiciens qui l'étudièrent pour la première fois : Derjaguin, Landau, Vervey et Overbeek.

L'énergie d'interaction entre les surfaces se traduit par une force. On définit la pression de disjonction comme la force entre interfaces par unité d'aire. La figure 1.8 montre l'allure de la pression de disjonction en fonction de l'épaisseur du film, en prenant en compte les trois termes ci-dessus. Cette pression, quand elle est positive, tend à séparer les interfaces. Les points où la pente est négative représentent des films stables. En effet, dans ce cas une diminution d'épaisseur s'accompagne d'une augmentation de pression qui s'oppose à l'amincissement. Si la pente est positive l'amincissement est auto-entretenu.

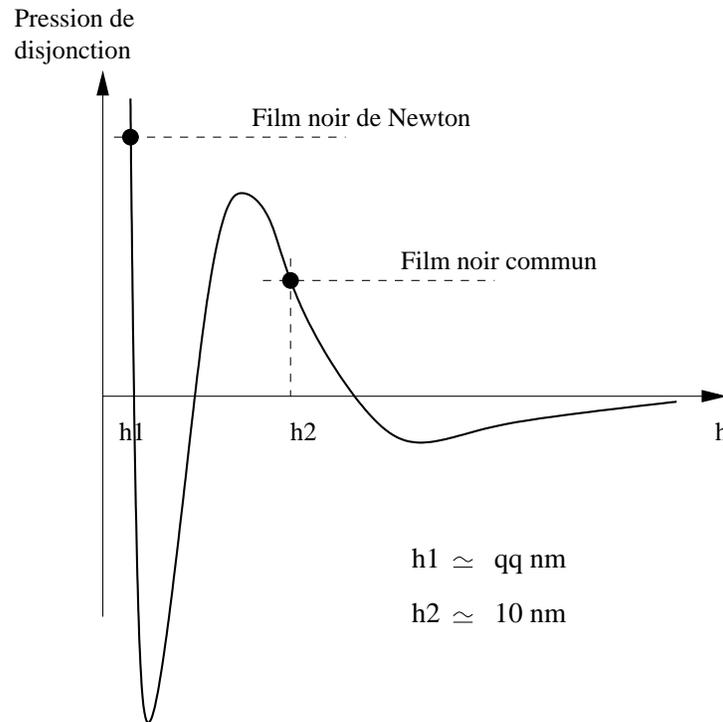


FIGURE 1.8 – Pression de disjonction en fonction de l'épaisseur du film  $h$ .

Les films considérés ici sont dits noirs. Ils ont une épaisseur faible par rapport à la longueur d'onde de la lumière visible. Par conséquent, ils ne peuvent présenter des irisations d'origine interférentielles.

Deux types de films noirs peuvent être observés :

- Les films noirs communs : ils ont une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres et sont stabilisés par la répulsion électrostatique des interfaces (cf Fig. 1.8). Éclairés en lumière blanche, ils apparaissent gris.
- Les films noirs de Newton : leur épaisseur n'est que de quelques nanomètres. Leurs interfaces ne sont plus séparées que par l'eau d'hydratation des tensioactifs. Ils sont stabilisés par les forces répulsives à courte portée. Éclairés en lumière blanche, ils sont invisibles.

La figure 1.9 montre un schéma agrandi des films noirs communs et de Newton.

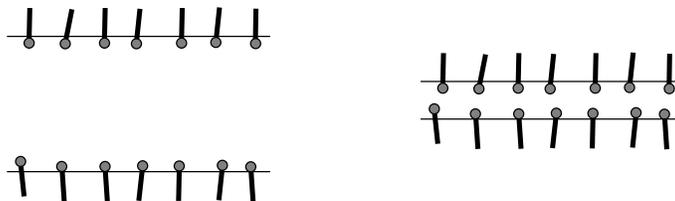


FIGURE 1.9 – Film noir commun et film noir de Newton.

La transition d'un film noir commun à un film noir de Newton se traduit par l'expansion d'un domaine "noir" dans un film "gris". Newton a laissé son nom à ces films invisibles car il fut le premier à comprendre qu'il s'agissait d'un film et non d'un trou.

Il faut souligner enfin que les films impliquant des tensioactifs non ioniques sont également stabilisés par les interactions électrostatiques. Leur origine exacte est encore discutée [11, 12]. La charge de surface serait due aux ions hydroxyde présents en solution.

Les propriétés interfaciales influent sur les propriétés globales des films. L'étude des films, impose de prendre en compte les couplages entre la solution située au centre et les interfaces. Comme on le verra plus loin, le drainage et les caractéristiques rhéologiques des solutions confinées sont affectées.

### 1.1.6 Drainage de films

Le drainage se définit par la tendance qu'a un film liquide à s'amincir au cours du temps par écoulement du liquide vers l'extérieur. La force motrice peut être la gravité ou la pression capillaire.

#### 1.1.6.1 Pression capillaire

La minimisation de l'énergie interfaciale entre une solution et l'air entraîne une courbure de la surface du liquide. Il en résulte une différence de pression de part et d'autre de la surface. Cette différence de pression est appelée pression de Laplace ou pression capillaire.

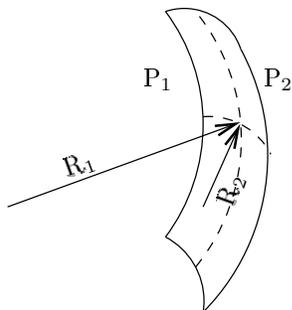


FIGURE 1.10 – Pression de Laplace associée à la courbure de l'interface.  $R_1$  et  $R_2$  désignent les rayons de courbure de l'interface au point considéré (intersection des lignes pointillées),  $P_1$  et  $P_2$  sont les pressions de part et d'autre de l'interface.

La figure 1.10 montre deux rayons de courbure  $R_1$  et  $R_2$  pour un point de l'interface. Ils sont définis dans deux plans, orthogonaux et normaux à la surface, choisis arbitrairement. La pression capillaire s'écrit alors :

$$P_1 - P_2 = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.16)$$

où  $\gamma$  est la tension de surface,  $P_1$  la pression dans le liquide et  $P_2$  la pression dans l'air. La courbure est souvent plus importante lorsque les échelles caractéristiques sont plus petites. La pression capillaire, dans une goutte de liquide par exemple, augmente donc lorsque la taille de la goutte diminue. On appelle longueur capillaire  $\kappa^{-1}$  la longueur pour laquelle la pression capillaire devient comparable à la pression hydrostatique (due à la

gravité).  $\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$ , où la masse volumique du liquide et l'accélération de la pesanteur sont notées respectivement  $\rho$  et  $g$ . Pour l'eau  $\kappa^{-1} = 2,7$  mm, ce qui fixe la taille maximale d'une goutte d'eau sphérique.

### 1.1.6.2 Modèle de Reynolds

Un modèle simple de drainage d'un film horizontal a été proposé en analogie avec le modèle de Reynolds pour l'amincissement d'un film liquide comprimé entre deux plaques solides [13]. Les interfaces du film sont donc considérées comme des parois rigides. Cette approximation est évidemment abusive pour décrire les films liquides. En effet, un film liquide n'impose pas une vitesse nulle mais une contrainte nulle à la surface.

Mais, pour un film de savon, nous verrons par la suite que la condition aux limites adéquate est intermédiaire entre celle de contrainte nulle et celle de vitesse nulle. Le modèle de Reynolds présente donc l'intérêt de modéliser une des deux limites. La figure 1.11 montre un film cylindrique dont les parois se rapprochent en chassant le fluide hors du film. La vitesse du liquide est notée  $V$  et  $h$  désigne l'épaisseur du film. Le moteur du drainage est la pression capillaire. En effet, le ménisque entourant le film est courbé. La pression dans la solution est donc inférieure à celle dans le film ce qui génère un écoulement du centre vers l'extérieur.

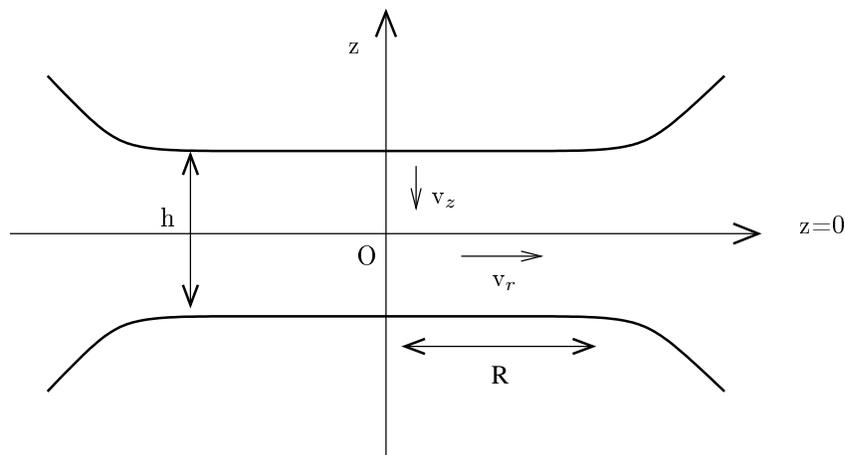


FIGURE 1.11 – Notations utilisées dans le modèle de Reynolds. Amincissement d'un film de hauteur  $h$  entre 2 plaques.

Pour établir l'expression de la vitesse de drainage  $V_{\text{Re}} = -\frac{\partial h}{\partial t}$  dans le modèle de Reynolds, nous allons utiliser l'approximation de lubrification. Il s'agit de l'approximation de la loi de Stokes (quand les effets visqueux priment sur les effets inertiels) lorsque l'écoulement est confiné entre deux plaques parallèles ou quasi parallèles. Cette approximation [14] permet de négliger les composantes de la vitesse transverses à la direction de l'écoulement ainsi que les variations de la vitesse dans la direction longitudinale. Cette approximation s'appliquera à tous les films étudiés par la suite, puisque leurs interfaces

sont parallèles. L'équation de Navier-Stokes peut alors s'écrire :

$$\frac{\partial P}{\partial r} = \eta \frac{\partial^2 V_r}{\partial z^2} \quad (1.17)$$

$$\frac{\partial P}{\partial z} = 0 \quad (1.18)$$

Par ailleurs, l'équation de conservation de la masse pour le liquide incompressible s'écrit :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{V} = 0 = \frac{1}{r} \frac{\partial r V_r}{\partial r} + \frac{\partial V_z}{\partial z} \quad (1.19)$$

La condition aux limites de non-glissement à l'interface donne :

$V_r(\pm h/2) = 0$  et  $V_z(\pm h/2) = \mp V_{Re}/2$ , et pour des raisons de symétrie  $V_z(0) = 0$  et  $\frac{\partial V_r}{\partial z} = 0$ . La double intégration de l'équation 1.18 donne l'expression de  $V_r(z)$ . Après substitution dans 1.19 et intégration, il vient :

$$V_z = \frac{1}{2\eta r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial P}{\partial r} \right) \left( \frac{z^3}{3} - \frac{h^2}{4} z \right) \quad (1.20)$$

$$\text{et } V_{Re} = 2V_z(-h/2) = -\frac{h^3}{12\eta r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial P}{\partial r} \right) \quad (1.21)$$

L'intégration de 1.21 donne l'expression de la pression :

$$P(r) = P(R) + \frac{3\eta V_{Re}}{h^3} (R^2 - r^2) \quad (1.22)$$

ce qui permet d'exprimer la vitesse de drainage :

$$V_{Re} = -\frac{dh}{dt} = \frac{h^3}{3\eta R^2} (P(R) - P(r=0)) \quad (1.23)$$

Il faut noter enfin, pour les films très minces, que la pression de disjonction doit être prise en compte. L'expérience montre que le drainage des films de solution de tensioactifs est souvent plus rapide que prévu par ce modèle [15]. Ceci est certainement lié au fait que la condition aux limites de surface rigide ne représente pas bien la réalité. Ainsi, dans les problèmes de drainage de films comme de mousses [16], on sait qu'une condition aux limites intermédiaire entre surface rigide et surface mobile peut s'appliquer. Par exemple, les auteurs de [15], ont proposé une interprétation de la vitesse de drainage basée sur l'effet de la convection des tensioactifs à l'interface.

## 1.2 Entraînement de films

Le modèle de Reynolds concerne un film liquide situé entre deux plaques solides. Nous allons décrire maintenant deux autres modèles classiques, le modèle de Landau, Levich, et Derjaguin et le modèle de Frankel. Le premier se rapporte au cas d'un film entraîné sur un substrat solide, et le second au cas d'un film suspendu, formé sur un cadre. Nous considérerons donc des films liquides qui présentent une interface liquide-solide et une interface liquide-air, puis des films délimités par deux interfaces liquide-air. Ces modèles impliquent tous les trois des liquides purs, et servent de point de départ à l'étude des films, plus complexes, pour lesquels des tensioactifs présents dans le liquide s'adsorbent aux interfaces. Nous terminerons, en évoquant l'effet des tensioactifs aux interfaces.

### 1.2.1 Modèle de Landau, Levich, et Derjaguin (LLD)

Dans les années 1940, Landau et Levich [17] ont proposé un modèle pour rendre compte de l'épaisseur de liquide entraînée par un solide tiré hors d'un bain de liquide pur. Le régime considéré est celui où les forces visqueuses sont le moteur de l'entraînement auquel s'opposent les forces capillaires. Dans un second temps, Derjaguin [18] a étudié le régime gouverné par la gravité et non plus par la capillarité. Ce chapitre a été rédigé en s'appuyant sur la revue de D. Quéré [2].

Nous allons nous intéresser au régime visco-capillaire et décrire les hypothèses de la loi LLD. Cette loi donne l'épaisseur du film entraîné, constante au cours du tirage.

Lorsqu'une plaque solide est extraite d'un liquide à la vitesse  $V$ , un film d'épaisseur constante est entraîné. Le ménisque raccordant le ménisque statique au film est appelé ménisque dynamique. La figure 1.15 montre une vue agrandie de cette zone de transition. On suppose son épaisseur ( $h$ ) voisine de celle du film et petite comparée à sa longueur  $l$ . Sa surface est donc peu courbée. C'est dans le ménisque dynamique que le film est créé. Sa formation résulte de la compétition entre la force visqueuse, motrice de l'entraînement, et la force capillaire qui s'y oppose. Pour quantifier le rapport entre ces forces, on définit le nombre capillaire  $Ca$ , en notant  $\gamma$  la tension de surface et  $\eta$  la viscosité du liquide :

$$Ca = \frac{\eta V}{\gamma} \quad (1.24)$$

Le nombre capillaire peut aussi être considéré comme la vitesse adimensionnée de la plaque.

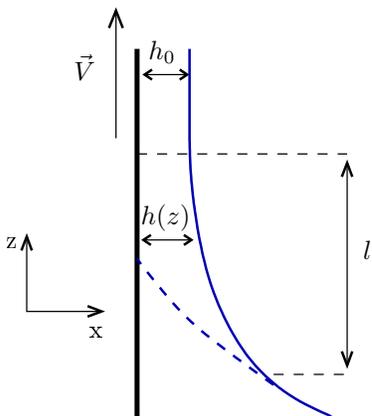


FIGURE 1.12 – Schéma du ménisque dynamique, zone déformée par le mouvement de la plaque solide. La courbe pointillée représente le ménisque statique, en l'absence de mouvement. La longueur du ménisque dynamique est notée  $l$ , son épaisseur  $h(z)$  et l'épaisseur du film  $h_0$ .

Comme on l'a vu plus haut (cf 1.1.6.2), dans l'approximation de lubrification ( $h_0 \ll l$ ), l'équation de Navier-Stokes s'écrit :

$$\eta \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} = \rho g + \nabla P \quad (1.25)$$

$$\frac{\partial P}{\partial x} = 0 \quad (1.26)$$

On notera  $\nabla P$  la somme du gradient de pression capillaire et du gradient de pression hydrostatique ( $\rho g$ ). Le gradient de pression capillaire  $\partial P/\partial z$  est dû à une variation de la courbure du ménisque avec l'altitude. La courbure  $1/R = -\partial^2 h/\partial z^2/(1 + (\partial h/\partial z)^2)^{3/2}$  peut se simplifier lorsque  $h \sim h_0 \ll l$ . Elle s'écrit alors  $1/R = -\partial^2 h/\partial z^2$ . La pression de Laplace s'écrit donc :

$$P - P_{\text{atm}} = -\gamma \frac{\partial^2 h}{\partial z^2} \quad (1.27)$$

d'où  $\partial P/\partial z = -\gamma \partial^3 h/\partial z^3$ . Les conditions aux limites de non glissement et de contrainte nulle à la surface s'écrivent :

$$v(x=0) = V, \text{ et } \eta \partial v/\partial x|_{x=h} = 0.$$

Deux intégrations successives de l'équation 1.26 permettent d'obtenir la vitesse du liquide  $v$  dans le référentiel du laboratoire.

$$v(x) = \frac{\nabla P}{\eta} \left( \frac{x^2}{2} - hx \right) + V \quad (1.28)$$

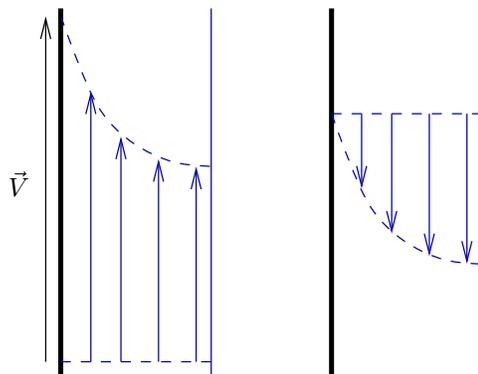


FIGURE 1.13 – Profils de vitesse dans le film entraîné au cours du tirage d'une plaque hors d'un liquide pur. Dans le référentiel du laboratoire (à gauche) comme dans le référentiel de la plaque (à droite) le profil de vitesse est semi parabolique.

L'allure du profil parabolique obtenu est représenté sur la figure 1.13. Le liquide traversant une section du ménisque dynamique alimente le film. Le débit de liquide dans le ménisque s'écrit :

$$Q = \int_0^h v \, dx = hV - \frac{h^3}{3\eta} \nabla P \quad (1.29)$$

alors que, dans le film, on peut écrire :

$$Q = h_0 V - \frac{\rho g h_0^3}{3\eta} \quad (1.30)$$

La conservation du débit donne donc une équation différentielle sur  $h$  :

$$h_0 V - \frac{\rho g h_0^3}{3\eta} = hV - \frac{h^3}{3\eta} (-\gamma \partial^3 h/\partial z^3 - \rho g) \quad (1.31)$$

Cette équation différentielle du troisième ordre en  $h$  fait intervenir l'épaisseur du film recherchée  $h_0$ . Or seules trois conditions aux limites sont connues pour  $z \rightarrow \infty$  :  $h = h_0$ ,

$\partial h/\partial z = 0$  et  $\partial^2 h/\partial z^2 = 0$ . Dans le but d'obtenir la condition manquante, Landau, Levich et Derjaguin ont proposé une méthode de raccord asymptotique des ménisques dynamique et statique.

En effet, en statique, le ménisque a une forme définie par l'équilibre entre la gravité et la pression capillaire. En dynamique, ce ménisque est déformé et devient dynamique. Mais, à une distance suffisamment importante de la plaque, celui-ci doit nécessairement se raccorder au ménisque statique. La position du raccord entre les deux ménisques ne peut être déterminée exactement que numériquement. Le modèle LLD en propose une approximation par un raccord asymptotique qui consiste à égaliser les courbures des ménisques statiques et dynamiques. Ce raccord asymptotique, en négligeant l'effet du drainage gravitaire, permet d'aboutir à la loi de Landau Levich et Derjaguin :

$$h_0 = 0,94 \kappa^{-1} Ca^{2/3} \quad (1.32)$$

où  $\kappa^{-1}$  est la longueur capillaire définie précédemment. L'épaisseur obtenue par la méthode asymptotique ne diffère que de quelques pourcents de l'épaisseur calculée à partir de la position du raccord réel. Par ailleurs, on peut montrer que la loi LLD reste valable tant que  $Ca < 10^{-3}$ . Pour les valeurs supérieures de  $Ca$ , il faut prendre en compte l'effet de la gravité sur le drainage, c'est le régime dit de Derjaguin.

## 1.2.2 Modèle de Frankel

Le modèle de Frankel [13] permet de modéliser un film suspendu. La différence principale avec la configuration précédente est que le film, suspendu, a deux interfaces libres. Les hypothèses du modèle LLD (faibles nombres capillaires et approximation de lubrification valide dans le ménisque dynamique) peuvent être appliquées pour prédire l'épaisseur du film suspendu. Les interfaces du film où sont adsorbés les tensioactifs, sont alors considérées comme des parois rigides jouant le même rôle qu'une plaque rigide. On retrouve ici les hypothèses du modèle de Reynolds. La figure 1.14 montre l'allure des profils de vitesse résultant de ces hypothèses.

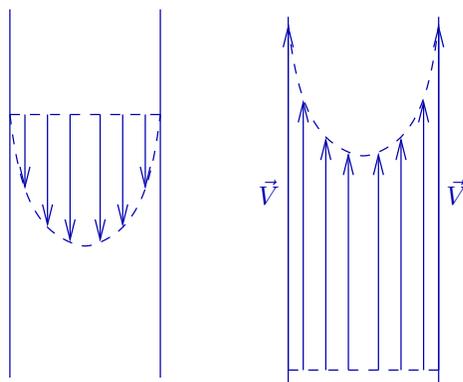


FIGURE 1.14 – Profils de vitesse dans le film entraîné au cours du tirage d'un cadre hors d'une solution de tensioactifs. Dans le référentiel du laboratoire (à droite) comme dans le référentiel de la plaque (à gauche), le profil de vitesse est parabolique.

On peut montrer que l'épaisseur de liquide entraîné est alors le double de celle prévue par la loi LLD puisque deux films contribuent à l'entraînement du liquide. La loi de Frankel s'écrit donc  $h_0 = 1,89 \kappa^{-1} Ca^{2/3}$ .

### 1.2.3 Ménisque dynamique

L'extension du ménisque dynamique est la même dans les deux configurations, LLD ou Frankel. On peut l'évaluer en réécrivant, aux dimensions, l'équilibre des forces visqueuses et du gradient de pression capillaire :

$$\eta \frac{V}{h_0^2} \sim \gamma \frac{h_0}{\ell^3} \quad (1.33)$$

Avec  $h_0 \sim \kappa^{-1} Ca^{2/3}$ , il vient

$$\ell \sim \kappa^{-1} Ca^{1/3} \quad (1.34)$$

On vérifie que dans la limite des faibles nombres capillaires on a bien  $h_0 \ll l$ . Ce qui justifie l'approximation de lubrification. D'autre part, l'extension du ménisque dynamique sera utile pour évaluer les ordres de grandeur attachés aux phénomènes qui y prennent place.

### 1.2.4 Rôle des interfaces

Nous nous intéressons maintenant au cas où le liquide n'est plus pur, mais contient des molécules tensioactives.

La présence de tensioactifs aux interfaces entraîne en général un épaissement par rapport aux valeurs prédites par les lois LLD et de Frankel [2, 19, 20, 21, 22], ce qui semble naturel, puisque la première est établie pour un liquide pur. Quant à la seconde elle repose sur l'hypothèse "abrupte" que les interfaces se comportent comme des interfaces solides.

Ce phénomène est dû au problème de conditions aux limites que nous avons posé dans le modèle de Reynolds comme dans celui de Landau, Levich et Derjaguin, ou dans celui de Frankel. En effet, il est difficile de modéliser un film liquide en présence de tensioactif par une surface purement rigide ou purement fluide. De manière générale, la condition aux limites est une manière artificielle (bien que souvent efficace) pour prendre en compte l'interface.

Afin de calculer l'épaississement maximal que l'on peut obtenir dans l'expérience de Landau, Levich et Derjaguin, il suffit de considérer le même calcul en changeant les conditions aux limites. Avec les conditions aux limites de non glissement correspondant à des interfaces rigides, les équations 1.28 et 1.30 décrivant le profil de vitesse et la conservation du flux deviennent :

$$v(x) = \frac{\nabla P}{\eta}(x^2 - hx) + V \int_0^h v \, dx = hV - \frac{h^3}{12\eta} \nabla P = h_0 V - \frac{\rho g h_0^3}{12\eta}$$

On retrouve pour l'équation de conservation du flux, l'équation 1.30 dans laquelle  $V$  est remplacé par  $4V$ . En effectuant la même substitution dans la loi LLD (Eq. 1.32), on

obtient l'épaisseur maximale du film ( $h_{0 \max}$ ) :

$$h_{0 \max} = 4^{2/3} h_{0 \text{ LLD}} \quad (1.35)$$

Le facteur maximal d'épaississement, induit par les tensioactifs, vaut donc  $4^{2/3} \simeq 2,5$ . Expérimentalement, les épaississements observés se situent selon les conditions entre 1 (loi LLD) et  $4^{2/3}$ .

Une justification intuitive de ces observations repose sur l'effet Marangoni : le film est formé dans le ménisque dynamique (voir figure 1.15). Or cette zone est étirée en surface, ce qui conduit certainement à un gradient de concentration surfacique en tensioactifs. Il en résulte un cisaillement sous la surface dû à l'écoulement ascendant des tensioactifs. Cet écoulement supplémentaire épaissit le film entraîné par la plaque. La contrainte de cisaillement à la surface est alors équilibrée par la contrainte visqueuse.

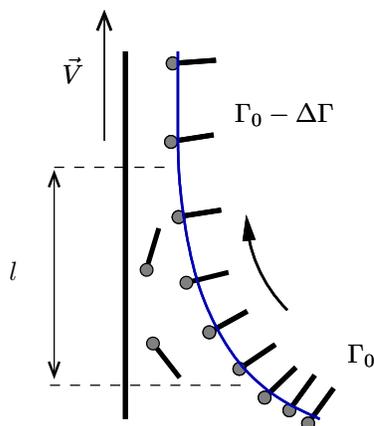


FIGURE 1.15 – Effet Marangoni dans le ménisque dynamique. Le gradient de concentration surfacique en tensioactifs ( $\Delta\Gamma/l$ ) provoque un cisaillement sous la surface.

Il faut signaler que l'écart en tension de surface entre le haut et le bas du ménisque est très faible dans la limite des nombres capillaires faibles qui nous intéressent ici. En effet l'équilibre des contraintes visqueuses et capillaires à la surface s'écrit, aux dimensions :

$$\frac{\eta V}{h_0} \sim \frac{\Delta\gamma}{l} \quad (1.36)$$

En utilisant les équations 1.32 et 1.34, on en déduit la variation relative de tension de surface entre les extrémités du ménisque dynamique :

$$\Delta\gamma/\gamma \sim Ca^{2/3} \quad (1.37)$$

Pour  $Ca < 10^{-3}$ , l'écart est donc inférieur à 1%. Le nombre capillaire peut donc être calculé à partir de la tension de surface de la solution.

Pour rendre compte des régimes intermédiaires, il est nécessaire de considérer plus finement les phénomènes impliquant les tensioactifs. Leur diffusion "bidimensionnelle" à la surface, leur diffusion dans le volume du film et leur cinétique d'adsorption sont les trois

paramètres qui ont été considérés dans la littérature [23, 22]. Les diffusions de surface et de volume, deviennent dominantes quand les concentrations sont faibles, et tendent à renforcer les gradients de concentration surfacique dans le ménisque dynamique et donc à diminuer l'effet d'épaississement. D'autre part, les cinétiques d'adsorption, peuvent également favoriser la persistance de ces gradients. C'est le cas en particulier, lorsque l'alimentation de la surface en tensioactifs est ralentie par des barrières électrostatiques ou stériques.

Les modèles développés couplent en général un de ces paramètres au modèle LLD, et se fondent sur des approximations linéaires. Aucun modèle proposé ne permet de rendre compte de l'ensemble des comportements observés, ni de rendre compte quantitativement des variations d'épaisseur en fonction du paramètre considéré. Tous ces modèles, sont centrés sur le couplage de la solution de tensioactifs à l'élasticité de surface.

## 1.3 Polymères

Dans cette thèse nous avons utilisé des polyélectrolytes non commerciaux afin de faire varier la viscosité de surface et de volume. Cette section présente les concepts généraux liés aux polymères.

Les polymères sont des macromolécules constituées par enchaînement d'un motif moléculaire élémentaire appelé monomère. Leur nombre  $N$  peut varier de quelques dizaines à  $10^{10}$  (pour les chromosomes les plus longs). Nous allons donner les principales caractéristiques de ces molécules et nous intéresser au cas des polymères chargés, les polyélectrolytes, qui sont utilisés dans ce travail de thèse.

### 1.3.1 Polymères neutres

Dans ce paragraphe, sont présentées les principales lois d'échelle concernant successivement une chaîne idéale, une chaîne réelle en bon solvant et enfin le régime semi-dilué [24].

#### 1.3.1.1 Chaîne isolée

**Chaîne idéale :** On considère des monomères, de longueur  $a$ , n'interagissant pas et dont les orientations sont complètement indépendantes. La trajectoire décrite par la chaîne est alors une marche aléatoire. La chaîne forme une pelote de rayon caractéristique  $R$  :

$$R = \langle \vec{R}^2 \rangle^{1/2} = aN^{1/2} \quad (1.38)$$

avec  $\vec{R}$  le vecteur reliant les deux extrémités de la chaîne (cf Fig. 1.16). La distribution de probabilité de  $\vec{R}$  étant gaussienne, la chaîne idéale est également qualifiée de gaussienne. La chaîne est très repliée, puisque  $R \ll L$ , avec  $L = Na$  sa longueur de contour. La fraction volumique occupée par les monomères est inversement proportionnelle à  $\sqrt{N}$ . Comme  $N$  est grand, cette fraction volumique est petite, ce qui signifie que la chaîne est très ouverte. Une chaîne idéale adopte une structure fractale autosimilaire. Les mêmes lois d'échelles peuvent donc s'appliquer à une partie de la chaîne comptant  $n$  monomères soit  $r = an^{1/2}$ . Comme on va le voir, on retrouve ces caractéristiques pour une chaîne réelle.

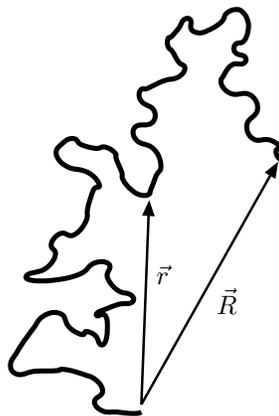


FIGURE 1.16 – Chaîne idéale de polymère,  $\vec{R}$  est le vecteur défini par les deux extrémités de la molécule,  $\vec{r}$  représente une échelle d'observation quelconque à laquelle il sera souvent fait référence.

**Chaîne réelle en bon solvant** Les monomères interagissent maintenant avec les molécules de solvant. Dans le cas d'une chaîne en bon solvant, les monomères ont une bonne affinité pour les molécules du solvant. D'autre part, le potentiel d'interaction entre monomères dans le solvant, introduit une distance minimale d'approche. On parle d'interactions de volume exclu. En outre, les monomères subissent des contraintes angulaires dues aux liaisons chimiques qui les relient. La longueur de persistance intrinsèque est définie comme la distance sur laquelle les orientations des monomères sont corrélées.

In fine, la conformation adoptée par la chaîne est un équilibre entre une force d'expansion d'origine enthalpique et une force de rappel d'origine entropique. Sur le fondement de cet argument, Flory a déterminé la loi de variation du rayon pour un polymère gonflé par le solvant :

$$R = aN^{3/5} \quad (1.39)$$

Cette trajectoire correspond à une marche aléatoire auto-évitante. L'exposant  $3/5$  a été confirmé et affiné de façon théorique et à l'aide de simulations numériques, menant à une valeur de  $0,588$ . Cette valeur est en bon accord avec les observations expérimentales, elle traduit une expansion par rapport au cas de la chaîne gaussienne.

Pour affiner le modèle, on note que les interactions de volume exclu ne se manifestent qu'à grande échelle. Ainsi, une chaîne très courte adopte une conformation très proche de la chaîne idéale. Les interactions de volume exclu sont alors supplantées par l'agitation thermique. La longueur  $\xi_T$  pour laquelle les deux deviennent comparables définit la taille de blobs<sup>1</sup> thermiques. Comme présenté sur la figure 1.17, la chaîne se décrit alors comme une marche aléatoire auto-évitante de blobs thermiques :

$$R \simeq \xi_T \left( \frac{N}{g_T} \right)^{3/5} \quad (1.40)$$

où  $g_T$  est le nombre de monomères par blob. Et  $N/g_T$  est alors le nombre de blobs.

---

1. anglais : grosse goutte ou forme floue

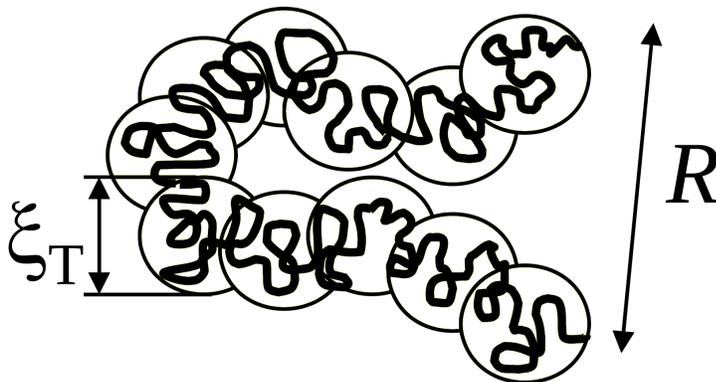


FIGURE 1.17 – Chaîne polymère décrite comme une marche aléatoire auto-évitante de blobs thermiques.

### 1.3.1.2 Chaînes en interaction

Expérimentalement, la description des polymères en terme de chaînes isolées ne s'applique qu'aux solutions très diluées. Au delà de la concentration dite de recouvrement ( $c^*$ ), les chaînes interagissent entre elles. Le régime semi-dilué débute lorsque la concentration en monomère de la solution atteint la concentration interne d'une pelote. La valeur de  $c^*$ , exprimée en monomères par unité de volume, s'écrit donc :  $c^* = a^{-3}N^{-4/5}$ . Pour une

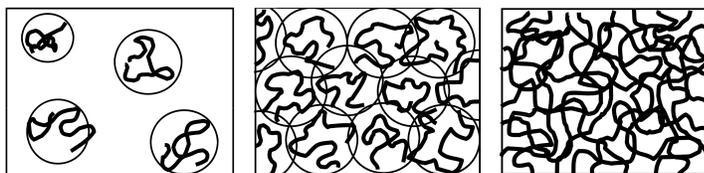


FIGURE 1.18 – De gauche à droite : Régime dilué ( $c < c^*$ ), début du régime semi-dilué ( $c = c^*$ ) et régime semi-dilué ( $c > c^*$ ).

solution semi-diluée, la distance caractéristique  $\xi$  est la distance entre enchevêtrements. C'est aussi la longueur au delà de laquelle les interactions de volume exclu sont écranées. En effet, la présence des autres chaînes impose l'existence d'une distance au delà de laquelle les monomères d'une même chaîne n'interagissent plus entre eux, mais avec les monomères des chaînes voisines. Comme illustré par la figure 1.19, la conformation d'une chaîne varie donc avec l'échelle d'observation  $r$  :

- si  $r > \xi$ ,  $r \simeq \xi \left(\frac{N}{g}\right)^{1/2}$  où  $g$  est le nombre de monomères dans un blob de taille  $\xi$  on retrouve la conformation d'une chaîne idéale gaussienne de  $N/g$  blobs de tailles  $\xi$
- si  $\xi_T < r < \xi$ , on retrouve la conformation d'une chaîne isolée gonflée par le solvant ( $r \simeq \xi_T \left(\frac{N}{gT}\right)^{5/3}$ )
- si  $r < \xi_T$ , la chaîne est gaussienne idéale de  $n$  monomères de taille  $a$  ( $r \sim n^{1/2}$ )

La variation de  $\xi$  avec la concentration est donnée par  $\xi = R(c^*)(c/c^*)^{-3/4}$ ;  $\xi$  décroît quand la concentration augmente et pour  $c = c^*$  on retrouve  $\xi = R$ .

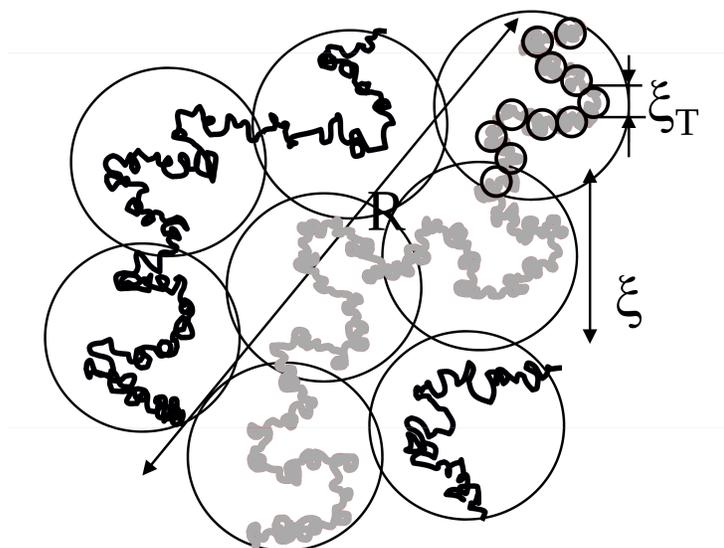


FIGURE 1.19 – Polymère en régime semi-dilué,  $\xi_T$  est la taille des blobs thermiques et  $\xi$  la distance entre enchevêtrements.

## 1.3.2 Polyélectrolytes

Les polyélectrolytes sont des polymères chargés. Les polyélectrolytes utilisés dans le cadre de cette thèse sont des copolymères statistiques dont le taux de charge  $f$  correspond à la proportion de monomères chargés. Nous allons reprendre les caractéristiques des polymères évoquées ci-dessus et considérer l'effet des charges. On fera comme précédemment l'hypothèse d'un bon solvant qui concerne les polyélectrolytes que nous avons utilisés.

### 1.3.2.1 Chaîne isolée courte

Les interactions électrostatiques répulsives entre monomères chargés s'ajoutent aux interactions de volume exclu. Il en résulte une extension de la chaîne dont la taille suit une loi de variation  $R \sim N$ , lorsque  $R$  est inférieur à la longueur de persistance que nous définirons plus loin.

Les interactions électrostatiques n'ont d'influence qu'à grande échelle. Une chaîne assez courte suivra la loi  $r \sim n^{3/5}$  car l'énergie d'interaction électrostatique est inférieure à l'énergie d'agitation thermique  $k_B T$ . La longueur caractéristique  $\xi_e$ , pour laquelle ces deux énergies sont comparables, détermine la taille des blobs électrostatiques. Ainsi,  $\xi_e$  s'écrit :

$$\xi_e = (f g_e)^2 l_B \quad (1.41)$$

avec respectivement  $g_e$  et  $(f g_e)$  le nombre de monomères total et le nombre de monomères chargés, présents dans le blob électrostatique. La longueur de Bjerrum  $l_B$  est par définition la distance pour laquelle l'énergie électrostatique d'interaction de deux charges

élémentaires ( $e$ ) est égale à l'énergie thermique :

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\kappa_B T} \quad (1.42)$$

Pour l'eau à température ambiante,  $l_B = 0,7$  nm. En considérant, le polyélectrolyte formé de  $N/g_e$  blobs de taille  $\xi_e$ , on obtient sa taille  $R$  en bon solvant :

$$R = \left(\frac{N}{g_e}\right) \xi_e = \left(\frac{f^2 l_B}{a}\right)^{2/7} N \quad (1.43)$$

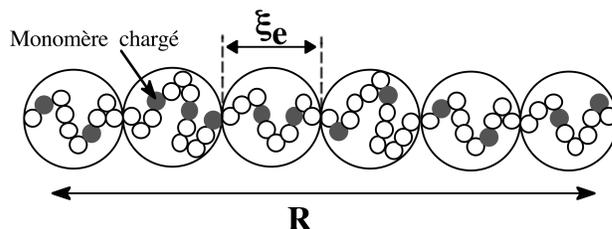


FIGURE 1.20 – Polyélectrolyte, de taille  $R$  modélisé par des blobs électrostatiques ;  $\xi_e$  est la taille des blobs électrostatiques. Figure reproduite de [25].

La description qui précède concerne des polyélectrolytes peu chargés. On peut l'étendre aux chaînes fortement chargées, mais dans ce cas les blobs contiennent très peu de monomères et on peut alors considérer la taille donnée par

$$R = aN \quad (1.44)$$

Dans le cas de taux de charge très élevés, la condensation de contre-ions diminue le taux de charge effectif des polyélectrolytes. Manning [26] a énoncé un critère qui fixe ce taux  $f_{\text{Manning}}$  :

$$f_{\text{Manning}} = \frac{a}{l_B} \quad (1.45)$$

On note  $A$  la distance entre monomères chargés. Le critère de Manning indique que si le taux de charge  $f = a/A$  est plus grand que  $f_{\text{Manning}} = a/l_B$ , le taux de charge effectif est ramené à une valeur  $f_{\text{eff}} = f_{\text{Manning}}$  par condensation de contre-ions sur la chaîne. Au bilan  $A \geq l_B$  ; la longueur de Bjerrum apparaît comme la distance minimale possible entre monomères chargés.

Le critère de Manning peut s'interpréter qualitativement comme une valeur traduisant la compétition entre énergie d'interaction électrostatique entre monomères chargés et entropie des contre-ions. Pour  $f > f_{\text{Manning}}$ , la diminution d'énergie électrostatique due à la condensation l'emporte sur la diminution d'entropie associée à la condensation.

### 1.3.2.2 Rigidité

Dans une solution de polyélectrolytes, les contre-ions ont une concentration accrue au voisinage des chaînes. Il en résulte un écrantage des interactions électrostatiques. La longueur de Debye  $\kappa_D^{-1}$  représente la portée des interactions électrostatiques dans la solution.

Elle est donnée par :

$$\kappa_D^2 = 4\pi l_B \sum_i c_i z_i^2 \quad (1.46)$$

où  $l_B$  est la longueur de Bjerrum et  $c_i$  la concentration de l'espèce ionique  $i$  de charge  $z_i e$ . Les concentrations  $c_i$  sont exprimées en nombre d'ions par unité de volume.

De la même façon, les ions provenant de sels ajoutés participent à l'écrantage des interactions entre objets chargés. La longueur de Debye correspond également à l'extension de la zone dans laquelle la concentration des ions diffère de leur concentration en solution.

La conformation à grande échelle d'une chaîne de taille  $R \gg \kappa_D^{-1}$  est modifiée par l'écrantage des interactions électrostatiques. La conformation à grande échelle est alors analogue à celle d'un polymère neutre en bon solvant :  $R \sim N^{3/5}$  [27]. Aux échelles intermédiaires, le polyélectrolyte peut conserver une rigidité.

La longueur de persistance permet d'évaluer la rigidité. Dans le cas des polyélectrolytes, la longueur de persistance totale  $L_t$  est la somme de deux composantes : l'une intrinsèque ( $L_0$ ) et la seconde électrostatique ( $L_{OSF}$ ). La longueur de persistance intrinsèque traduit la rigidité de la chaîne due à la structure chimique. Une expression de la composante électrostatique a été proposée par Odijk, Skolnick et Fixman (théorie OSF)[28, 29]. On a donc

$$L_t = L_0 + L_{OSF} \quad \text{avec} \quad L_{OSF} = \frac{l_B}{4\kappa_D^2 A^2} \quad (1.47)$$

avec  $A$  la distance moyenne entre monomères chargés. Pour un polyélectrolyte fortement chargé ( $A = l_B$ ),  $L_{OSF} = (4l_B \kappa_D^2)^{-1}$ . Il est important de souligner que la longueur  $L_t$  sur laquelle le polyélectrolyte peut rester rigide excède  $\kappa_D^{-1}$ , la portée des interactions électrostatiques.

### 1.3.2.3 Polyélectrolytes en solution semi-diluée

Lorsque la concentration en polyélectrolytes atteint la concentration de recouvrement  $c^*$ , les chaînes commencent à interagir entre elles. On peut obtenir l'ordre de grandeur de  $c^*$  en l'identifiant à la concentration à l'intérieur du volume occupé par une chaîne, soit  $c^* \sim N/R^3$ . Les valeurs de  $c^*$  sont beaucoup plus faibles pour les polyélectrolytes que pour les polymères neutres car  $R$  est beaucoup plus grand. Elles valent typiquement quelques dizaines de parties par million (ppm). Ce qui explique que les expériences réalisées avec des polyélectrolytes, sans sel ajouté, se situent toutes dans le régime semi-dilué.

Comme pour les polymères neutres, en régime semi-dilué ( $c > c^*$ ), une nouvelle longueur caractéristique  $\xi$  apparaît. De façon analogue au cas des polymères neutres,  $\xi$  peut être considérée comme la distance entre enchevêtrements (voir figure 1.21). Elle se traduit par un pic dans le facteur de structure dans les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA). La variation de  $\xi$  avec la concentration s'écrit :

$$\lambda < 1 \quad : \quad \xi(c) = (l_B/a)^{-1/7} f^{-2/7} (ac)^{-1/2} \quad (1.48)$$

$$\lambda > 1 \quad : \quad \xi(c) = (ac)^{-1/2} \quad (1.49)$$

avec  $\lambda = l_B/A$  le paramètre de charge,  $\lambda = 1$  pour  $f = f_{\text{Manning}}$ . Ces lois de variation sont obtenues en recherchant une loi de puissance indépendante de  $N$ . De plus, elle doivent

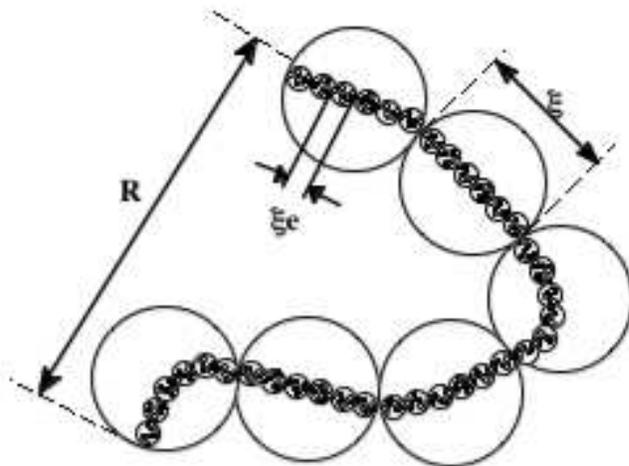


FIGURE 1.21 – Conformation d’une chaîne chargée en régime semi-dilué, on s’attend à ce que la chaîne soit étirée à une échelle  $\xi$ . Figure reproduite de [25].

décroître avec  $c$  et se raccorder, pour  $c = c^*$ , à  $R(c)$  donné par les expressions 1.43 et 1.44

Les chaînes en régime semi-dilué peuvent donc être décrites par un enchaînement de  $N/g$  blobs de taille  $\xi$  se comportant comme un polymère neutre en bon solvant [30]. Comme illustré par la figure 1.21, la conformation attendue d’une chaîne varie donc avec l’échelle d’observation  $r$  :

- $r > \xi$ ,  $r \simeq \xi \left(\frac{N}{g}\right)^{3/5}$  où  $g$  est le nombre de monomères dans un blob de taille  $\xi$
- $\xi_e < r < \xi$ , on s’attend à retrouver la conformation d’une chaîne isolée étirée décrite sur la figure 1.20 ( $r \simeq \xi_e \left(\frac{N}{g_e}\right)$ )
- $r < \xi_e$ , on retrouve une conformation ( $r \sim n^{5/3}$ ) de chaîne de polymère en bon solvant

Dans la pratique, on peut évaluer la taille de la chaîne en substituant à  $\xi$  la longueur de persistance  $L_t$ , qui donne la longueur sur laquelle la chaîne est rigide. On obtient alors  $R \simeq L_t \left(\frac{N}{L_t}\right)^{3/5}$ , valable à condition que  $g_e \sim 1$ .

#### 1.3.2.4 Polyélectrolyte et tensioactifs

Les polyélectrolytes interagissent avec les tensioactifs de charge opposée. Il en résulte la formation de complexes à l’interface de la solution et dans le volume. On rappelle ici, le comportement à l’interface.

Un polyélectrolyte ne présentant pas de caractère tensioactif peut induire une modification de la tension de surface d’une solution de tensioactif. Les figures 1.22 et 1.23 montrent, pour des solutions mixtes de polyélectrolyte et de tensioactif, l’allure des courbes de tension de surface ( $\gamma$ ) en fonction de la concentration en tensioactif. La concentration en polyélectrolyte reste constante. L’isotherme d’adsorption du tensioactif à la surface s’écrit, pour une solution idéale [31] :

$$d\gamma = -k_B T \Gamma_t d \ln(c_t c_p^{1/x}) \quad (1.50)$$

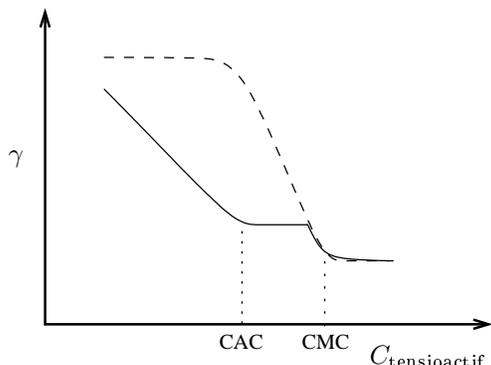


FIGURE 1.22 – CAC pour une concentration en monomères chargés inférieure à la CMC du tensioactif.

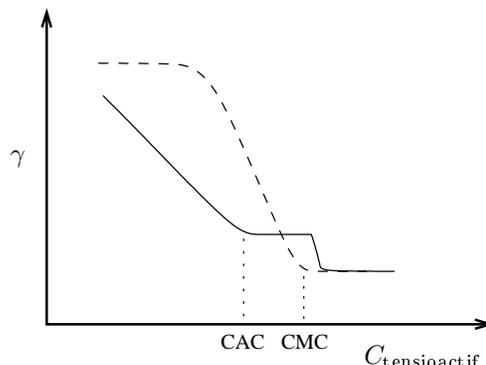


FIGURE 1.23 – CAC pour une concentration en monomères chargés supérieure à la CMC du tensioactif.

avec  $\Gamma_t$  l'excès de surface en tensioactif,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température absolue,  $c_t$  et  $c_p$  les concentrations en tensioactif et en polyélectrolytes.  $x$  représente le nombre de charges portées par une chaîne de polyélectrolyte.

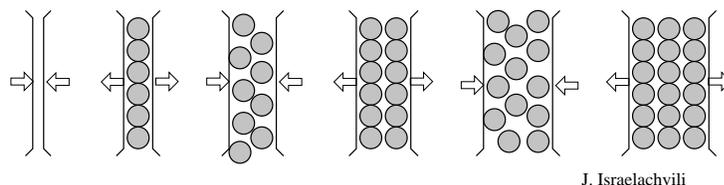
Pour des concentrations très faibles en tensioactif, la présence du polyélectrolyte entraîne une diminution de la tension de surface. Cette baisse synergique de la tension de surface est attribuée à la formation d'un complexe très actif à l'interface. Les contre-ions du tensioactif sont remplacés par les monomères chargés à l'interface. La baisse de tension de surface est suivie d'un plateau qui débute à la concentration d'agrégation critique (CAC). À partir de la CAC, des complexes polyélectrolytes-tensioactifs se forment dans le volume de la solution. La fin du plateau correspond à la concentration en tensioactif pour laquelle tous les monomères chargés ont été neutralisés par les tensioactifs. Au delà de ce point, l'augmentation de la concentration en tensioactif contribue à diminuer la tension de surface. On peut noter, sur la figure 1.23 que le plateau peut se prolonger au delà de la cmc (concentration micellaire critique). En effet, si la concentration des monomères chargés à neutraliser est supérieure à la cmc, la neutralisation dans le volume va dépeupler la surface en tensioactifs.

## 1.4 Stratifications de films

La pression de disjonction dans un film mince a été évoquée succinctement dans la section 1.1.5. Nous revenons sur cette grandeur pour la décrire plus en détail dans le cas où elle présente des oscillations. Les forces structurales qui sont associées aux oscillations seront décrites. Et enfin, la cinétique des phénomènes de stratification des films sera reliée à la viscosité dans le film.

Les oscillations de la pression de disjonction ont été prédites théoriquement par B.W. Ninham et observées expérimentalement par J. Israëlachvili [32]. La configuration envisagée est celle d'un liquide confiné par deux plaques solides. Au voisinage des parois, sur une extension de quelques diamètres moléculaires, le liquide s'ordonne et son profil de densité est oscillant. Lorsque les deux parois sont séparées d'une distance suffisamment faible, les deux zones pseudo-ordonnées se recouvrent. La densité du liquide confiné diffère

alors de sa densité en volume. En effet, comme illustré sur la figure 1.24, les molécules ont tendances à s'ordonner selon des plans parallèles aux parois. Lorsque les plaques se rapprochent, les perturbations de cet état ordonné des molécules engendrent alternativement une répulsion ou une attraction des plaques. Ces forces sont qualifiées de forces structurales. Leur portée est courte, quelques diamètres moléculaires et leur période correspond aux distances entre molécules. Dans un film mince liquide confiné par des tensioactifs,



J. Israelachvili

FIGURE 1.24 – Forces structurales associées aux réarrangements des molécules ordonnées par les parois solides se rapprochant. Les flèches indiquent le sens des forces subies par les plaques.

une structuration analogue peut exister pour des structures supra-moléculaires comme des micelles, des vésicules, ou des polymères en régime semi-dilué.

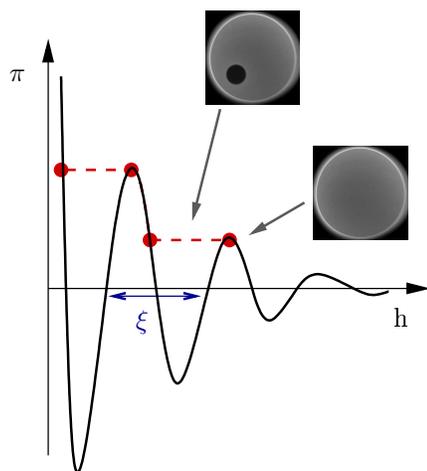


FIGURE 1.25 – Pression de disjonction oscillante associée aux forces structurales associées au réseau de polyélectrolytes en régime semi-dilué.

Alors que la portée des forces structurales impliquant des molécules est de l'ordre du nanomètre, les forces associées au réseau de polyélectrolyte ont une portée de plusieurs dizaines à une centaine de nanomètres. C'est-à-dire une portée supérieure à l'épaisseur du film. Des études expérimentales ont été menées sur des solutions de polyélectrolytes en régime semi-dilué et sur des films minces formés à partir de ces solutions [33, 34]. Les premières ont impliqué la diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS), et les secondes ont été réalisées avec une balance à film et un AFM à sonde colloïdale. Ces expériences ont permis de conclure que la structure du réseau de polyélectrolytes n'est pas affectée par le confinement dans le film. En effet, elles ont établi la correspondance entre la période des oscillations de la pression de disjonction dans les films et la longueur de corrélation  $\xi$  dans le réseau au sein de la solution.

Par ailleurs, le phénomène de stratification des films au cours du drainage peut être attribué à la structuration de la solution par les couches du réseau d'épaisseur  $\xi$ . La figure 1.25 illustre la stratification d'un film gris d'épaisseur initiale homogène. Un domaine noir de moindre épaisseur se forme pour s'étendre à l'ensemble du film. Au cours de cette transition, le film a vu son épaisseur diminuer d'une hauteur  $\Delta h = \xi$ .



# Chapitre 2

## Matériels et méthodes

Ce chapitre rassemble les différentes méthodes expérimentales mises en œuvre et les diverses techniques de préparation des solutions utilisées. Tout d'abord, je présenterai les deux expériences qui m'ont permis d'étudier le drainage des films minces (montage type "Landau Levich") ou ultra-minces (Balance à films ou TFPB pour Thin Films Pressure Balance). Ensuite, je présenterai les systèmes chimiques que j'ai utilisés : les tensioactifs permettant de stabiliser les films et les polyélectrolytes en solution. Enfin, les informations concernant la purification de l'ADN sont reportées en annexe 6.1.

### 2.1 Balance à films

La balance à film est un instrument qui permet de mesurer des forces d'interaction entre interfaces. A ce titre on peut la classer dans la catégorie des appareils de forces comme l'AFM–Atomic Force Microscopy– ou le SFA – Surface Force Apparatus.

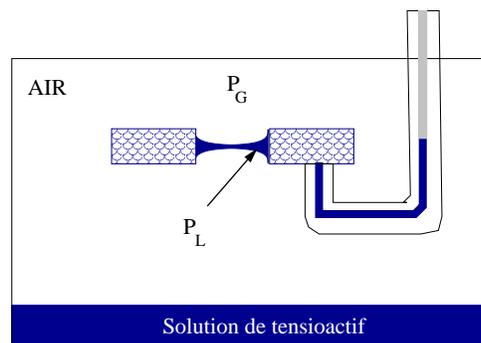


FIGURE 2.1 – Principe de la balance à film.  $P_G$  pression du gaz (air)  $P_L$  pression du liquide

Un schéma de cette cellule étanche dans laquelle est formé le film étudié est présenté sur la figure 2.1.  $P_G$  et  $P_L$  désignent respectivement la pression du gaz et du liquide à autour du film. Ce dernier est stabilisé par un tensioactif et suspendu horizontalement. Son épaisseur est inférieure à 100 nm et son rayon inférieur à un millimètre. Il est formé en augmentant la pression à l'intérieur de la cellule. A l'équilibre, la pression du gaz

est supérieure à la pression du liquide. La différence de pression appliquée compense la pression résultant de l'interaction entre les interfaces, appelée pression de disjonction. Comme son nom l'indique clairement en anglais, la balance à film permet donc d'équilibrer ("to balance") la pression dans le film par la pression du gaz.

- La balance à film permet d'accéder à deux informations :
- Une images du film vu de dessus via une caméra CCD
  - L'épaisseur du film par une méthode interférométrique

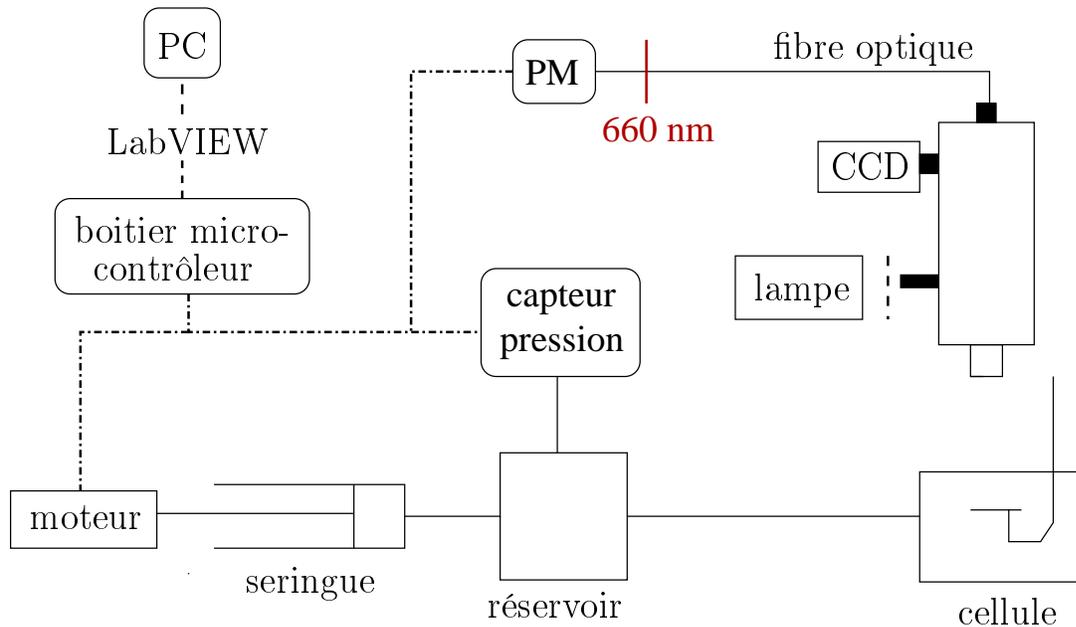


FIGURE 2.2 – Schéma de principe de TFPB

La TFPB utilisée durant ma thèse existait déjà au laboratoire. Des améliorations que nous mentionnerons plus loin ont été apportées. Un schéma de principe est représenté sur la figure 2.1. Je me propose maintenant de commenter en détail les différentes parties du dispositif.

### 2.1.1 Interfaçage

A l'exception de l'acquisition vidéo, l'ensemble du dispositif est interfacé par un programme LabVIEW (cf figure 2.1). Ce qui permet de récupérer, en continu, sur un ordinateur (PC), les informations collectées par un micro-contrôleur 32 bits (type + marque). A l'inverse des consignes peuvent être communiquées à ce micro-contrôleur.

Un programme implanté dans la zone mémoire du microcontrôleur, permet de gérer la répétition en boucle des mesures effectuées par un capteur de pression et un photomultiplicateur (PM)). L'intensité lumineuse recueillie par le PM, et la pression mesurée par le capteur de pression sont enregistrées sur le PC.

Le programme gère également l'asservissement de la pression. Après comparaison de la pression mesurée et de la consigne, le micro-contrôleur commande un moteur afin d'amener la pression à la valeur désirée.

### 2.1.2 Contrôle de la pression

Le contrôle de la pression fait intervenir un moteur pas à pas qui permet d'actionner le piston d'une seringue via un axe fileté. Afin, d'augmenter la résolution en pression, un réservoir est adjoint au corps de la seringue et à la cellule (cf figure 2.1).

La mesure de pression est effectuée à l'aide d'un capteur différentiel (MKS 223 BD-00100) dont la gamme est de 100 mbar et la précision de quelques pourcents. La différence entre la pression atmosphérique et la pression dans la cellule est convertie en tension électrique comprise entre 0V et 5V. La valeur de cette tension est numérisée par un convertisseur analogique-numérique. Elle est convertie par le micro-contrôleur en une valeur de pression. Puis elle est transmise au PC et affichée grâce à l'interface LabVIEW.

L'asservissement de la pression s'effectue en actionnant le moteur à trois vitesses différentes. La vitesse imposée au moteur est d'autant plus faible que la pression mesurée est proche de la consigne. On impose l'un des 3 régimes de vitesse pour les différences comprises dans les gammes 0 Pa–15 Pa, 15 Pa–50 Pa, 50 Pa et plus. Les variations de pression sont contrôlées à quelques Pascals près. C'est donc la précision du capteur qui limite la précision de la mesure

### 2.1.3 Mesure d'épaisseur

En imposant une surpression dans la cellule, le ménisque de solution situé dans le trou s'aplanit. La formation du film commence. L'épaisseur de liquide diminue progressivement ce qui provoque l'apparition une succession de franges d'interférences (cf Eq. 2.1). La mesure de l'amplitude des interférences observées va permettre de s'affranchir d'une mesure de l'intensité lumineuse incidente. Et l'épaisseur du film va pouvoir être reliée à l'intensité réfléchie.

Commençons par une description de la partie optique du dispositif expérimental. Comme le montre figure 2.1, un boîtier optique surplombe la cellule. Il est schématisé de façon plus détaillée sur la figure 2.1.3. Une lampe halogène (marque + type) éclaire le film en lumière polychromatique. L'intensité du faisceau est modulée à l'aide d'un hacheur (chopper). En haut du boîtier, une partie de la lumière réfléchie par le film est collectée par une canne optique. La lumière est guidée par une fibre optique jusqu'au PM (HAMAMATSU type R 1617) placé derrière un filtre interférentiel (660 nm). La lumière est collectée sur une surface de quelques  $\mu\text{m}^2$ .

L'expression de la réflectivité du film, ou rapport de l'intensité réfléchie à l'intensité incidente, est donnée classiquement par l'équation 2.1. La grandeur à déterminer est l'épaisseur ( $h_0$ ). L'indice de réfraction ( $n$ ), la longueur d'onde ( $\lambda$ ) sont connues. L'intensité réfléchie ( $I_r$ ) est mesurée avec le PM et l'intensité incidente ( $I_0$ ) doit être éliminée, ce que permet la normalisation proposée par Scheludko.

$$\frac{I_r}{I_0} = \frac{\frac{(n^2-1)^2}{4n^2} (\sin(2\pi n \frac{h_0}{\lambda}))^2}{1 + \frac{(n^2-1)^2}{4n^2} (\sin(2\pi n \frac{h_0}{\lambda}))^2} \quad (2.1)$$

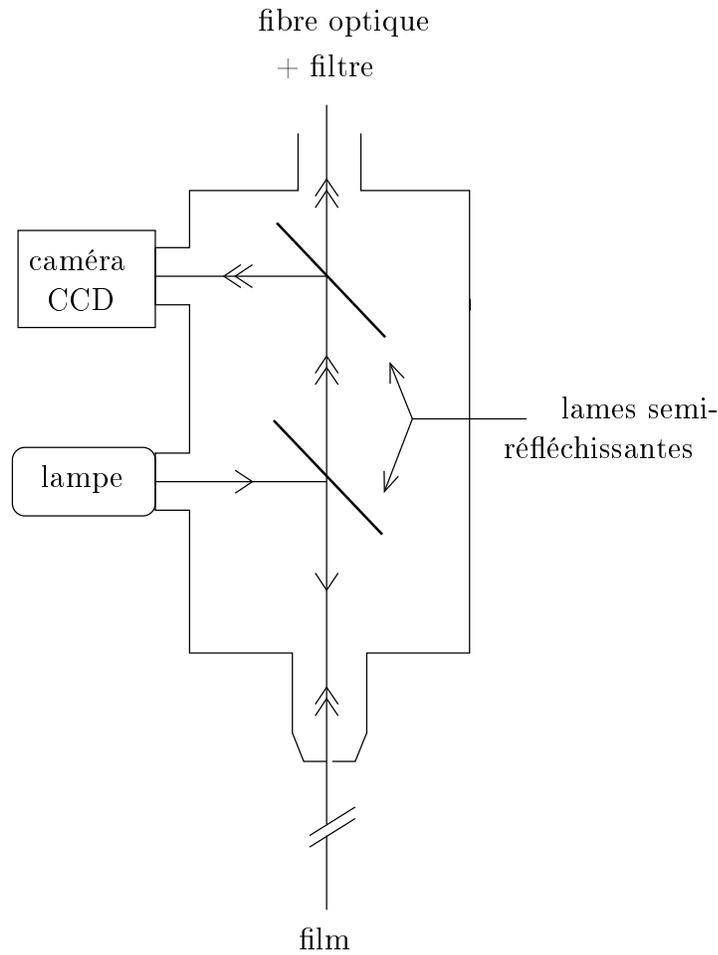


FIGURE 2.3 – Boitier optique

**Normalisation de Scheludko** L'épaisseur du film est obtenue par une méthode interférométrique due à Scheludko dans les années 1950 [35]. Il s'agit de considérer l'intensité réfléchie comme l'excès d'intensité par rapport à l'intensité minimale. On normalise proprement dit en exprimant cet écart comme une fraction de sa valeur maximale. Il est d'usage de noter  $\Delta$  l'intensité ainsi exprimée.

$$\Delta = \frac{I_r - I_{min}}{I_{max} - I_{min}} \quad (2.2)$$

$I_{max}$  et  $I_{min}$  sont les intensités maximales et minimales, respectivement. En notant  $\phi = \frac{2\pi}{\lambda}nh_0$  :

$$\begin{aligned} I_{min} &= I_r(\phi = 0) = 0 \\ I_{max} &= I_r(\phi = \frac{\pi}{2}) = \frac{\frac{(n^2-1)^2}{4n^2}}{1 + \frac{(n^2-1)^2}{4n^2}} I_0 \end{aligned}$$

d'où

$$\Delta = \frac{I_r}{I_0} \frac{1 + \frac{(n^2-1)^2}{4n^2}}{\frac{(n^2-1)^2}{4n^2}} \quad (2.3)$$

En substituant  $\frac{(n^2-1)^2}{4n^2}$  au numérateur de l'équation 2.1 par son expression tirée de l'équation 2.3, il vient :

$$h_0 = \frac{\lambda}{2\pi n} \arcsin\left(\left(\frac{\Delta}{1 + \frac{(n^2-1)^2}{4n^2}(1 - \Delta)}\right)^{\frac{1}{2}}\right) \quad (2.4)$$

Cette normalisation présente l'avantage d'éviter une mesure de l'intensité incidente qui serait délicate compte tenu de l'encombrement de la cellule. En outre, elle permet de s'affranchir de l'effet des sources présentes dans le laboratoire et des réflexions dans le boîtier et la cellule. Une détection synchrone et le chopper permettent de moduler l'intensité lumineuse à basse fréquence pour augmenter le rapport signal sur bruit. L'épaisseur est mesurée à quelques nanomètres près

## 2.1.4 Imagerie

L'autre voie d'acquisition, consiste à capturer des séquences d'images des films ultraminces. A cette fin, on utilise une caméra CCD couplée à un objectif de microscope (Zeiss  $\times 5$ ). Un adaptateur a été usiné au laboratoire pour permettre d'utiliser cet objectif, en complément d'un premier (Zeiss  $\times 20$ ) de diamètre différent.

Deux caméras ont été utilisées :

- Pulnix C6, couleur, champ : 1,2 mm, résolution :  $2,6 \mu\text{m}^2 \cdot \text{pixel}^{-1}$
- JAI, noir et blanc, champ : 1,8 mm, résolution :  $4,7 \mu\text{m}^2 \cdot \text{pixel}^{-1}$

Dans les deux cas l'image obtenue a une dimension de 720 pixels  $\times$  576 pixels. La figure 2.1.3 permet de voir le chemin suivi par la lumière réfléchiée par le film et déviée vers la caméra.

En se référant à la figure 2.1, on peut voir que le couvercle de la cellule doit être traversé par la lumière. Ce couvercle était constitué d'un disque de plexiglas de 10 mm d'épaisseur. Les réflexions de la lumière causées par le plexiglas entraînent une baisse de contraste des images. Un couvercle, muni d'une fenêtre inclinée d'environ  $15^\circ$  a été fabriquée au laboratoire de façon à éviter le retour de la lumière réfléchiée dans l'objectif [36]. Une fenêtre en saphir a été choisie pour sa bonne conductivité thermique. En effet, dans le cas où on augmente la température de la cellule, la condensation peut rendre la prise d'image impossible.

La figure 2.4 montre deux images de films similaires, avec et sans la fenêtre inclinée. L'augmentation du contraste et de la netteté des images est très claire. L'acquisition des images a été réalisée à l'aide du logiciel commercial FastForward.

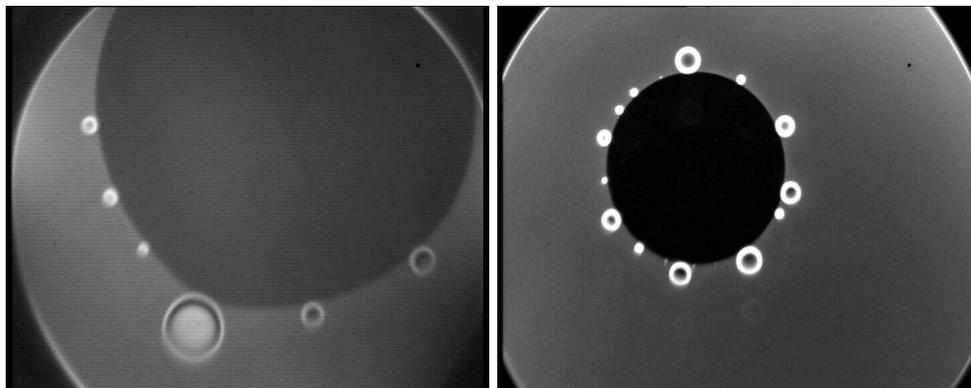


FIGURE 2.4 – Exemples d’images obtenues avec la fenêtre d’origine plane (à gauche) et avec nouvelle fenêtre inclinée (à droite).

### 2.1.5 Cellule et support du film – plat poreux

Comme le montre la figure 2.1, la TFPB comporte une cellule étanche dans laquelle est formé le film. La solution est introduite dans un tube de verre coudé en U dont l’extrémité la plus courte est terminée par un disque en verre fritté; la figure 2.5 un de ces plats poreux. Ce disque est percé d’un trou de 2,1 mm de diamètre dans lequel se forme le film. Le disque poreux sert alors de réservoir de solution. La paroi de la cellule est double de façon à pouvoir faire circuler un liquide qui thermostatise la cellule. Nous n’avons pas utilisé cette thermostatation. En effet, le couvercle de la cellule reste à température ambiante et les gradients de température ainsi créés peuvent avoir une influence sur les mesures [37]. Des mesures à température contrôlée nécessitent de thermaliser toutes les parois de la cellule.

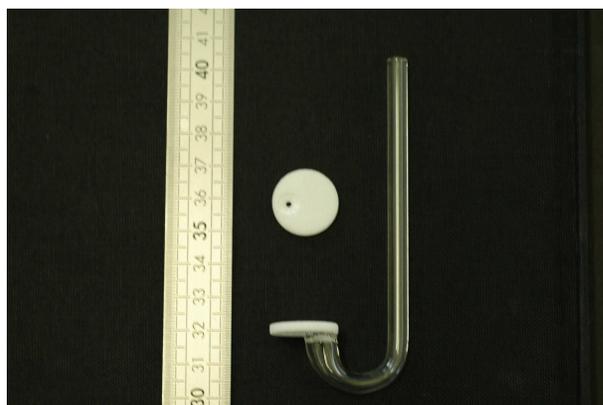


FIGURE 2.5 – Disque poreux en verre fritté seul et vu de dessus (à droite); plat poreux complet constitué du disque raccordé au tube (à droite)

Les disques poreux utilisés sont des disques filtrants achetés chez ELLIPSE. Dans un premier temps, les disques seuls sont pré-perçés au laboratoire. Cette opération est impossible si le tube et le disque sont déjà soudés, car l’ensemble est alors trop fragile. On utilise pour le pré-perçage une pointe diamantée (DREMEL 7120) de forme ellipsoïdale

(diamètre 6,7 mm). On forme ainsi une cuvette dans le disque. Le disque a une épaisseur de 2,7 mm. Au centre de la zone pré-percée, l'épaisseur n'est plus que d'un millimètre environ. La société ELLIPSE assemble ensuite ces disques pré-percés et les tubes dont le diamètre intérieur est de 2,8 mm. Enfin le trou est percé à la main à l'aide d'un foret de perceuse. Les dimensions du trou (diamètre et hauteur), déterminent la pression minimale qui permet de former un film plan [38]. Le diamètre de 2,1 mm et la hauteur de 1,1 mm permet de travailler avec une pression de 100 Pa. Les pores des disques utilisés dans cette thèse ont une taille s'étendant de 16  $\mu\text{m}$  à 40  $\mu\text{m}$  (porosité 3).

Avant utilisation, les disques poreux sont nettoyés en les faisant bouillir deux fois dans l'acétone puis deux fois dans l'eau. Environ 500 mL sont ensuite injectés dans le tube et traverse le disque. Le disque poreux est ensuite séché à l'étuve, à une température de 60 °C. Avant les mesures, le disque poreux peut être trempé dans la solution durant plusieurs heures ou une nuit. Alternativement, on peut faire circuler la solution dans le poreux en remplissant le tube à plusieurs reprises consécutivement. Pour assurer la saturation de l'atmosphère dans la cellule, une petite quantité de la solution est versée dans un béccher dans la cellule.

### 2.1.6 Mesure de la pression de disjonction

La pression de disjonction  $P_i$  est donnée par la différence entre la pression  $P_G$  de l'air présent dans la cellule et celle du liquide  $P_L$ . A l'équilibre, elle correspond à la pression appliquée au film en tenant compte des pressions hydrostatique et capillaire de la solution présente dans le tube. La valeur de  $P_i$  est donnée par la relation suivante :

$$\Pi = P_G - P_L = P_G - P_{\text{atm}} + \frac{2\gamma}{r_{\text{tube}}} - \Delta\rho gh \quad (2.5)$$

avec  $P_{\text{atm}}$  la pression atmosphérique,  $\gamma$  la tension de surface de la solution,  $r_{\text{tube}}$  le rayon du tube,  $g$  l'accélération de la pesanteur, et  $h$  la hauteur de solution dans le tube, comptée à partir du niveau du film. Enfin,  $\Delta\rho$  est la différence entre les masses volumiques de la solution et de l'air. Cette dernière est négligée et la masse volumique de la solution prise égale à celle de l'eau, compte tenu des faibles concentrations étudiées. Le rayon du tube est déterminé avec un pied à coulisse avec une précision de quelques centièmes de millimètre.

On mesure  $h$  comme suit. La distance verticale entre le niveau du trou et le haut du tube est mesurée, pour chaque tube, avec une précision de 0,1 mm avec un Palmer et des cales de précision. La précision est limitée par l'état de l'extrémité du tube. Cette distance étant connue, la mesure est effectuée en remplissant le tube, mais en veillant toujours à ce que le ménisque soit présent. La hauteur  $h$  est alors déterminée avec une précision de 1 mm, ce qui correspond à une pression de 10 Pa. Le fait de remplir le tube présente deux intérêts. D'une part, la pression mesurée par le capteur est ramenée dans une gamme où sa précision est meilleure. D'autre part, cela rend le niveau de la solution dans le tube visible, contrairement au cas où il se trouve dans la cellule. La précision sur la pression appliquée au film est donc d'environ 10 % ; elle limitée par l'incertitude sur  $h$ .

## 2.2 Dispositif d'entraînement de films

Il s'agit ici de mesurer l'épaisseur d'un film liquide lorsqu'on le tire hors d'un bain de solution. Le but est d'étudier et de quantifier le rôle de l'interface sur l'accroissement de l'épaisseur initiale d'un film formé sur un support tiré hors d'une solution. Il s'agit de sortir une plaque solide hors de la solution et de mesurer l'épaisseur du film mince entraîné.

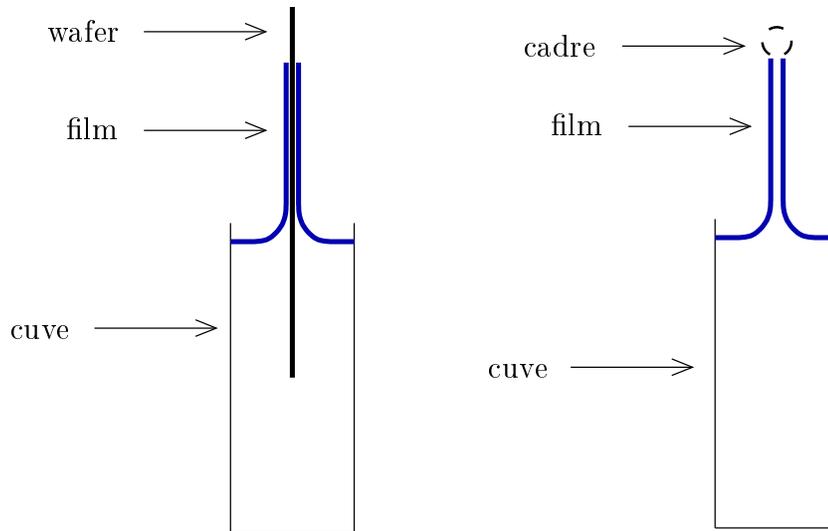


FIGURE 2.6 – Principe LLD et Frankel

L'objet de l'expérience est de mesurer l'épaisseur d'un film mince, c'est-à-dire l'épaisseur juste après sa formation et avant qu'il ne draine. Lors de ce travail deux dispositifs ont été élaborés, permettant le tirage de films et la mesure de l'épaisseur du film formé. Dans les deux cas, les films sont formés en tirant, à vitesse contrôlée, une plaque hors de la solution étudiée. La solution est placée dans une cuve de dimensions  $50 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$  ce qui permet de n'utiliser qu'une petite quantité de solution pour chaque expérience. Au cours de l'expérience, la plaque reste fixe dans le référentiel du laboratoire et c'est la cuve qui descend à vitesse constante. Une platine à translation (Newport UTS 150CC) couplée à un contrôleur (Newport SMC100CC) permet de contrôler la vitesse de la cuve pour en faire sortir le support du film. La vitesse peut varier de  $1 \mu\text{m/s}$  à  $40 \text{ mm/s}$ .

Pour mesurer l'épaisseur du film on a mis en place deux montages utilisant des interférences. Le premier utilise une lumière monochromatique (cf 2.2.1) et nécessite d'observer le drainage du film mince jusqu'au film noir de Newton. Le second (cf 2.2.2), permet de faire une mesure instantanée.

### 2.2.1 Lumière monochromatique

Un faisceau lumineux émis par une diode LASER  $\lambda=633 \text{ nm}$  est haché par un chopper avant d'éclairer le film. La lumière réfléchiée, est renvoyée par un cube séparateur vers une

photo-diode. Le chopper et une détection synchrone permettent de moduler l'intensité de la lumière émise par le laser et d'obtenir un bon rapport signal sur bruit. Une interface (LabVIEW) permet de synchroniser l'enregistrement du signal de la photo-diode et la mise en mouvement de la platine. Ce dispositif est inspiré par celui décrit par Berg et al. [19].

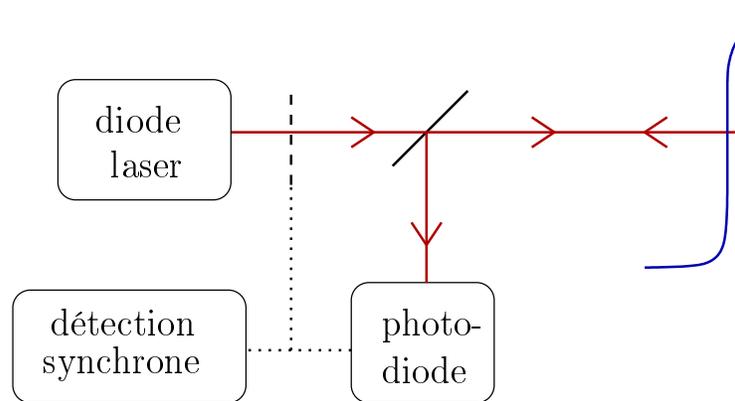


FIGURE 2.7 – Montage pour la mesure d'épaisseur de film avec une source monochromatique

Comme on peut le voir sur la figure 2.2.1 le signal détecté montre les interférences entre les faisceaux réfléchis aux interfaces du film. L'épaisseur du film est atteinte en comptant les extrema d'interférences. Le temps initial  $t_0$  est pris au moment où l'intensité dépasse une valeur seuil et la fin du drainage est indiquée par la formation du film noir. Cette méthode impose donc une acquisition et un enregistrement du signal en continu. L'épaisseur du film est ensuite reconstruite point par point au cours du temps. En effet, la différence d'épaisseur entre deux extrema observés vaut  $\frac{\lambda}{4n}$ . On obtient typiquement la courbe présentée sur le figure 2.2.1. L'épaisseur initiale est ensuite déduite en extrapolant cette courbe au temps  $t_0$ .

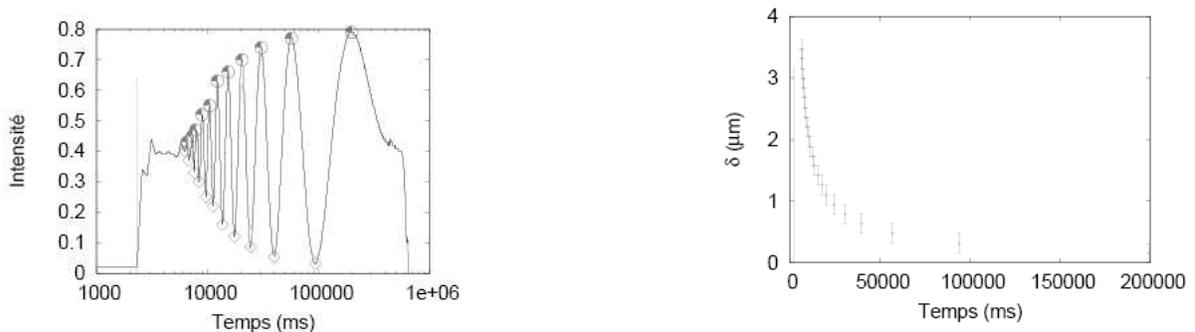


FIGURE 2.8 – Signal typique, à gauche. Épaisseur reconstruite en fonction du temps à droite

Ces mesures ont permis de valider l'expérience et d'obtenir les premières mesure confirmant l'effet d'épaississement dû à la présence de tensioactifs.

Malheureusement, cette méthode de mesure présente un certain nombre d'inconvénients :

- Pour obtenir l'épaisseur lors du tirage, il faut attendre le film noir qui nous donne une épaisseur de référence. C'est un inconvénient majeur. En effet, le film ne s'amincit pas jusqu'au bout. Il y a un front de démouillage qui recule au cours du temps et qui passe à travers le spot laser. Or celui-ci peut avoir une forme compliquée [39]. L'analyse est donc délicate et on perd en précision sur la mesure de l'épaisseur.
- Il faut faire un certain nombre d'approximations pour obtenir l'épaisseur désirée : en particulier, il est difficile de placer exactement le temps  $t=0$  auquel le film est formé. Cette valeur est pourtant nécessaire. En effet, il faut extrapoler la courbe de drainage à temps nul. C'est donc la cause d'une incertitude importante sur l'épaisseur.

C'est pourquoi, le dispositif a été modifié en remplaçant la photo-diode par un spectromètre qui réalise une acquisition polychromatique et permet de s'affranchir de l'observation du drainage intégral.

## 2.2.2 Lumière polychromatique

Ici encore, on mesure la lumière réfléchie par le film liquide. Mais la lumière émise est polychromatique donc, à l'aide d'un spectromètre, il est possible d'extraire le coefficient de réflexion (ou réflectivité) en fonction de la longueur d'onde et d'en déduire une mesure instantanée de l'épaisseur.

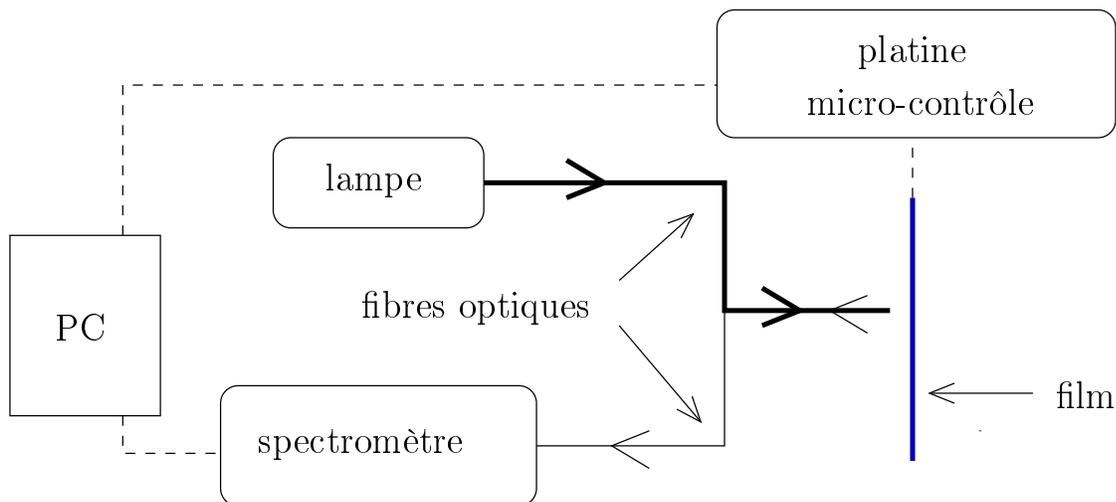


FIGURE 2.9 – Montage pour la mesure d'épaisseur de film avec une source polychromatique

La lumière est émise par une lampe halogène (LS-100 OceanOptics). Elle est ensuite guidée vers le film en incidence normale par un réseau de sept fibres. La figure 2.10 montre la disposition des différentes fibres qui permettent de guider la lumière de la lampe vers le film et du film vers le spectromètre.

Le spectromètre utilisé est un spectromètre USB 400 (Ocean Optics). Sa bande passante s'étend de 350 nm à 1000 nm. Il contient un réseau de 600 lignes espacées de 500 nm

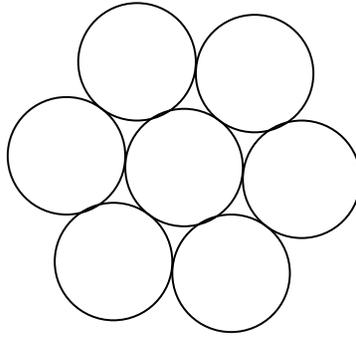


FIGURE 2.10 – Représentation en coupe du réseau de fibres optiques. Les fibres périphériques permettent l'éclairage du film et la fibre centrale permet de guider la lumière réfléchie jusqu'au spectromètre

dispersant la lumière qui entre par une fente de  $25\ \mu\text{m}$ . Un réseau CCD de 3648 pixels permet de détecter la lumière dispersée. Une allure typique de la réflectivité du film ainsi mesurée, est présentée sur la figure 2.11.

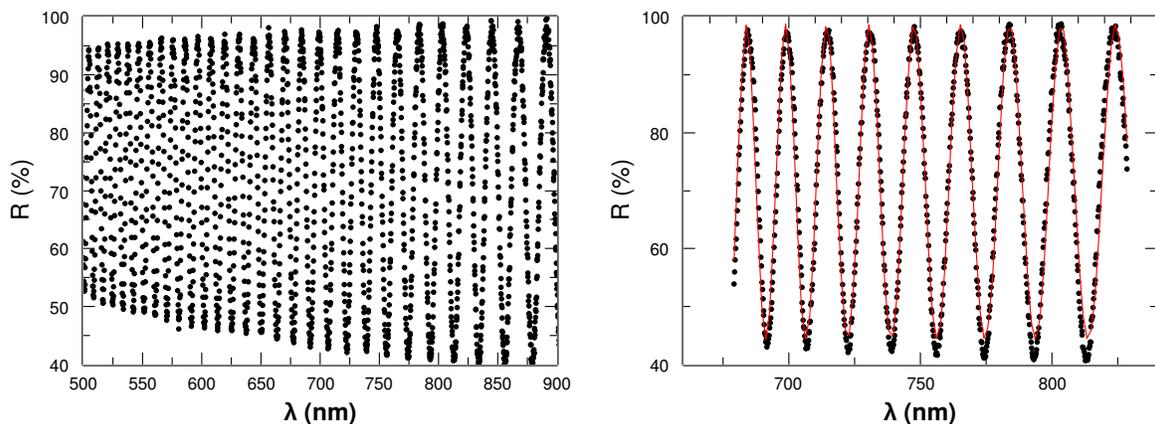


FIGURE 2.11 – Signal collecté par le spectromètre et ajustement sur quelques périodes

Le signal est donc acquis en continu avec une résolution temporelle de 10 ms à 100 ms selon les conditions expérimentales.

L'épaisseur du film est déterminée en ajustant la réflectivité mesurée avec son expression analytique (cf 2.6), où  $n$  est l'indice de réfraction de la solution,  $h_0$  l'épaisseur initiale du film, et  $d$  un décalage constant.

$$\frac{I}{I_0} = A \frac{\frac{(n^2-1)^2}{4n^2} (\sin(2\pi n \frac{h_0}{\lambda}))^2}{1 + \frac{(n^2-1)^2}{4n^2} (\sin(2\pi n \frac{h_0}{\lambda}))^2} + d \quad (2.6)$$

On commence par mesurer l'intensité incidente  $I_0$  après chauffage de la lampe. Une quinzaine de minutes suffit à éviter toute dérive due à la température. L'indice de réfraction moyen est mesuré indépendamment avec un réfractomètre d'Abbe. Les paramètres ajustés

sont donc  $A$ ,  $h_0$ , et  $d$ . La valeur de l'épaisseur est mesurée avec une précision supérieure à 5%.

## 2.3 Systèmes

### 2.3.1 Tensioactifs

Différents tensioactifs ont été utilisés pour mener à bien l'étude du drainage des films. Le bromure de dodecyltriméthylammonium (DTAB) est un tensioactif cationique, très classique. Le n-Dodecyl- $\beta$ -maltoside ( $C_{12}G_2$ ) et le l'hexaéthylèneglycol-monododecyléther ( $C_{12}E_6$ ), sont les tensioactifs qui ont été utilisés dans le cadre du réseau européen SOCON (Self Organisation under CONfinement), auquel est associé le groupe *Interfaces Liquides*, dans lequel j'ai effectué ma thèse. Ces tensioactifs sont donc particulièrement intéressants parce qu'ils font l'objet d'études variées dans les différentes équipes du réseau (voir par exemple [40, 12, 11]). Ils ont été choisis parce qu'ils présentent des parties polaires de taille et d'hydrophilie différentes. De plus, le  $C_{12}G_2$  entre dans la catégorie des tensioactifs à base de sucres, qui suscitent un vif intérêt compte tenu de leur biodégradabilité et des possibilités de leur synthèse à partir de composés extraits de sources renouvelables comme les végétaux. Par ailleurs, ce sont des tensioactifs neutres qui permettent de varier l'interaction avec les polymères présents en solution.

Le bromure de dodecyltriméthylammonium (DTAB  $\sim 99\%$ ) (N°CAS 1119-94-4), fourni par Sigma-Aldrich a été recristallisé trois fois. Une masse de 20,0 g de DTAB est dissoute dans environ 200 mL d'acétone. Le montage à reflux est thermostaté à 100 °C, sous agitation. De petites quantités d'éthanol sont ajoutées progressivement pour observer la dissolution complète. Environ 6 mL d'éthanol ont été ajoutés au total.

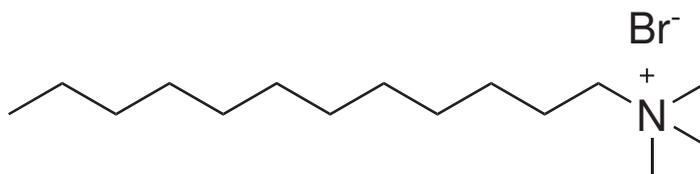


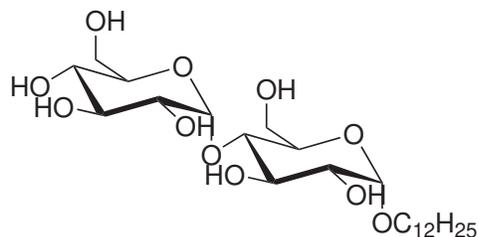
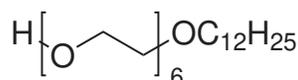
FIGURE 2.12 – Bromure de dodecyltriméthylammonium (DTAB).

Le n-Dodecyl- $\beta$ -maltoside ( $C_{12}G_2 > 99,5\%$ ) (N°CAS 69227-93-6), fourni par Glycon Biochemicals a été utilisé en l'état (cf 2.13).

L'hexaéthylèneglycol-monododecyléther ( $C_{12}E_6 \geq 98\%$ ) (N°CAS 3055-96-7), fourni par Sigma-Aldrich a été utilisé en l'état (cf 2.14).

### 2.3.2 Polyélectrolytes

Afin d'étudier l'interaction entre les tensioactifs et des polyélectrolytes, nous avons travaillé sur des PAMPS. Il s'agit d'un copolymère d'acrylamide (AM) et d'acrylamidométhylpropanesulfonate (AMPS) (voir figure 2.15). Les copolymères AM sont chargés

FIGURE 2.13 – n-Dodecyl- $\beta$ -maltoside ( $C_{12}G_2$ )FIGURE 2.14 – hexaethylèneglycol-monododecyléther ( $C_{12}E_6$ )

négativement et leur stoechiométrie donne la charge du polymères. Au cours de mon travail de thèse, j'ai utilisé des polymères chargés à 10%, 25%, 50% et 75%. Le caractère hydrosoluble des PAMPS à température ambiante et les études de leurs propriétés menées antérieurement [41, 25, 42, 43] en font des candidats de choix.

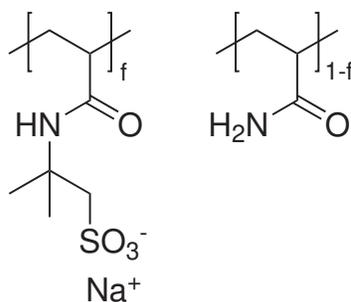


FIGURE 2.15 – PAMPS : copolymère d'acrylamide (AM) et d'acrylamidométhylpropanesulfonate (AMPS).

Les PAMPS ont été synthétisés par SN Fløeger pour l'Institut Français du Pétrole, sous forme de solution aqueuse de concentration 20% en masse. Ils nous ont été donnés par Jean-François Argillier.

Ces solutions ont été ultra-filtrées, sous une pression de 1,5 bars à travers une membrane (Millipore) retenant les composés de masse supérieure à 30 kDa. Chaque ultrafiltration a été effectuée sur 150 mL de solution rincée avec 800mL d'eau distillée ultrapure. Les solutions de PAMPS ainsi lavées des résidus de synthèse ont ensuite été lyophilisées. La lyophilisation a été réalisée à l'aide d'un dispositif élaboré au laboratoire par Mehdi Zeghal. La solution de polyélectrolytes ( $\sim 80$  mL), contenue dans un ballon, est préalablement figée sur les parois en le tournant manuellement dans l'azote liquide. Le ballon est ensuite connecté à un piège à vide ( $\sim 10^{-2}$  bars) et refroidi à l'azote liquide; ce qui

procure à ce montage une efficacité supérieure aux lyophilisateurs commerciaux.

## 2.4 Méthodes de caractérisation

### 2.4.1 Viscosimétrie

Les mesures de viscosité ont été effectuées à l'aide de deux rhéomètres adaptés à la gamme de viscosité et de taux de cisaillement :

- Les viscosités des solutions de polyélectrolytes, environ dix fois supérieures à celle de l'eau, ont été mesurées à l'aide d'un rhéomètre Physica MCR 300 de la société Anton Paar. Ce rhéomètre permet des mesures à température contrôlée grâce à un module Peltier (TEK 150 P-C). Une géométrie cône-plan a été employée pour sa commodité d'utilisation et la faible quantité de solution requise. Une cloche en plexiglas, fabriquée au laboratoire, évite l'évaporation. De plus, cette cloche dispose d'une rigole remplie d'eau pour saturer l'atmosphère autour de l'échantillon.
- Les viscosités des solutions de tensioactifs, plus faibles que les précédentes ont été mesurées en utilisant un rhéomètre Low shear 30 Contraves prêté par le laboratoire FAST<sup>1</sup>. Une géométrie double Couette (cylindres coaxiaux à double entrefer) permet à ce viscosimètre de mesurer des viscosités très faibles (environ dix fois inférieures à celle de l'eau). La mesure se fait grâce à un fil de torsion relié à un cylindre qui trempe dans la solution. La cuve contenant la solution tourne pour exercer un cisaillement sur le liquide. Le liquide est maintenu à température constante de 23,5 °C pendant l'expérience.

### 2.4.2 Tensiométrie

Les tensions de surface ont été mesurées selon des méthodes dérivées de la méthode de Wilhelmy [4]. Il s'agit de mesurer la force capillaire que subit une plaque qu'on extrait de la solution. Nous avons eu recours à deux méthodes de mesure équivalentes, en utilisant soit une plaque soit un étrier.

Sur la figure 2.16, sont schématisés le type de plaque et l'étrier qui ont été utilisés. La force capillaire exercée par la solution sur la plaque ou sur la traverse de l'étrier est mesurée à l'aide d'un capteur de force. Le capteur mesure une force verticale, ce qui impose que l'angle de contact sur la plaque soit nul. Cette condition est vérifiée pour la plaque car elle est poreuse. Dans le cas de l'étrier, elle l'est aussi puisque le film formé lors de la mesure s'accroche à la traverse. Ces deux méthodes permettent de s'affranchir de l'adsorption irréversible des tensioactifs, comme cela peut se produire sur une plaque en platine. Nous allons maintenant décrire brièvement le protocole utilisé pour les mesures effectuées avec la plaque et avec l'étrier :

- Pour les mesures faites avec la plaque, le récipient contenant la solution est posé sur un support-élévateur abaissé manuellement. La plaque est préalablement imbibée d'eau MilliQ ultra-pure. Le capteur de force NIMA a été utilisé avec le logiciel

---

1. Fluides, Automatique et Systèmes Thermiques

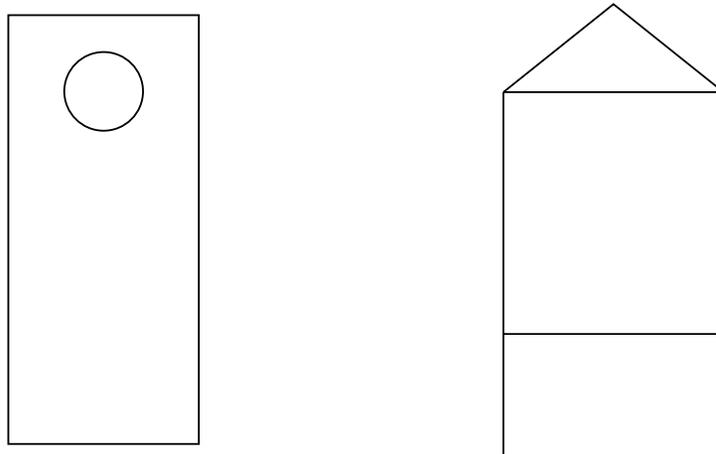


FIGURE 2.16 – Plaque de papier poreux de largeur 10,5 mm. Etrier en platine de largeur 20 mm, et de hauteur 10 mm (distance entre la traverse et le bas des montants).

d’interfaçage NIMA et le processeur NIMA. La mesure est répétée au moins trois fois, pour en vérifier la reproductibilité. La précision est supérieure à  $0,5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ .

- Pour les mesures faites avec le cadre, un moteur pas à pas l’élève hors de la solution à vitesse contrôlée. Le cadre est préalablement nettoyé à haute température par passage dans une flamme générée à l’aide d’un mélange d’oxygène et d’acétylène. Le capteur de force et le moteur sont utilisés via une interface LabVIEW. Ce dispositif a été réalisé au laboratoire. La précision est supérieure à  $0,2 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ .

La solution considérée est toujours contenue dans une cuve en Teflon d’au moins 3 cm de diamètre de façon à éviter les effets de bord.

### 2.4.3 Conductimétrie

La conductivité électrique des solutions de polyélectrolytes a été mesurée à l’aide d’un conductimètre EUTECH Cyberscan PCD6500 prêté par Mehdi Zeghal. Cet appareil est équipé d’un système de compensation de l’effet de la température. Nous avons utilisé une électrode (EC 620165) constituée d’une cellule à quatre pôles, qui permet de s’affranchir des effets de polarisation. La fréquence de la tension appliquée entre les pôles est de 2 kHz. Les solutions de PAMPS ont été préparées dans des récipients en plastique afin d’éviter la contamination par des ions provenant du verre. Deux solutions tampon (HANNA instruments) de conductivité connue ont permis l’étalonnage. Les conductivités respectives de ces solutions sont  $84 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  et  $1413 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , à une température de  $25^\circ\text{C}$ .

### 2.4.4 AFM à sonde colloïdale

Les mesures de forces oscillantes dans les solutions de PAMPS ont été faites avec un AFM à sonde colloïdale, en collaboration avec l’équipe de Regine von Klitzing<sup>2</sup>. La

mesure consiste à approcher, à travers la solution, une bille de silice (la sonde) d'un wafer de silicium. La déflexion du cantilever, sur lequel est collée la sonde est mesurée au cours de l'approche. La raideur du cantilever étant connue, on obtient la force subie par la sonde.

Un AFM commercial MFP (Molecular Force Probe) produit par Asylum Research a été utilisé pour ces expériences. Les sondes sont des particules de silice (Bang Laboratories) de rayon 3,35  $\mu\text{m}$ . Ces particules sont collées à l'aide d'une colle epoxy sur des cantilever sans pointe (Ultrasharp Contact Silicon Cantilevers, CSC12). Les cantilevers sont nettoyés par un traitement plasma juste avant les mesures afin d'éliminer les substances organiques. Les wafers sont traités selon le protocole RCA [44] et stockés dans de l'eau milli-Q jusqu'à leur utilisation. Ils sont séchés à l'azote, juste avant d'être utilisés. Une goutte de la solution étudiée est alors déposée dessus. L'oxyde de silicium et les PAMPS étant négativement chargés, il n'y a en général pas d'adsorption.

La force  $F$  est mesurée en fonction de la distance d'approche  $h$ . Le rayon de la sonde est important par rapport à la distance entre la sonde et le substrat ( $< 100 \text{ nm}$ ). Cela permet d'utiliser l'approximation de Derjaguin [32] pour calculer l'énergie d'interaction par unité de surface  $E$  entre la sonde et le substrat

$$E(h) = \frac{F(h)}{2\pi R} \quad (2.7)$$

avec  $R$  le rayon de la sonde. Une dérivation supplémentaire permet d'obtenir, au signe près, la pression de disjonction.

### 2.4.5 Mesure de la masse molaire des polyélectrolytes

Pour obtenir la masse molaire des polyélectrolytes, on a utilisé une méthode classique de diffusion statique de la lumière.

La variation de la pression osmotique avec la concentration est donnée par le développement du Viriel (sur lequel nous reviendrons par la suite). Cette variation traduit le coût énergétique de création d'une fluctuation de concentration. En particulier, dans le cas d'une solution diluée, on peut montrer que celle-ci est inversement proportionnelle à la masse molaire des objets. Pour de petits objets en solution, une fluctuation locale de concentration entraîne une fluctuation d'indice de réfraction. Or, les inhomogénéités de l'indice de réfraction dans un milieu provoquent une diffusion de la lumière. L'intensité de la lumière diffusée est d'autant plus importante que cette variation est forte. La diffusion de lumière permet donc d'accéder à la masse molaire des objets présents en solution.

**Diffusion statique de la lumière** Le schéma de principe de l'expérience est donné sur la figure 2.4.5. L'intensité ( $I$ ) de la lumière diffusée dans la direction  $\theta$  peut s'écrire sous la forme d'un produit de quatre facteurs :

$$I - I_{\text{solvant}} = \text{constante instrumentale} \times \text{facteur angulaire} \\ \times \text{constante optique} \times \text{facteur de fluctuations de concentraion}$$

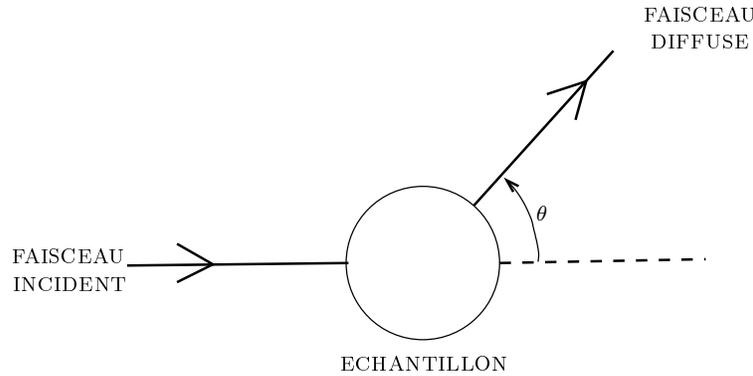


FIGURE 2.17 – Schéma de principe de la diffusion

- La constante instrumentale dépend de l'intensité du faisceau incident ( $I_0$ ), de la distance ( $d$ ) séparant l'échantillon du détecteur
- La constante optique dépend des paramètres optiques : longueur d'onde de la lumière ( $\lambda$ ), indice de réfraction ( $n$ ) de l'échantillon, variation de l'indice avec la concentration ( $\frac{dn}{dc}$ )
- Le facteur angulaire trouve son origine dans l'anisotropie du phénomène de diffusion.
- Le facteur de fluctuations de concentration est le terme qui contient l'information sur les propriétés de l'échantillon. Ici, la masse molaire des polyélectrolytes est la grandeur d'intérêt.

**Principe de la mesure de la masse molaire** Dans le cas d'une solution diluée de polymères, la taille des pelotes ( $\sim 20$  nm) est très inférieure à la longueur d'onde de la lumière. Ces pelotes vont donc se comporter comme des centres de diffusion et l'on va pouvoir appliquer la théorie expliquée précédemment.

Pour exprimer l'intensité de façon absolue, c'est-à-dire en s'affranchissant des paramètres liés au dispositif expérimental (facteurs optiques et angulaires), on définit le rapport de Rayleigh :

$$R_\theta = \frac{I}{\text{constante instrumentale} \times \text{facteur angulaire}} \quad (2.8)$$

$R_\theta$  a pour dimension l'inverse d'une longueur. L'excès d'intensité de diffusion dû aux polymères s'écrit alors :

$$\Delta R_\theta = R_\theta - R_\theta^{\text{solvant}} \quad (2.9)$$

$$(2.10)$$

Dans le cas d'objets de petites tailles devant la longueur d'onde utilisée, le facteur de dépendance angulaire a pour expression  $(1 + \cos^2(\theta))$ . Ce qui traduit l'extinction d'une des composantes de polarisation pour une observation à angle droit ( $\theta = 90^\circ$ ). Par ailleurs, la constante instrumentale s'écrit  $\frac{I_0}{d^2}$

Donc, on peut récrire le rapport de Rayleigh comme :

$$R_\theta = \frac{d^2}{(1 + \cos^2(\theta))} \frac{I}{I_0} = \text{constante optique} \times \text{facteur de fluctuations de concentration} \quad (2.11)$$

La constante optique  $K$  a pour expression,

$$K = \frac{4\pi^2 n^2}{N_A \lambda^4} \left( \frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 \quad (2.12)$$

où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro. L'intensité diffusée augmente avec la variation d'indice. En effet, la diffusion est inexistante sans fluctuation d'indice et d'autant plus importante que l'indice fluctue.

Enfin, on peut montrer que le facteur associé aux fluctuations de concentration, en notant  $c_m$  la concentration massique et  $M$  la masse molaire, vaut

$$RT \frac{c_m}{M} \left( \frac{d\Pi_{\text{osm}}}{dc} \right)^{-1} \quad (2.13)$$

L'excès d'intensité de diffusion dû aux polymère peut alors s'écrire :

$$\Delta R_\theta = R_\theta - R_\theta^{\text{solvant}} \quad (2.14)$$

$$= K RT \frac{c_m}{M} \left( \frac{d\Pi_{\text{osm}}}{dc} \right)^{-1} \quad (2.15)$$

$\Pi_{\text{osm}}$  et  $\left( \frac{d\Pi_{\text{osm}}}{dc} \right)^{-1}$  sont respectivement la pression et la compressibilité osmotiques. Pour une solution diluée, la pression osmotique peut s'écrire sous forme de développement dit du Viriel :

$$\Pi_{\text{osm}} = RT c_m \left( \frac{1}{M} + \frac{B_2}{M^2} c_m + \dots \right) \quad (2.16)$$

d'où,

$$\frac{d\Pi_{\text{osm}}}{dc_m} = RT \left( \frac{1}{M} + 2 \frac{B_2}{M^2} c_m + \dots \right) \quad (2.17)$$

Ce qui permet d'écrire 2.15 sous la forme

$$\frac{K \cdot c_m}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M} + 2 \frac{B_2}{M^2} \quad (2.18)$$

Expérimentalement, on détermine  $\Delta R_\theta$  en comparant l'intensité diffusée par l'échantillon étudié à celle diffusée par un échantillon de référence, comme le toluène, pour lequel  $R_{\theta\text{ref}}$  est connu.  $\Delta R_\theta$  est donc obtenu par la relation suivante :

$$\Delta R_\theta = \left( \frac{n}{n_{\text{ref}}} \right)^2 \frac{R_{\theta\text{ref}}}{I_{\theta\text{ref}}} I_\theta \quad (2.19)$$

**Préparation des solutions** Pour les mesures en diffusion de lumière, les PAMPS ont été dissous avec une solution de chlorure de sodium  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  réalisée avec de l'eau ultra-pure Milli-Q filtrée à l'aide de filtres  $0,2 \mu\text{m}$ . La filtration vise à éliminer les impuretés diffusantes comme les poussières. La présence du sel à cette concentration permet d'obtenir une solution diluée de polyélectrolytes en écrantant les interactions électrostatiques (longueur de Debye  $\kappa^{-1} = (0,96 \text{ nm})$ ).

**Dispositif expérimental** Les mesures ont été effectuées sur un dispositif réalisé au laboratoire et conçu par Éric Raspaud. Un LASER He-Ne, d'une puissance de  $75 \text{ mW}$ , émet le faisceau de lumière polarisée de longueur d'onde  $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ . Un atténuateur permet d'adapter la puissance lumineuse incidente. L'intensité de la lumière diffusée est détectée par un photo-multiplicateur Hamamatsu (série H7421) et enregistrée par un compteur Racal-Dana (Universal counter 1991).

Les échantillons sont placés, dans une enceinte thermostatée ( $20^\circ\text{C}$ ), au centre d'un goniomètre qui permet de recueillir la lumière diffusée à différents angles  $\theta$  par rapport au faisceau incident. Lors de cette expérience, l'angle a varié de  $60^\circ$  à  $130^\circ$  pour chaque concentration. Le vecteur de diffusion  $q = \frac{4\pi n_s}{\lambda} \sin(\frac{\theta}{2})$  ( $n_s$  est l'indice de réfraction du solvant) représente l'inverse de la longueur de corrélation. C'est en effet l'échelle sur laquelle on sonde les fluctuations d'indice. Ici,  $q^{-1}$  a donc varié de  $75 \text{ nm}$  à  $45 \text{ nm}$ .



# Chapitre 3

## Caractérisation des PAMPS

### 3.1 Masses molaires des PAMPS

Les masses molaires des PAMPS ont été déterminées par diffusion statique de la lumière. Sur la figure 3.1, on a tracé  $\frac{K \cdot c_m}{\Delta R_\theta}$  en fonction de la concentration. L'extrapolation à concentration massique nulle ( $c_m = 0$ ) donne donc  $\frac{K \cdot c_m}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M}$ . Au moins six échantillons de concentrations différentes ont été préparés pour chaque pourcentage de charge afin d'obtenir la masse molaire. Les valeurs de  $\frac{K \cdot c_m}{\Delta R_\theta}$  portées sur les graphiques de la figure 3.1 sont des moyennes de 10 à 12 mesures à des angles différents dans la gamme  $60^\circ - 130^\circ$ . Le toluène a constitué la référence. Les valeurs des variations d'indice avec la concentration  $\frac{dn}{dc}$ , nécessaires au calcul de  $K$ , ont été mesurées à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe (OPL). Les mesures faites pour chaque taux de charge conduisent à une valeur de  $\frac{dn}{dc} = 0,17$  indépendante du taux de charge. La précision est limitée par la précision sur la concentration initiale de la solution.

Le tableau 3.1 rassemble les masses molaires des PAMPS pour les différents taux de charge  $f$ . Les PAMPS sont des copolymères statistiques constitués de deux types de monomères de masse molaire très différentes. On peut calculer la masse molaire moyenne d'un monomère  $\bar{M}$  pour chaque taux de charge :

$$\bar{M} = fM_{\text{AMS}} + (1 - f)M_{\text{AM}} \quad (3.1)$$

avec  $M_{\text{AMS}} = 207,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  la masse molaire du monomère chargé (acrylamide sulfoné), et  $M_{\text{AM}} = 71,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  la masse molaire du monomère neutre (acrylamide). On a aussi indiqué dans le tableau 3.1, l'ordre de grandeur du nombre de monomères par chaîne et de la longueur de contour, en prenant  $0,25 \text{ nm}$  pour la longueur des monomères.

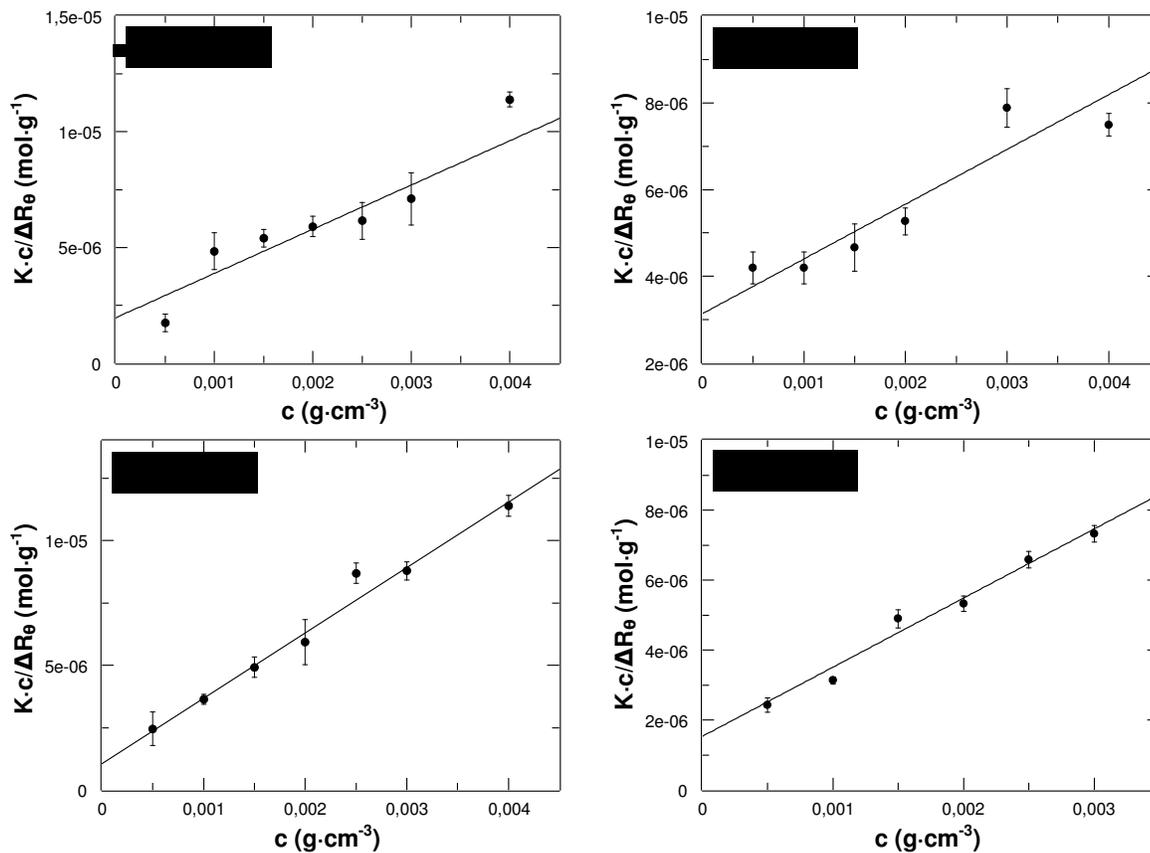


FIGURE 3.1 – Masses molaires déterminées à l'aide de la diffusion de lumière. Les paramètres suivants ont été utilisés :  $n_s = 1,33$ ,  $n_{\text{toluène}} = 1,5$ ,  $R_{\theta\text{-toluène}} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ .

TABLE 3.1 – Caractéristiques des PAMPS. Taux de charge  $f$ , masse molaire  $M$ , masse molaire par monomère  $\bar{M}$ , nombre de monomère  $N$ , longueur de contour de la chaîne  $L$ , et conductivité spécifique  $\lambda$ .

$f$	$M$	$\bar{M}$	$N$	$L$	$\lambda$
%	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$		nm	$\mu\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$
10	$5,1 \cdot 10^5$	84,7	6020	1510	388
25	$3,2 \cdot 10^5$	105,1	3050	760	867
50	$9,4 \cdot 10^5$	139,2	6750	1690	1520
75	$6,5 \cdot 10^5$	173,2	3750	940	1762

## 3.2 Viscosité des PAMPS

La viscosité des solutions de PAMPS a été mesurée pour chaque taux de charge à 6 concentrations différentes variant de 0,15 %wt à 0,4 %wt. Les valeurs de la viscosité sont portées sur les diagrammes de la figure 3.2 en fonction du taux de cisaillement  $d\gamma/dt$ .

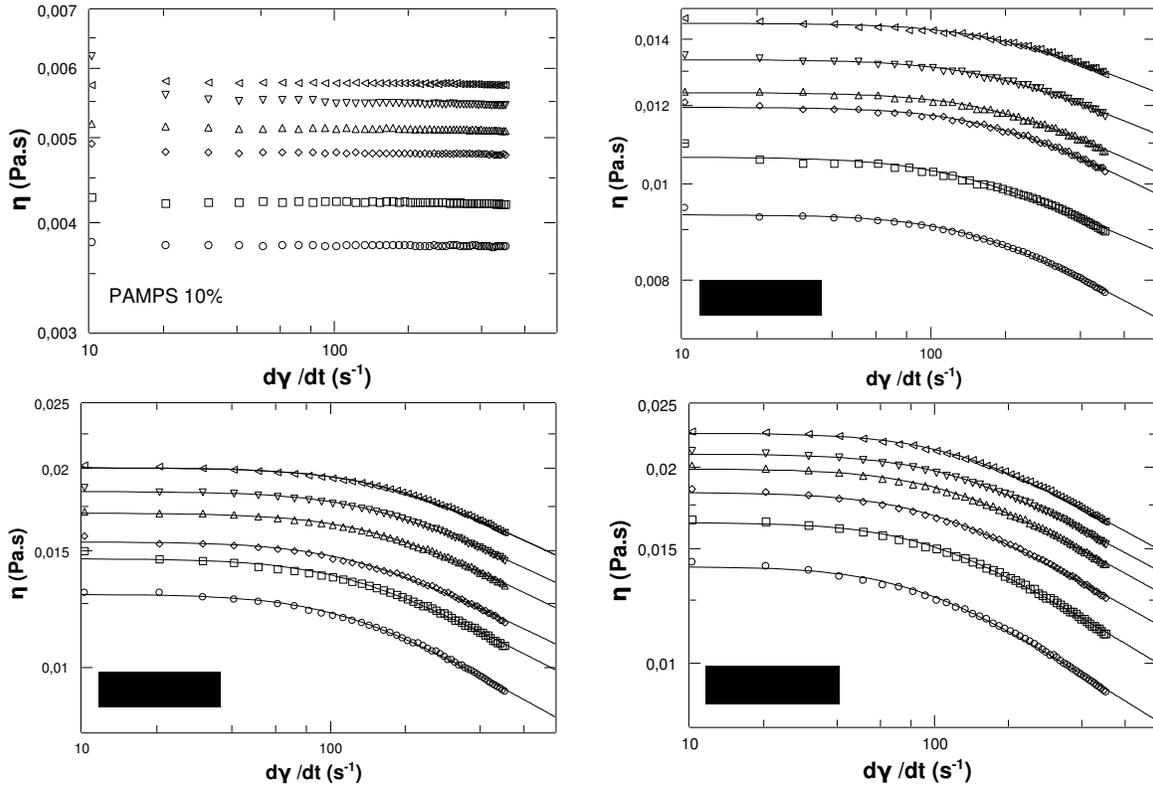


FIGURE 3.2 – Courbes d'écoulement pour les PAMPS pour plusieurs concentrations : ( ).

Chaque diagramme correspond à un taux de charge donné. Les valeurs de viscosité sont présentées en fonction du taux de cisaillement  $d\gamma/dt$ . Pour un taux de charge donné, les viscosités augmentent avec la concentration massique. A concentration fixée, les solutions de PAMPS 10% ont une viscosité indépendante du taux de cisaillement. Pour les autres taux de charge, on observe une rhéofluidification d'autant plus importante que le taux de charge est élevé.

On peut estimer les temps caractéristiques associés à la rhéofluidification. Les courbes en trait plein sur la figure 3.2 sont des ajustements phénoménologiques des courbes d'écoulement, par la fonction :

$$\eta = \frac{\eta_0}{(1 + (\tau\dot{\gamma})^2)^m} \quad (3.2)$$

avec  $\eta_0$  la viscosité à cisaillement nulle,  $m$  et  $\tau$  les paramètres ajustés. Le temps caractéristique  $\tau$  correspond à l'ordre de grandeur du temps qui domine la réorientation des chaînes sous cisaillement. L'exposant  $m$  permet de tenir compte du fait que ce temps n'est pas unique, mais que la relaxation se fait avec une distribution de temps d'autant plus large que  $m$  est petit. Pour un temps unique,  $m$  vaut 1. Les diagrammes de la figure 3.3 présente les valeurs de  $\tau$ ,  $m$  et  $\eta_0$  ainsi déterminées.

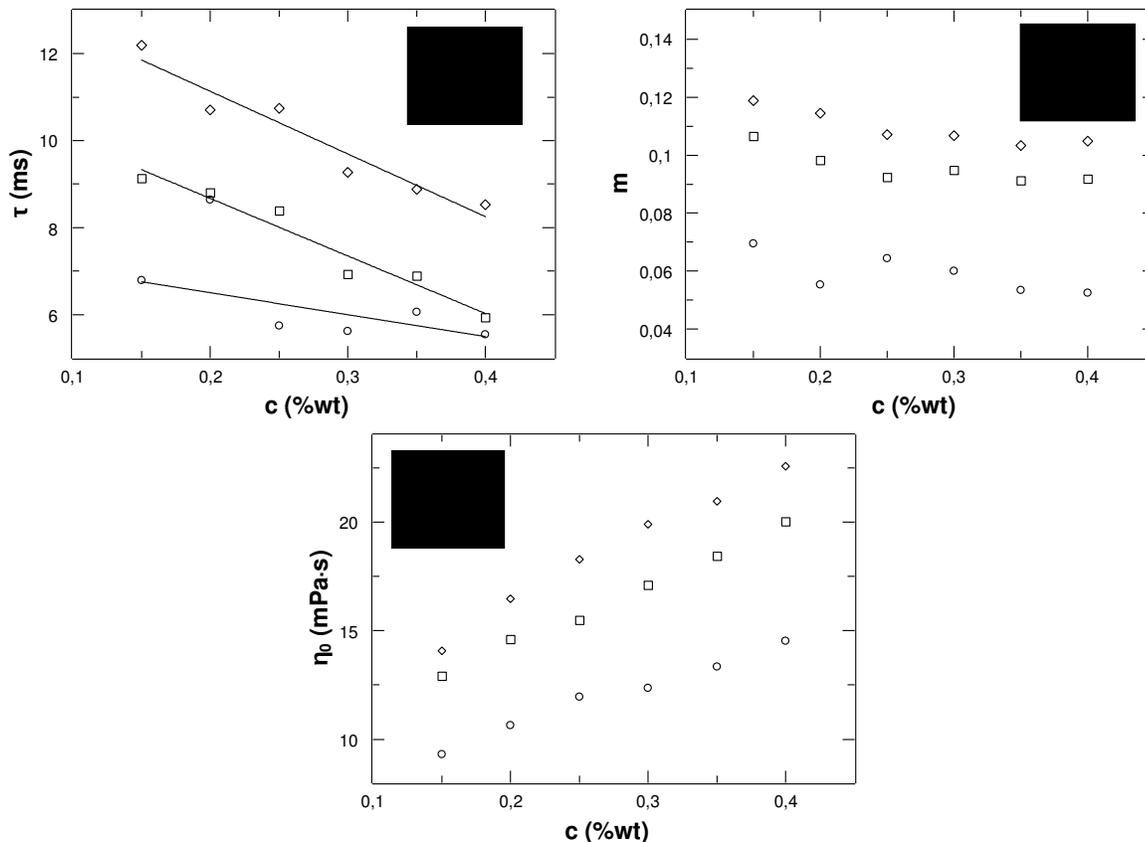


FIGURE 3.3 – Temps caractéristiques associés à la rhéofluidification des PAMPS. Les lignes en trait plein sont des guides pour l’œil. A droite paramètre de distribution des temps  $m$ . En bas : viscosités à cisaillement nul  $\eta_0$ .

On a reporté sur la figure 3.4, les viscosités des solutions pour les 4 taux de charge en fonction de la concentration en monomères  $c_{\text{mono}}$  et à un taux de cisaillement de  $200 \text{ s}^{-1}$ . Ces viscosités seront utilisées ultérieurement dans l’étude des films ultra-minces.

Les courbes en trait plein sont des ajustements par une loi de puissance  $ac_{\text{mono}}^b$ . Les valeurs de  $b$  obtenues s’échelonnent de 0,44 à 0,55. Ces valeurs peuvent être considérées comme proches de 0,5, valeur attendue en régime semi-dilué non enchevêtré [45]. Il faut remarquer en effet que l’intervalle de concentrations est assez réduit.

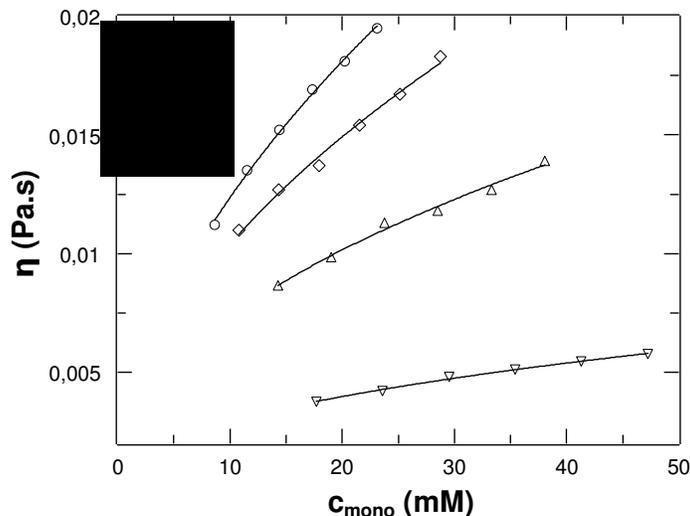


FIGURE 3.4 – Viscosités des PAMPS en fonction de la concentration à un taux de cisaillement de  $200 \text{ s}^{-1}$ .

### 3.3 Conductivité des PAMPS

La conductivité des solutions de polyélectrolytes a été mesurée dans le but d'obtenir des informations sur la charge effective des polyélectrolytes en solution. La conductivité des PAMPS a été mesurée pour chaque taux de charge à 8 concentrations de 0,05 %wt à 0,4 %wt.

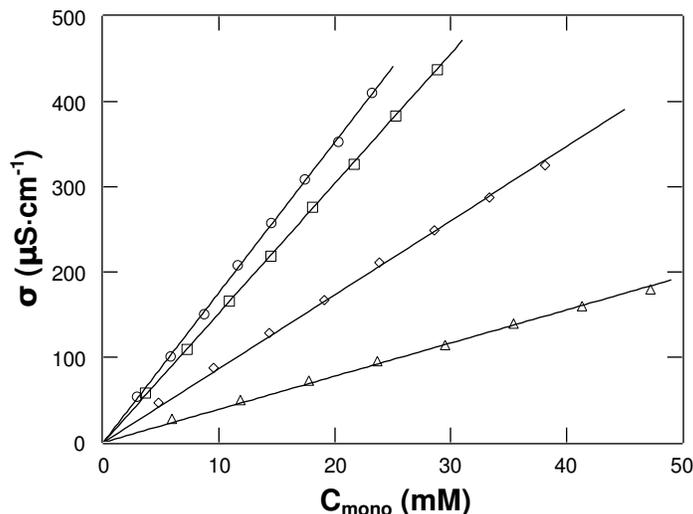


FIGURE 3.5 – Conductivité des PAMPS pour les 4 taux de charge en fonction de la concentration totale en monomères. 10% :  $\Delta$ , 25% :  $\diamond$ , 50% :  $\square$ , 75% :  $\circ$ .

La figure 3.5 présente, pour les quatre taux de charge, les valeurs de conductivité en fonction de la concentration totale en monomères. Pour un taux de charge donné, la conductivité varie proportionnellement à la concentration. Un ajustement linéaire permet de déterminer la conductivité spécifique qui correspond à la pente de la droite (voir

tableau 3.1). Ces conductivités spécifiques augmentent avec le taux de charge. Cette variation n'est pas triviale.

Le problème de la conductivité des polyélectrolytes en solution diluée a été abordé par Manning [46] dans le contexte de sa théorie sur la condensation des contreions. Si la distance entre charge est inférieure à la longueur de Bjerrum  $l_B$ , une fraction des contreions se condensent sur la chaîne de sorte que les charges soient distantes de  $l_B = 0,7$  nm. La conductivité  $\sigma$  attendue est donc moindre que celle due à tous les ions :

$$\sigma = f c_{\text{mono}} (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_p) \quad (3.3)$$

avec  $f$  le taux de charge,  $c_{\text{mono}}$  la concentration en monomères,  $\lambda_{\text{Na}^+}$  (en l'absence de polymères) et  $\lambda_p$  les conductivités spécifiques des contre-ions  $\text{Na}^+$  et du polyélectrolyte respectivement. Pour les PAMPS, le taux de charge maximal, ou seuil de Manning, est estimé à 36 % en prenant 0,25 nm pour la longueur des monomères ( $f_M = 0,5/0,7 = 0,36$ ). Si cette description était valable pour les solutions étudiées, on s'attendrait, en négligeant l'effet des polyélectrolytes, à une saturation de la conductivité spécifique pour des taux de charge supérieurs à 36 %. Mais un tel effet n'est pas observé ici. La conductivité spécifique du PAMPS 75% est supérieure à celle du PAMPS 50%.

On peut calculer la conductivité spécifique attendue au seuil de Manning, en négligeant la conductivité des polymères et en ne considérant que les contreions non condensés. En prenant  $\lambda_{\text{Na}^+} = 5 \cdot 10^3 \mu\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ , on trouve  $\sigma_{(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})} = 18c_{(\text{mM})}$ , soit une conductivité spécifique de  $1800 \mu\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  pour un polyélectrolyte de taux de charge 0,36. Manning a introduit [47] un coefficient  $D_1/D_1^0 = 0,866$  pour tenir compte de l'obstruction due aux chaînes, on a alors :

$$\sigma = f c_{\text{mono}} (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_p) \frac{D_1}{D_1^0} \quad (3.4)$$

avec  $D_1$  et  $D_1^0$  les coefficients de diffusion des ions en présence et en l'absence de polymère respectivement. On tenant compte de l'obstruction des chaînes de cette façon, la conductivité spécifique au seuil de Manning est ramenée à  $1560 \mu\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ , soit légèrement supérieure à celle du PAMPS 50% (voir tableau 3.1). Cette théorie, développée pour des solutions diluées, ne rend pas compte de l'augmentation de la conductivité spécifique avec le taux de charge (pour  $f > f_M$ ).

Enfin, Manning a calculé  $\lambda_p$  au moyen d'un certain nombre d'approximations. Ces résultats ont été testés par un grand nombre d'expériences. Des variations de conductivité avec la concentration de polymère non prédites par cette théorie ont été mises en évidence. Ceci n'est pas a priori surprenant, car la théorie est développée pour des solutions diluées alors qu'en pratique les solutions sont le plus souvent semi-diluées. Une décroissance importante de  $f$  a été mise en évidence et attribuée à une plus grande entropie des contreions en régime dilué et à une condensation plus importante en régime semi-dilué. Des extensions de la théorie de Manning au régime semi-dilué ont été proposées [47] et semblent en accord satisfaisant avec les expériences. Il faut remarquer que la méthode utilisée pour tester la théorie est d'enlever à la conductivité la contribution des contreions selon le critère de Manning tenant compte de l'obstruction (Eq. 3.4).

Les conductivités spécifiques des PAMPS sont toutes inférieures à la valeur attendue au seuil de Manning. Signalons que l'effet inverse a été observés par Dan Qu [48] avec des solutions semi-diluées de carboxyméthylcellulose (CMC). La conductivité spécifique des

polyélectrolytes de taux de charge supérieurs au seuil de Manning est supérieure à celle attendue au seuil de Manning. Mais une augmentation de la conductivité spécifique avec le taux de charge (pour  $f > f_M$ ) est constatée aussi pour la CMC.

La conductivité des PAMPS dépend du taux de charge, pour  $f > f_M$ , ce qui pourrait s'expliquer par une mobilité des contreions condensés. Un modèle théorique proposé récemment par Roland Netz [49] montre que les ions condensés sont mobiles et participent à la conductivité.

La conductivité des chaînes de PAMPS a été négligée dans ce qui précède. Des mesures d'effet Kerr [50] montrent que la réponse de ce polymère dans un champ électrique peut être attribuée à des effets de polarisabilité. La contribution des dipôles induits semble négligeable, mais les ions condensés et libres contribuent. Cette polarisabilité relaxe lentement en régime semi-dilué : les temps de relaxation se situent autour de 0,2 ms pour une concentration de 0,5 %wt. Ce temps correspond en bonne approximation au temps de rotation des chaînes de polymères. Ici les solutions sont plus concentrées et la viscosité plus élevée. On a vu avec les expériences AFM à sonde colloïdale, pour une concentration de 0,1 %wt, que le temps de relaxation était plus long que 0,02 s. Or la fréquence de 2 kHz à laquelle la conductivité a été mesurée correspond à des temps de 2,5 ms. Pour cette raison, nous avons écarté la contribution du polymère dans la discussion qui précède.



# Chapitre 4

## Drainage de films ultra-minces

Le phénomène de stratification des films a été utilisé pour accéder à la dissipation dans les films ultra-minces. On présentera, dans ce chapitre, les étapes qui permettent l'extraction d'une viscosité effective dans le film. L'AFM (Atomic Force Microscopy) et la TFPB (Thin Film Pressure Balance) se révèlent être des expériences complémentaires pour la mesure des viscosités locales par la méthode proposée. En effet, l'AFM permet de mesurer complètement la pression de disjonction, tandis que la TFPB permet de mesurer les épaisseurs et les vitesses de stratification des films. Nous présenterons d'abord le modèle hydrodynamique [51] permettant de lier cinétique de stratification et dissipation dans le film. Ensuite, les mesures de forces à l'AFM seront évoquées, suivies par les mesures d'épaisseur des films et de leurs cinétiques de stratification avec la TFPB. Enfin, on montrera comment la combinaison de ces mesures permet d'obtenir les viscosités locales qui seront discutées.

### 4.1 Relation cinétique – dissipation

Au cours de ce travail, l'observation de la cinétique de stratification des films de polymères et tensioactifs a été utilisée comme un outil pour étudier la dissipation à l'intérieur du film. Nous allons décrire le modèle de cinétique de stratification pour les films de polyélectrolytes stabilisés par des tensioactifs que nous avons utilisé pour décrire ce phénomène [51]. La configuration est la même que celle évoquée pour présenter le modèle de Reynolds (cf 1.1.6.2) : le film est horizontal et on considère que la vitesse dans le liquide s'annule à l'interface. Ici, la force motrice du drainage n'est pas la pression capillaire mais la pression de disjonction. En effet, celle-ci dépend de l'épaisseur du film. Un gradient d'épaisseur engendre donc un gradient de pression qui va générer un écoulement dans le film. Une autre manière de le voir est d'écrire la tension de surface du film. Celle-ci est plus faible à l'intérieur du film mince qu'à l'extérieur. En effet, la tension du film  $\gamma_f$  est donnée par :

$$\gamma_f = 2\gamma_0 - \int_{\infty}^h \Pi(h') dh' \quad (4.1)$$

avec  $\gamma_0$  la tension de surface d'une interface isolée,  $h$  l'épaisseur du film et  $\pi$  la pression

de disjonction.

Il en résulte, comme le montre la figure 4.1 une expansion du domaine. Et la dynamique est contrôlée par le transport de solution de l'intérieur du domaine vers l'extérieur. Ainsi, le modèle prévoit la formation d'un bourrelet autour du domaine. Il est observé expérimentalement et schématisé sur la figure 4.1.

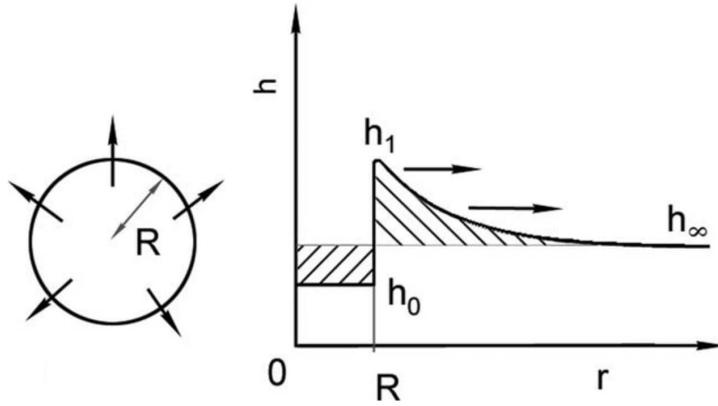


FIGURE 4.1 – Schéma d'un domaine de rayon  $R$  en expansion (à gauche). La représentation d'une coupe radiale montrant l'épaisseur dans le domaine et à l'extérieur (à droite). Sur les deux figures, les flèches représentent le transport de matière.

Le modèle se propose d'écrire l'équilibre hydrodynamique dans le film et d'en déduire la vitesse d'ouverture d'un domaine. Il s'agit d'intégrer l'équation de Navier-Stokes dans l'approximation de la lubrification :

$$\eta_{eff} \Delta \vec{V} = \vec{\nabla} P \quad (4.2)$$

où  $V$  est la vitesse du liquide,  $P$  la pression dans le film et  $\eta_{eff}$  une viscosité effective prenant en compte tous les phénomènes de dissipation à l'intérieur du film. L'intégration de l'équation 4.2, établie dans l'approximation de lubrification, donne :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{h^3}{12\eta_{eff}r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial P}{\partial r} \right) \quad (4.3)$$

Au voisinage de l'interface ( $h \simeq h_\infty$ ), un développement de la pression au premier ordre permet d'écrire

$$P = P_{air} - \frac{\partial \Pi}{\partial h} (h - h_\infty) \quad (4.4)$$

Le moteur de l'écoulement est donc effectivement le gradient de pression de disjonction. L'équation 4.3 se réécrit alors comme une équation de diffusion :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial h}{\partial r} \right) \quad (4.5)$$

où  $D$  est une constante de diffusion valant

$$D = -\frac{h_\infty^3}{12\eta_{\text{eff}}}\frac{\partial\Pi}{\partial h} \quad (4.6)$$

Le but est maintenant de relier ce coefficient de diffusion  $D$  à la vitesse d'ouverture d'un domaine  $C = \frac{\partial R^2}{\partial t}$ . La résolution de l'équation 4.5, dans l'approximation où le bourrelet est de hauteur négligeable devant la différence d'épaisseur due à la stratification  $(h_\infty - h_0) \gg (h_1 - h_\infty)$  fournit la relation entre  $D$  et  $C$  :

$$\frac{C}{4D} \simeq \frac{h_1 - h_\infty}{h_\infty - h_0} \frac{0,785}{\ln \frac{h_\infty - h_0}{h_1 - h_\infty}} \quad (4.7)$$

Pour calculer la quantité  $h_1 - h_\infty$  nécessaire à l'obtention de  $C$ , il faut connaître exactement la pression de disjonction. On considère donc que celle-ci est une fonction sinusoïdale amortie de l'épaisseur  $h$  :

$$\Pi(h) = \Pi_0 \exp\left(-\frac{h}{h^*}\right) \sin\left(\frac{2\pi h}{\tilde{h}}\right) + \Phi \quad (4.8)$$

où  $h^*$  est la longueur de décroissance,  $\tilde{h}$  la pseudo-période et  $\Pi_0$  l'amplitude. On accède alors à  $D$  et à la viscosité en calculant  $(h_1 - h_\infty)$  grâce à la relation

$$h_1 - h_\infty = \frac{\tilde{h}}{(\tilde{h}/h^*)^2 + 4\pi^2} (\exp(\tilde{h}/h^*) - 1) \quad (4.9)$$

En connaissant la vitesse d'ouverture  $C$  d'un domaine et l'expression de la pression de disjonction, on peut donc, grâce à ce modèle, remonter à une valeur  $\eta_{\text{eff}}$  liée à la dissipation dans le film. C'est ce qui sera fait par la suite. Pour finir, il faut souligner que ce modèle a fourni des valeurs de  $D$  en bon accord avec celles déterminées par des mesures directes [51] ou indépendantes [52].

## 4.2 Extraction de forces oscillantes

Les mesures par AFM ont donné lieu à une collaboration avec l'équipe de R. von Klitzing<sup>1</sup>. Je suis allé à Berlin afin de faire connaissance avec l'expérience et de faire des expériences préliminaires. Par la suite, Cagri Üzüüm a fait des mesures systématiques de pression de disjonction sur mes systèmes.

La figure 4.2 montre la force subie par une sonde colloïdale qui s'approche du substrat (voir chap. 2) à travers la solution de PAMPS 50% en fonction de la distance entre la sonde et le substrat. Cette distance correspond également à l'épaisseur du film liquide présent entre le substrat et la sonde. Chaque courbe correspond à une concentration différente en polyélectrolyte. On observe des oscillations de la force dues au réseau de polyélectrolytes

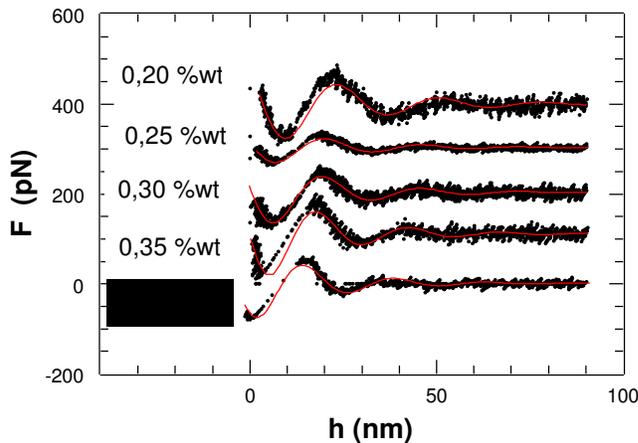


FIGURE 4.2 – Forces oscillantes mesurées par AFM pour différentes concentrations de 0,20 %wt à 0,40 %wt de PAMPS 50%. La force est notée  $F$  et la distance sonde-substrat  $h$ . Les courbes ont été décalées verticalement pour plus de lisibilité. Les courbes rouges sont les ajustements. (Mesures effectuées par Cagri Üzüüm).

en solution semi-diluée.

Les forces sont modélisées par une sinusoïde amortie exponentiellement. En notant  $A$  l'amplitude,  $h^*$  la longueur de décroissance,  $\tilde{h}$  la période,  $\phi$  le déphasage et  $b$  le décalage vertical,  $F$  s'écrit :

$$F(h) = A \exp(-h/h^*) \sin(2\pi h/\tilde{h} + \phi) + b \quad (4.10)$$

Les paramètres physiques d'intérêt sont  $A$ ,  $h^*$  et  $\tilde{h}$ ;  $\phi$  et  $b$  sont introduits pour rendre l'ajustement possible. Les valeurs de la force mesurées près de la zone de contact entre la sonde et le substrat ne sont pas prises en considération pour l'ajustement, puisque d'autres forces que les forces structurales interviennent alors.

Les diagrammes de la figure 4.3 présentent pour chacun des paramètres  $A$ ,  $h^*$  et  $\tilde{h}$  les valeurs issues des ajustements. Les données se rapportent à deux cas. Dans un premier temps, nous avons fait des ajustements sur une courbe unique d'AFM. Ce sont les cercles vides. Par la suite, Cagri a pu faire de nombreuses expériences. Les carrés pleins sont donc les valeurs moyennées sur 20 mesures pour une même concentration. L'intérêt des mesures effectuées sur une seule expérience est que toutes les concentrations utilisées dans ce travail ont été mesurées. Au contraire, les mesures moyennées ont été effectuées pour des concentrations variant de 0,10 %wt à 1 %wt mais, parmi les concentrations que j'ai utilisées pendant ma thèse, seules celles de 0,20 %wt et 0,40 %wt ont été effectuées.

Au vu des résultats obtenus (voir figure 4.3), il paraît plus raisonnable d'utiliser les mesures moyennées. Pour obtenir celles-ci à toutes les concentrations, nous avons été obligés d'extrapoler la valeur prise par les grandeurs  $A$ ,  $h^*$  et  $\tilde{h}$  aux concentrations considérées.

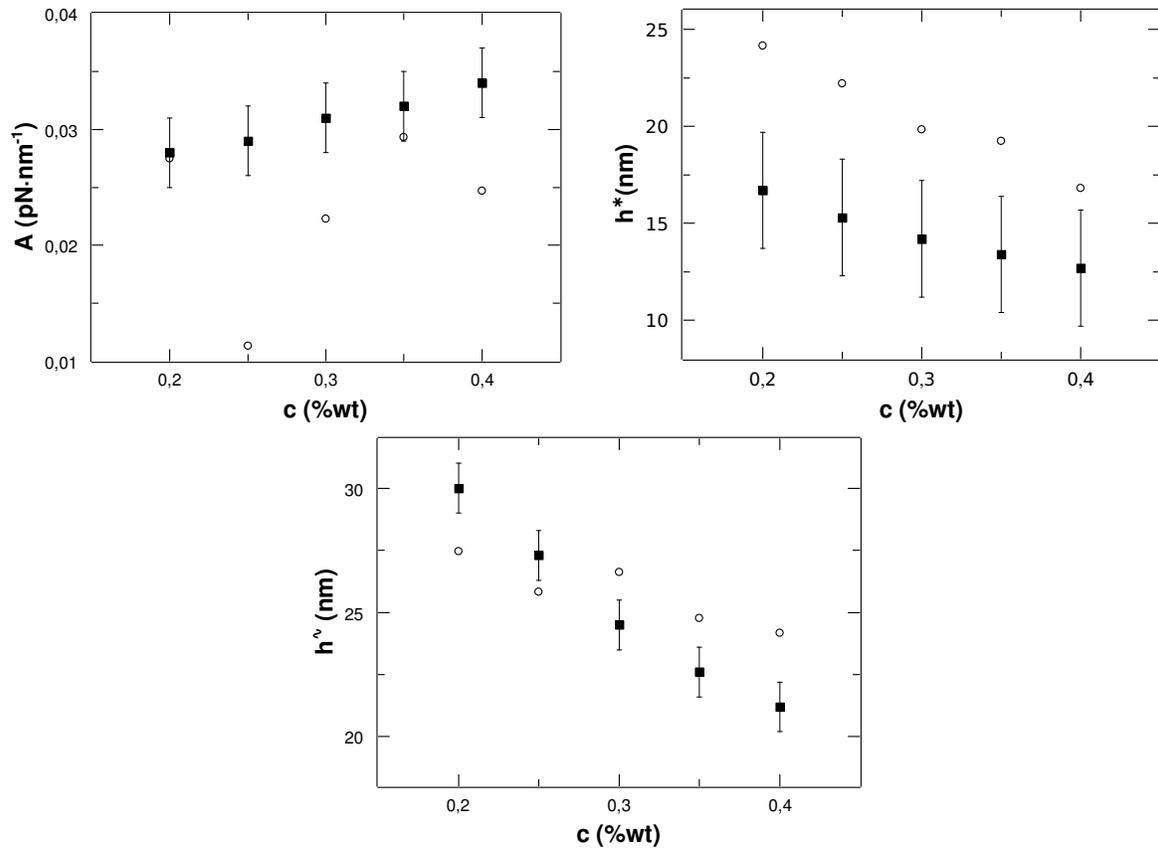


FIGURE 4.3 – Amplitudes des forces oscillantes : valeurs obtenues à partir d’une courbe unique de la figure 4.10 (○) et valeurs moyennées sur une vingtaine de courbes similaires similaires à celles de la figure 4.10 (■).

Comme on le voit sur la figure 4.3, la longueur de décroissance  $h^*$  et la période  $\tilde{h}$  diminuent avec la concentration. On peut vérifier que ces paramètres varient proportionnellement à  $c^{-1/2}$  en travaillant sur un plus grand nombre de concentrations (cette étude a été réalisée par Cagri). L’amplitude  $A$  augmente linéairement avec la concentration. Ces lois de variation ont été vérifiées pour le PAMPS 50% à partir des moyennes des mesures.

Les mesures par AFM permettent donc d’accéder à l’amplitude, à la longueur de décroissance et à la période pour les solutions que nous avons utilisées. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 4.1. Par contre, lors de l’expérience, une difficulté expérimentale empêche d’obtenir la valeur absolue de l’épaisseur. En effet, l’AFM ne donne accès qu’à une variation de distance et non à une distance absolue. La nature exacte du contact n’est pas connue. D’éventuelles déformations de la sonde et d’autres forces que les forces structurales interviennent au voisinage du contact. Par conséquent, nous considérons dans la suite que les paramètres caractérisant la pression de disjonction sont justes mais qu’un décalage éventuel le long de l’axe des abscisses est possible.

Comme nous l’avons vu précédemment, nous avons besoin de la valeur des gradients de pression de disjonction. Par conséquent, nous avons calculé, à partir de l’ajustement

TABLE 4.1 – Mesure (ou extrapolation) des paramètres caractérisant la pression de disjonction pour les solutions de PAMPS utilisées.

$c$	$A$	$\tilde{h}$	$h^*$
%wt	nm	nm	
0,20	0,283	28,6	16,6
0,30	0,306	27,0	15,4
0,35	0,318	24,9	14,0
0,40	0,329	22,0	12,2

précédemment les valeurs de  $\frac{\partial \Pi}{\partial h}$  d'après l'équation suivante :

$$\Pi = -\frac{1}{2\pi R} \frac{\partial F}{\partial h}$$

soit

$$\frac{\partial \Pi}{\partial h} = -\frac{1}{2\pi R} \frac{\partial^2 F}{\partial h^2} \quad (4.11)$$

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 4.4.

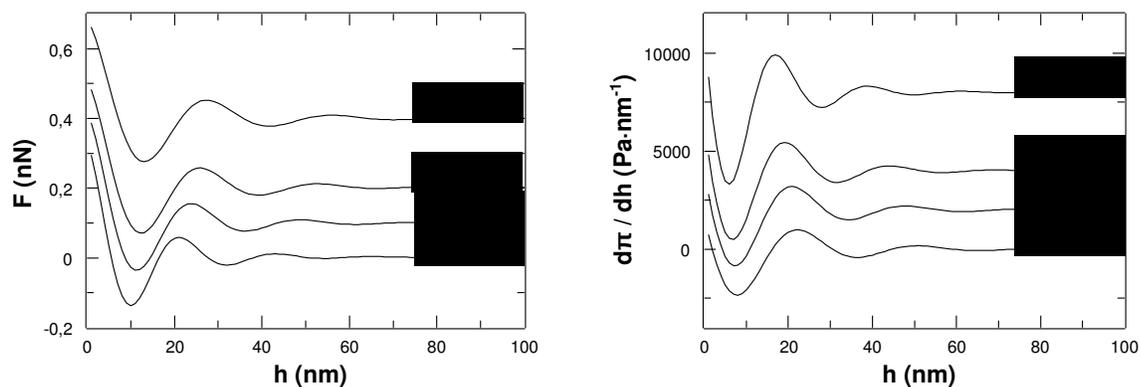


FIGURE 4.4 – Ajustement des forces oscillantes et gradients de pression de disjonction qui en sont déduits par la relation 4.11.

### 4.3 Cinétiques de stratification

Les films étudiés ne s'amincissent pas continûment mais de façon discrète. Des domaines de moindre épaisseur nucléent et s'étendent pour fixer la nouvelle épaisseur du film. La TFPB permet la mesure de l'épaisseur des films ainsi que la visualisation des stratifications pour mesurer leur cinétique. La combinaison de ces mesures avec celles obtenues avec l'AFM donne accès à la dissipation dans les films.

### 4.3.1 Épaisseur des films

La figure 4.5 montre l'intensité réfléchiée par un film en fonction du temps. On distingue des plateaux correspondant aux épaisseurs constantes prises par le film qui se stratifie. La fibre est placée à une position donnée. Au cours du temps, l'intensité mesurée permet donc d'atteindre l'épaisseur du film épais puis l'épaisseur du domaine de moindre épaisseur au moment où le domaine de moindre épaisseur passe sous la fibre.

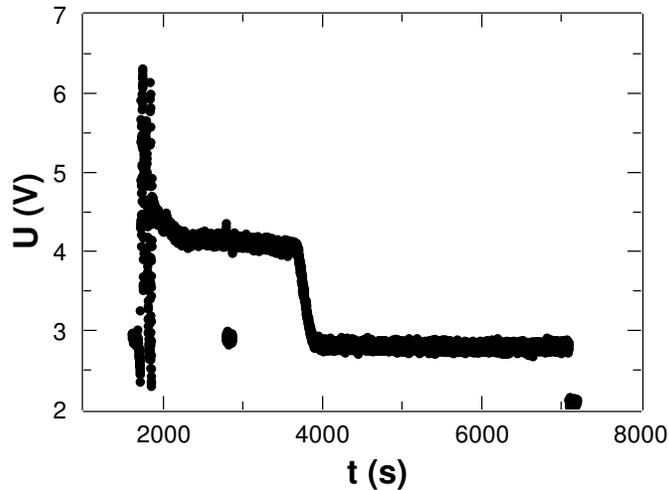


FIGURE 4.5 – La tension recueillie aux bornes du PM, en fonction du temps, est proportionnelle à l'intensité lumineuse réfléchiée par le film.

Ces expériences nous permettent donc de mesurer l'épaisseur  $h$  avant et après stratification. Nous verrons par la suite que la plupart des expériences permettent de mesurer une seule cinétique d'ouverture pour une stratification  $3 \rightarrow 2$ , c'est à dire une stratification permettant de passer d'une épaisseur de  $3h^*$  à une épaisseur de  $2h^*$ . Mais parfois, nous avons pu obtenir deux stratifications successives et obtenir aussi la stratification  $2 \rightarrow 1$ . La précision sur la mesure est d'environ 5%.

### 4.3.2 Cinétique

La visualisation des films à l'aide du microscope attaché à la TFPB permet la mesure des vitesses de stratification.

La figure 4.6 montre différentes étapes de la stratification d'un film. Dans cet exemple, un domaine plus mince nucléé et croît, puis un deuxième apparaît et croît à son tour. Autour des domaines minces, le bourrelet plus épais que le film apparaît plus clair. L'image montrant deux domaines correspond à une situation où les domaines ne sont plus exploitables puisqu'ils ne peuvent plus être considérés comme indépendants. La seconde rangée d'images montre l'évolution de la stratification jusqu'à son terme. Un troisième domaine apparaît, et on observe la formation d'une gouttelette en un point du bourrelet pour chacun des domaines. Ce phénomène est associé à une accélération de l'expansion des

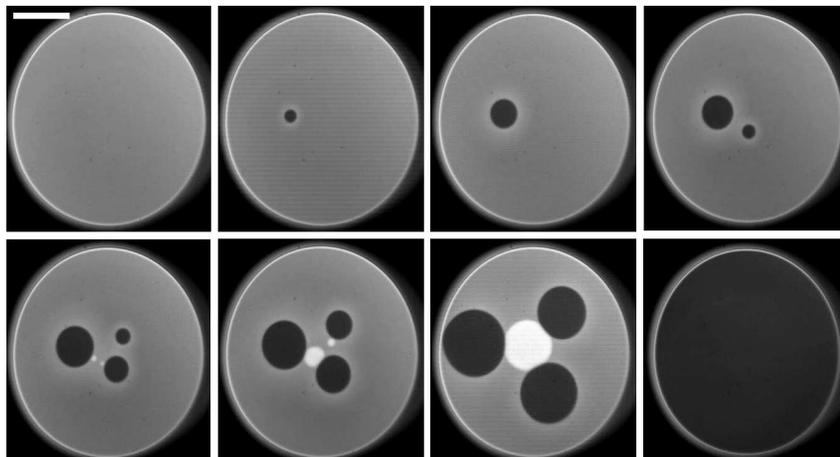


FIGURE 4.6 – Séquence d’images illustrant la stratification d’un film (gris). Les domaines plus minces (noirs) s’étendent pour donner sa nouvelle épaisseur au film.

domaines. L’apparition de gouttelettes à la périphérie d’un domaine interdit donc aussi l’exploitation des données. Enfin, la fusion des gouttelettes et l’aspect symétrique de la stratification sont très singuliers. En général, plusieurs gouttelettes peuvent apparaître sur un même bourrelet et fusionner entre elles. De plus, les domaines peuvent coalescer entre eux. Les images acquises sous forme de séquence vidéo ont été traitées pour obtenir l’aire des domaines stratifiés en fonction du temps. Nous allons donner les principales étapes de ce traitement effectué à l’aide du logiciel libre ImageJ. Tout d’abord les films ont été échantillonnés en sélectionnant une image sur cinq. Dans le but de diminuer encore le volume des données, les images ont été converties en niveaux de gris sur 8 bits (voir figure 4.7). Le contraste est ensuite augmenté en étendant la gamme des intensités sur l’ensemble des 8 bits, soit sur une gamme allant de 0 (blanc) à 255 (noir) (voir figure 4.7). Chaque domaine a été isolé en découpant une zone carré le contenant. On a ainsi obtenu pour chaque domaine une séquence d’images contenant un domaine unique.

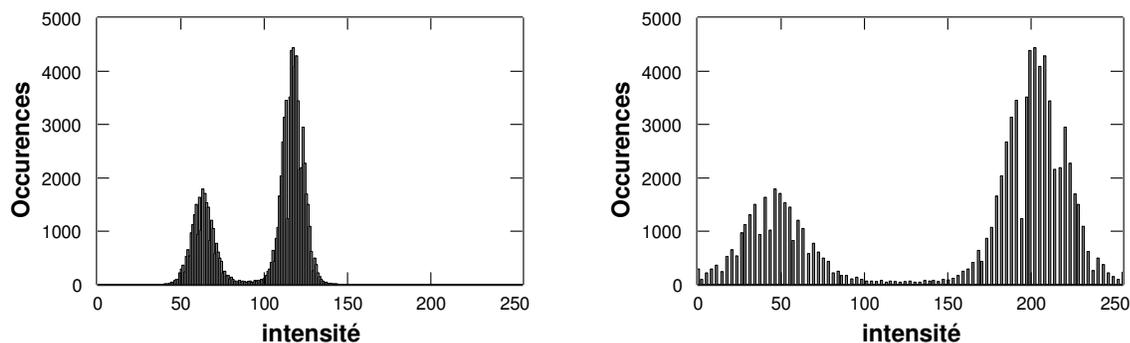


FIGURE 4.7 – Histogrammes d’intensité des pixels de l’image en niveaux de gris (à gauche), après augmentation du contraste (à droite).

La figure 4.8 montre un exemple d'image composant une telle séquence. Ces images ont ensuite été binarisées en utilisant l'algorithme d'Otsu. Cet algorithme a pour but de calculer un seuil d'intensité séparant en deux plages les intensités des pixels d'une image. Les hypothèses sont celles d'une distribution bimodale de l'intensité et d'un éclairage uniforme. Ce qui correspond bien au cas qui nous intéresse. En effet, pour une image les intensités considérées sont distribuées autour de deux valeurs différentes, l'une correspondant au film (clair) et l'autre au domaine (sombre). D'autre part, l'éclairage peut être considéré comme uniforme sur une échelle de  $100\mu\text{m}$  qui est l'ordre de grandeur de la taille des domaines. La figure 4.8 montre un exemple d'image binarisée. Signalons enfin, qu'un lissage via un filtre gaussien est appliqué avant la binarisation afin d'améliorer la détermination du seuil.

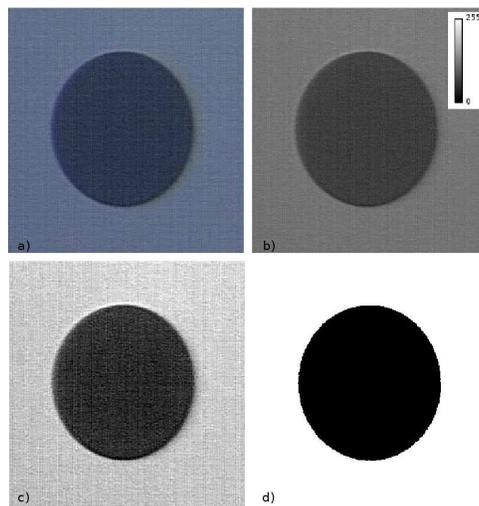


FIGURE 4.8 – Traitement effectué pour mesurer la vitesse d'expansion d'un domaine. a) image originale (RGB), b) image en niveaux de gris (8 bits), c) contraste étendu, d) image binaire obtenue par l'algorithme d'Otsu.

Le nombre de pixels composant le domaine sur chaque image de la séquence est obtenu à partir d'un fichier créé par le logiciel ImageJ. Un programme écrit en C, permet de récupérer ce nombre de pixels et d'obtenir pour chaque image l'aire de du domaine. L'étalonnage à l'aide d'une mire donne l'aire d'un pixel. Le même programme permet également de tracer et d'ajuster automatiquement l'aire en fonction du temps. L'ajustement est effectué par un appel du programme au logiciel Gnuplot (voir figure 4.9).

La figure 4.9 montre l'évolution typique de l'aire pour trois domaines en fonction du temps. L'aire d'un domaine varie linéairement avec le temps. La vitesse d'expansion est constante, ce qui est conforme aux prédictions du modèle de drainage utilisé ici. Cette méthode sera utilisée par la suite pour extraire la vitesse d'expansion des domaines  $C$  pour les différents tensioactifs et les différentes concentrations en polymères utilisées.

### 4.3.3 Contraintes expérimentales rencontrées

Les stratifications exploitables lors des observations a été limité par plusieurs facteurs. En premier lieu, les stratifications nucléant sur les bords du film ou à proximité

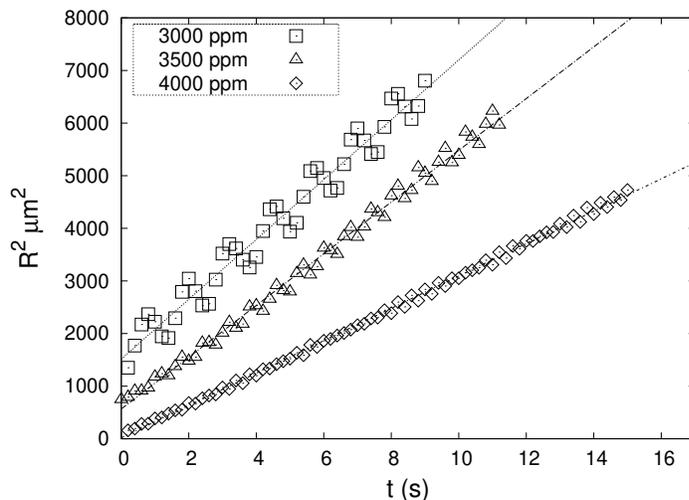


FIGURE 4.9 – Ajustement de l’aire des domaines minces, représentée en fonction du temps.

ont été écartées. C’est également le cas de celles qui se sont produites simultanément sur un même film et qui étaient trop rapprochées pour que les drainages associés puissent être considérés comme indépendants. D’autre part, la formation de gouttelettes au niveau du bourrelet entourant le domaine en expansion est une autre limitation. Nous avons signalé, précédemment que l’apparition de telles gouttelettes provoquait un changement de régime dans la cinétique de la stratification. La variation du rayon au cours du temps,  $t$ , n’est alors plus proportionnelle à  $\sqrt{t}$  mais à  $t$ . Les stratifications pour lesquelles ce changement de régime est survenu moins de 5 s après la nucléation n’ont pas été exploitées.

Le but initial de ces expériences était de pouvoir faire varier continûment le taux de charge des polymères. Les résultats présentés ici se rapportent tous au PAMPS 50% et ont été obtenus en utilisant deux tensioactifs différents. Un comportement différent a été observé en tentant de faire varier le taux de charge du polyélectrolyte. Les tentatives de formation de films avec le PAMPS 25% ont conduit à la formation de films dont le “dimple” ne disparaissait pas. Ce comportement est caractéristique des interfaces très rigides, comme celles obtenues avec le dodécanol par exemple CITATION. Une interprétation possible pourrait impliquer le caractère tensioactif du polyélectrolyte [31] à ces concentrations (0,20 %wt–0,40 %).

## 4.4 Résultats

La viscosité effective  $\eta_{\text{eff}}$  est liée au coefficient de diffusion  $D$ , à l’épaisseur  $h$  et au gradient de pression de disjonction  $\partial\Pi/\partial h$ , par la relation :

$$D = -\frac{h^3}{12\eta_{\text{eff}}} \frac{\partial\Pi}{\partial h} \quad (4.12)$$

Parmi ces grandeurs, seule  $h$  est connue. Nous allons maintenant détailler la manière dont  $D$  et  $\partial\Pi/\partial h$  sont obtenus.

#### 4.4.1 Vitesses d'ouverture

Pour commencer, ce paragraphe présente les résultats bruts obtenus en mesurant les vitesses d'ouverture pour différentes solutions en faisant varier le tensioactif et la concentration de polymères. La figure 4.10 récapitule les vitesses d'ouvertures mesurées pour deux tensioactifs, le  $C_{12}G_2$  et le DTAB, en fonction de la concentration en PAMPS 50%. On note  $C = dR^2/dt$  la vitesse, avec  $R$  le rayon du domaine. A l'exception de la vitesse associée à la concentration de 3500 ppm de PAMPS avec le DTAB (0,5 mM), les autres vitesses ont été mesurées sur au moins trois expériences (soit sur différents films, soit sur différents domaines dans un même film) et moyennées pour obtenir les valeurs reportées sur la courbe présentée sur la figure 4.10.

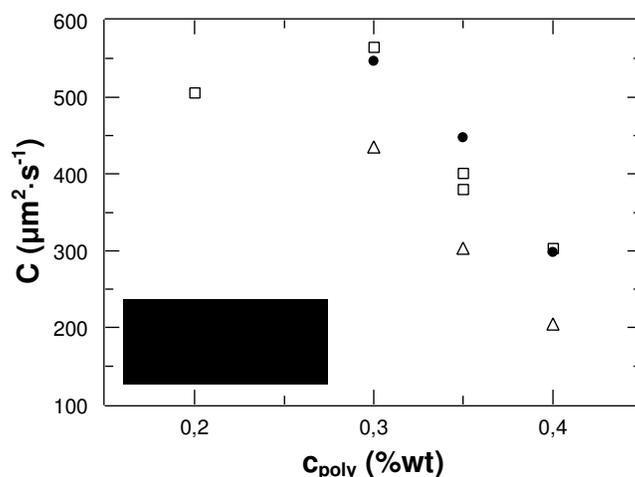


FIGURE 4.10 – Vitesses d'expansion des domaines mesurées pour deux tensioactifs, le  $C_{12}G_2$  et le DTAB, en fonction de la concentration en PAMPS 50%

A ce stade, on peut remarquer que la vitesse d'expansion des domaines est plus faible dans le cas du DTAB de charge opposée à celle du polymère que dans le cas du  $C_{12}G_2$  qui est neutre. De plus, cette vitesse diminue avec la concentration en polyélectrolyte. Des mesures, réalisées avec un polyélectrolyte et un tensioactif de même signe, ont mis en évidence une variation opposée [53]. Dans ce cas, les stratifications étaient d'autant plus rapides que le film était mince. Ici, aucune corrélation entre  $C$  et l'épaisseur du film n'a été observée.

Mais comme nous l'avons vu précédemment, pour pouvoir réellement comparer ces différentes expériences, il ne suffit pas de comparer la valeur brute de  $C$ . En effet, le coefficient de diffusion attendu ( $D = \frac{h^3}{12\eta} \frac{\partial \Pi}{\partial h}$ ) dépend de la viscosité de la solution, de l'épaisseur du film et du gradient de pression de disjonction. Pour pouvoir exploiter les expériences, nous avons donc mesuré et/ou calculé ces différents paramètres pour chaque expérience afin de renormaliser  $D$ .

TABLE 4.2 – Valeurs du coefficient  $C/4D$  en fonction de la concentration en polyélectrolyte.

$c_{\text{poly}} (\% \text{wt})$	0,20	0,30	0,35	0,40
$C/4D$	0,038	0,040	0,042	0,044

#### 4.4.2 Normalisation de $D$

Dans la suite, nous allons montrer comment nous avons calculé ces différents paramètres pour obtenir une valeur renormalisée de  $D$ . Rappelons tout d'abord que la viscosité des solutions a été mesurée (voir chap 3) pour chaque concentration.

##### 4.4.2.1 Calcul de $D$ à partir des expériences

Rappelons la relation liant la vitesse d'ouverture  $C = dR^2/dt$  au coefficient de diffusion  $D = \frac{h^3}{12\eta} \frac{\partial \Pi}{\partial h}$

$$\frac{C}{4D} \simeq \frac{h_1 - h_\infty}{h_\infty - h_0} \frac{0,785}{\ln \frac{h_\infty - h_0}{h_1 - h_\infty}} \quad (4.13)$$

$h_\infty$  désigne l'épaisseur initiale du film et  $h_1 - h_\infty$  la hauteur du bourrelet obtenue par la relation 4.9 qui fait intervenir les paramètres de la pression de disjonction. La différence d'épaisseur découlant de la stratification  $h_\infty - h_0$  est mesurée par interférométrie. Le tableau 4.2 rassemble les valeurs de  $C/4D$  obtenues pour les différentes concentrations en polyélectrolytes. Ces valeurs varient de façon monotone en fonction de la concentration. La valeur de  $D$  est ainsi déterminée puisque  $C$  est mesurée par ailleurs.

Afin d'accéder à la viscosité via la relation 4.12, il faut maintenant calculer la valeur du gradient de pression de disjonction  $\partial \Pi / \partial h$ .

##### 4.4.2.2 Calcul du gradient de pression de disjonction

Les gradients de pression de disjonction ont été calculés plus haut (voir figure 4.11). Le point représentatif de l'état du film sur la courbe de pression de disjonction, en coordonnées  $(h, \Pi)$ , n'est pas connu avec une précision suffisante pour déterminer l'épaisseur  $h$  à laquelle doit être calculée la valeur du gradient. En effet, l'échelle de distance, associée aux mesures de forces par AFM n'est pas absolue. La valeur mesurée de  $h$  à l'aide de la TFPB ne peut donc être reportée sur la courbe de pression de disjonction avec toute la précision désirée. Les valeurs de pression de disjonction ne permettent pas non plus de positionner le point représentatif de l'état du film, bien que l'on sache sur quelle branche de la courbe il se trouve. La pression de disjonction mesurée à l'aide de la TFPB étant assez faible ( $\sim 100$  Pa), l'incertitude associée est assez grande. Il en va de même de la valeur de pression de disjonction obtenues par dérivation de la fonction résultant de l'ajustement des courbes de forces.

La branche décroissante de la courbe de pression de disjonction sur laquelle se situe le point représentant le film est connue. Cela revient à connaître le nombre de stratifications que va subir le film avant de former un film noir de Newton. On peut aussi estimer l'ordre de grandeur de  $\tilde{h}$  en estimant la longueur de corrélation  $\xi$  du réseau de polyélectrolytes via la relation 1.49. Pour le PAMPS 50% et dans la gamme de concentration qui nous intéresse ici,  $\tilde{h} \sim 25$  nm. On a choisi de prendre la valeur minimale de  $\frac{\partial\pi}{\partial h} < 0$ . Cette estimation est réalisée sur chaque famille de films (concentration et stratification donnés). Les résultats sont récapitulés dans le tableau 4.3.

TABLE 4.3 – Gradient de la pression de disjonction pour chaque famille d'expériences.

c %wt	Tensioactif	h nm	$n$	$-\partial\pi/\partial h$ Pa·nm <sup>-1</sup>
0,20	DTAB	93	3 → 2	75
0,30	DTAB	78	3 → 2	85
0,30	DTAB	49	2 → 1	591
0,35	DTAB	86	3 → 2	100
0,40	DTAB	77	3 → 2	127
0,40	DTAB	54	2 → 1	772
0,30	C <sub>12</sub> G <sub>2</sub>	59	3 → 2	85
0,35	C <sub>12</sub> G <sub>2</sub>	62	3 → 2	99
0,40	C <sub>12</sub> G <sub>2</sub>	58	3 → 2	127

Les épaisseurs des films, avant stratification 3 → 2, stabilisés par le C<sub>12</sub>G<sub>2</sub> sont inférieures à celles des films formés avec le DTAB. La répulsion électrostatique entre interfaces est bien supérieure dans le cas du DTAB chargé positivement. L'écrantage des interactions électrostatiques est négligeable aux concentrations en électrolyte considérée.

Pour une stratification donnée, 3 → 2 ou 2 → 1, on observe que les valeurs du gradient augmente avec la concentration, comme attendu. Deux dérivations successives de l'expression 4.10, on montre que  $\partial\pi/\partial h$  est une fonction sinusoïdale exponentiellement amortie d'amplitude :

$$\frac{\partial\Pi}{\partial h} \propto A \left( \left( \frac{2\pi}{\tilde{h}} \right)^2 + \left( \frac{1}{h^*} \right)^2 \right) \quad (4.14)$$

or  $A$  augmente avec la concentration, tandis que  $\tilde{h}$  et  $h^*$  diminuent. Il en résulte une augmentation de l'amplitude de  $\partial\pi/\partial h$  avec la concentration.

Pour le DTAB, on a parfois pu observer deux stratifications successives exploitables sans que le film n'éclate. On observe alors bien que les valeurs de  $\partial\pi/\partial h$  associées aux stratifications 2 → 1 sont supérieures à celles caractérisant les stratifications 3 → 2.

### 4.4.3 Cinétique et dissipation

Les viscosités effectives déduites de la relation 4.12 pour le  $C_{12}G_2$  et le DTAB peuvent être comparées à la viscosité des solutions.

#### 4.4.3.1 Comparaison des deux tensioactifs

La figure 4.11 montre la viscosité dans les films normalisée par la viscosité de la solution pour un taux de cisaillement de  $200\text{s}^{-1}$ , en prenant en compte les différences de températures. Les deux tensioactifs ont été employés à une même concentration de  $0,05\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . La même stratification  $3 \rightarrow 2$  est considérée pour chaque film.

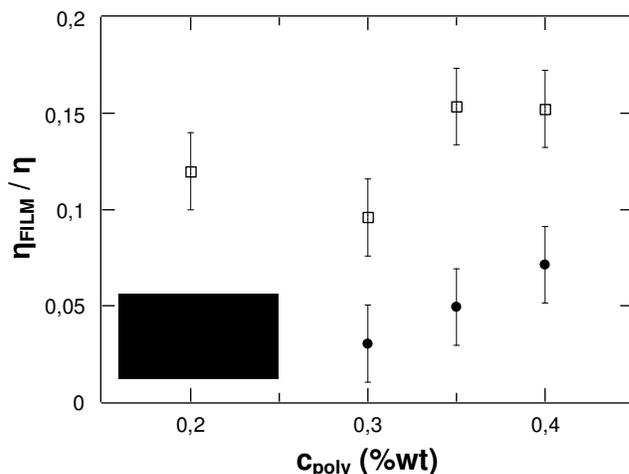


FIGURE 4.11 – Viscosités normalisées

La viscosité estimée dans le film est plus faible que celle de la solution. On observe un rapport 10 dans le cas du DTAB et un rapport 20 dans le cas du  $C_{12}G_2$ . Les viscosités pour un tensioactif donné sont pratiquement constantes et ne varient pas avec la concentration en polyélectrolyte. En revanche, la nature du tensioactif influence beaucoup la viscosité, puisqu'on note un facteur deux entre les viscosités associées à chacun des tensioactifs. La viscosité plus élevée pour le DTAB suggère que les interactions avec le polyélectrolyte de charge opposée joue un rôle central. Rappelons que la concentration en DTAB est inférieure à la CAC, ce qui exclut la formation de complexes en volume. Il faut noter enfin, que les valeurs absolues des viscosités estimées ici sont à considérer avec prudence compte tenu des incertitudes de mesure. Ainsi, les viscosités les plus faibles pour le  $C_{12}G_2$  sont inférieures à la viscosité de l'eau à la même température. Mais une comparaison entre les deux tensioactifs est tout à fait pertinente. Ce qui nous amène à conclure que les interfaces du film peuvent constituer une autre source de dissipation significative que la viscosité de volume de la solution.

#### 4.4.3.2 Comparaison des deux stratification

La figure 4.12 présente de manière analogue les viscosités correspondant à deux stratifications successives,  $3 \rightarrow 2$  et  $2 \rightarrow 1$  dans le cas du DTAB. Il est important de souligner que la concentration en DTAB est de  $0,05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  pour les concentrations de  $0,30 \text{ \%wt}$  et  $0,40 \text{ \%wt}$  en polyélectrolyte, tandis que le DTAB est 10 fois plus concentré pour le PAMPS 50% concentré à  $0,35 \text{ \%wt}$ . On remarque que la viscosité pour la stratification  $3 \rightarrow 2$  avec le DTAB concentré, reportée sur la figure 4.12, est inférieure à celle mesurée avec le DTAB dilué, reportée sur la figure 4.11. L'épaisseur du film formé en confinant les polyélectrolytes avec le DTAB concentré est plus faible,  $77 \text{ nm}$  au lieu de  $86 \text{ nm}$ .

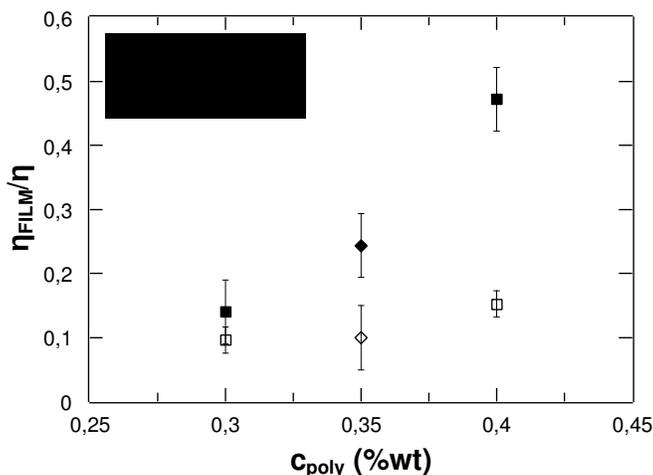


FIGURE 4.12 – Viscosités normalisées pour des stratifications successives.

On constate un écart important entre les viscosités déterminées pour chacune des épaisseurs. La viscosité est toujours plus importante quand l'épaisseur du film est plus faible. De plus cet écart s'accroît avec la concentration en polyélectrolyte. La différence de concentration en DTAB ne semble pas déterminante. Ces deux observations semblent mettre en évidence un effet de volume du film, contrairement à la situation précédente où la surface dominait. On peut en conclure que le confinement apparaît aussi comme une source de dissipation qui s'ajoute à la dissipation visqueuse attendue du fait de la viscosité de la solution en volume.

#### 4.4.4 Discussion

Nous avons utilisé une méthode indirecte originale pour estimer la viscosité dans des films mixtes de tensioactifs et de polyélectrolytes. L'exploitation des cinétiques associées aux stratifications a permis d'utiliser la TFPB comme un "rhéomètre". Le caractère indirect de la détermination de la viscosité par cette méthode ne permet pas d'obtenir une valeur absolue très précise, mais permet une comparaison des propriétés des films en fonction de leurs caractéristiques. Nous avons mis en évidence deux effets intervenant dans la dissipation au cours du drainage hormis celle attribuable à la viscosité de la solution en volume. Un premier effet implique la nature des interactions entre les tensioactifs en surface

et les polyélectrolytes dans le volume du film. Une seconde contribution supplémentaire à la dissipation apparaît avec le confinement de la solution de polyélectrolytes. Ces deux contributions sont dominées par les interfaces et le volume du film, respectivement.

La dissociation entre effets d'interface et de volume n'implique cependant pas une indépendance complète des deux contributions. On peut poser la question de la localisation de la dissipation. Dans le cas des films les plus épais, on peut penser que la dissipation est localisée essentiellement dans le bourrelet. La viscosité interfaciale doit être le paramètre dominant. Dans le cas où le film est plus mince la déformation du réseau de polyélectrolytes pourrait avoir une contribution plus importante qui supplante la première. Dans cette situation, il reste moins de polyélectrolytes dans le film. La déformation subie par le réseau au cours du drainage par expulsion d'une partie des chaînes constitue la principale contribution à la dissipation. Dans tous les cas, l'ensemble du volume dissipe avec une contribution respective du volume et de la surface qui dépend de l'épaisseur du film. L'énergie associée à la déformation du réseau dans le volume n'est pas indépendante des conditions aux limites fixées par la viscosité interfaciale. Enfin, la viscosité plus basse observée en augmentant d'un facteur 10 la concentration en DTAB suggère que la force ionique de la solution joue un rôle en écrantant les interactions électrostatiques. Ces interactions régissent la structure du réseau de polyélectrolytes autant que l'interaction des polyélectrolytes avec le tensioactif à l'interface.

Il faut commenter la structure de la solution de polyélectrolytes dans le film. Elle a été désignée jusqu'ici par le terme "réseau". En effet, nous avons déjà signalé que la longueur caractéristique du réseau en solution correspond à la différence d'épaisseur observée au cours de la stratification des films. Mais cela ne signifie pas que les structures en solution et dans le film sont strictement identiques. Mais ces deux longueurs sont fixées par la portée des interactions électrostatiques. Une différence de structure pour la solution dans le film, induite par le confinement, est très probable. Une image qualitative serait que les chaînes restent enchevêtrées mais adoptent une orientation préférentielle dans la direction parallèle aux interfaces. Ajoutons que l'expulsion graduelle du polyélectrolyte au cours des stratifications successives a été établie expérimentalement [54].

Des aspects dynamiques découlent de la structure des polyélectrolytes et de sa modification lors du drainage. Ainsi nous verrons plus loin que les temps associés à la relaxation des chaînes influencent le comportement des films. Une inhibition des stratifications peut être obtenue en confinant des polyélectrolytes très rigides, c'est-à-dire dont le temps de relaxation est très long. Dans le chapitre suivant nous considérons des films plus épais pour lesquels les effets de confinements sont écartés.

# Chapitre 5

## Drainage de films minces

L’objet de ce chapitre est l’étude de films minces tirés sur un substrat solide. Il s’agit d’expériences en configuration Landau-Levich (voir figures 1.15 et 2.2, plus de détails dans la section 1.2.1). Après une revue des travaux théoriques et expérimentaux effectués sur le sujet, je présenterai les résultats obtenus pendant ma thèse sur deux tensioactifs (le  $C_{12}G_2$  et le DTAB ainsi que des résultats préliminaires sur des mélanges tensioactifs/polymères ou eau/glycérol.

### 5.1 Contexte

L’épaisseur du film liquide qui se forme sur un substrat solide a fait l’objet de nombreuses études que nous allons évoquer dans ce chapitre pour rappeler le contexte de nos expériences. Il a été question, dans la section 1.2.1 du problème dit de “Landau-Levich” dans lequel il s’agit de tirer une plaque solide hors d’un bain de liquide [17]. Il est utile de remarquer que deux autres problèmes sont à rapprocher de cette configuration, celui de “Frankel et Mysels” et celui de “Bretherton”. Dans le premier cas, on considère un film de savon formé en tirant un cadre hors du bain. Dans le second, le film est formé à l’arrière d’une bulle semi-infinie poussée dans un tube capillaire contenant le liquide.

#### 5.1.1 Théorie

Le modèle de Landau et son extension par Bretherton [55] prévoient que l’épaisseur du film liquide est proportionnelle à  $Ca^{2/3}$  ( $Ca = \eta V / \gamma$ , avec  $\eta$  la viscosité,  $\gamma$  la tension de surface, et  $V$  la vitesse d’entraînement). La valeur du préfacteur dépend de la géométrie de l’expérience. Ainsi, lors du tirage d’un film sur une plaque solide, le modèle de Landau-Levich prévoit (voir le calcul complet dans le chapitre 1) :

$$e_{LLD} \cdot \kappa = 0,9458 Ca^{2/3} \tag{5.1}$$

avec  $\kappa^{-1}$  la longueur capillaire. Le même modèle peut s’appliquer pour le tirage d’une fibre hors d’un bain. L’épaisseur attendue est alors :

$$e_{\text{LF}} \cdot r^{-1} = 1,34 Ca^{2/3} \quad (5.2)$$

où  $r$  désigne le rayon de la fibre, supposé tel que  $r \ll \kappa^{-1}$ . L'indice  $\text{LF}$  fait référence à la loi de Landau (LLD) et à la Fibre. Les expressions de l'épaisseur du film dans le cas d'une fibre et d'une plaque, diffèrent par la valeur du préfacteur. En effet, les longueurs caractéristiques ne sont pas les mêmes. L'origine de cette différence tient au fait que le gradient de pression capillaire qui s'oppose à la force visqueuse est imposé par la différence de courbure entre les points de raccord film-ménisque dynamique et ménisque dynamique-ménisque statique. Cette différence de courbure est de l'ordre de  $\kappa$  pour la plaque et de l'ordre de  $r^{-1}$  pour le tube, pour  $r \ll \kappa^{-1}$ .

Enfin, dans l'expérience de Bretherton, on retrouve l'épaisseur  $e_{\text{B}}$  :

$$e_{\text{B}} \cdot r^{-1} = 1,34 Ca^{2/3} \quad (5.3)$$

où  $r$  est maintenant le rayon du tube. Il est remarquable que la loi de Landau pour la géométrie de la fibre s'identifie à la loi de Bretherton. En effet, on retrouve incidemment la même différence de courbure entre le haut et le bas du ménisque dynamique.

Toutes ces lois sont calculées pour un liquide pur. Dans le cas d'un liquide plus complexe et, en particulier de la présence de tensioactifs, un épaissement est attendu. Dans la suite, l'épaississement sera noté  $\alpha$  et obtenu en faisant le rapport de l'épaisseur observée et de l'épaisseur attendue pour un liquide pur. Tant pour une fibre [56] que pour un tube [23] tirés hors d'un bain, il été montré que l'épaississement maximal dû à la présence de tensioactif vaut  $4^{2/3}$ . Dans les deux cas, l'effet Marangoni constitue la cause de l'épaississement. Mais les phénomènes qui provoquent l'effet Marangoni sont de nature différente. En effet, pour la fibre, Park considère le cas d'un tensioactif insoluble pour lequel seules la diffusion et la convection de surface interviennent. Dans l'autre étude, au contraire, les auteurs s'intéressent à un tensioactif soluble pour lequel la diffusion de surface est négligée et dont la seule diffusion en volume va intervenir.

Les observations expérimentales effectuées dans la configuration de Bretherton [57], montrant une dépendance de l'épaisseur du film en fonction de la taille de la bulle chassée du capillaire, Park [22] a étendu l'étude du problème pour rendre compte des effets de taille finie. Pour des petites bulles, l'accumulation du tensioactif à l'arrière de la bulle engendre un gradient de concentration surfacique qui s'oppose à celui résultant de l'accumulation à l'avant de la bulle. Les hypothèses sont identiques à celles posées dans [23] : les propriétés de surface sont contrôlées par la diffusion entre le volume et l'interface. Les cinétiques d'adsorption-désorption sont donc, en comparaison, supposées très rapides. De plus la diffusion de surface est négligée. Dans ces conditions, il y a constamment équilibre local entre les concentrations de surface et de volume de la couche située juste en dessous. Cette approximation est valide si la concentration de volume n'est pas trop importante. Sinon, les cinétiques d'adsorption-désorption contrôlent les échanges surface-volume. La figure 5.1 montre l'épaisseur ( $h$ ) du film de solution entre la bulle poussée hors d'un tube capillaire et la paroi du tube prédite dans le cadre de ce modèle. La valeur de  $h$  est donnée par le rapport de l'épaisseur mesurée et de l'épaisseur calculée à partir de la loi de Bretherton  $e_{\text{B}}$  (équation 5.3).

L'épaisseur est portée sur le graphique en fonction du nombre de Marangoni normalisé qui exprime la variation de la tension de surface en fonction de la variation de l'excès de surface. Ce nombre de Marangoni a pour expression :

$$M \propto -\frac{\Gamma}{\gamma} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \Gamma} \right) \quad (5.4)$$

La normalisation introduite par Park étend l'échelle des valeurs possibles pour  $M$  de 0 et 1000. Pour les faibles valeurs de  $M$ , on retrouve les épaisseurs prédites par la loi de

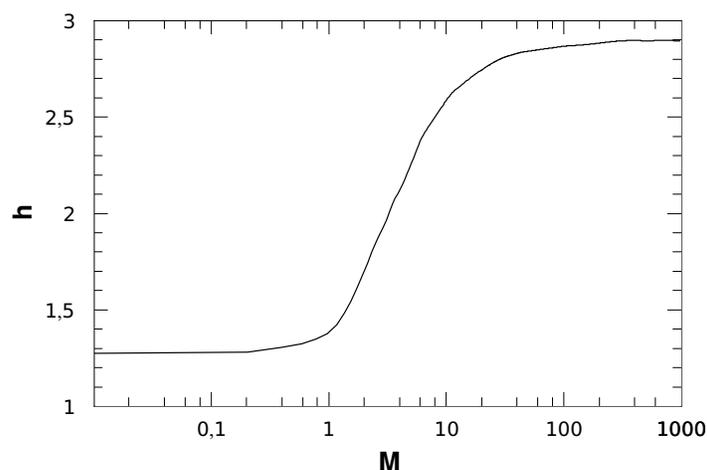


FIGURE 5.1 – Épaississement du film entre une bulle et la paroi d'un tube capillaire. Courbe extraite de la référence [22].

Bretherton. À l'opposé, pour de grandes valeurs de  $M$ , l'épaississement maximal provoqué par l'effet Marangoni est  $4^{2/3}$ , comme l'avaient établi Ratulowski et Chang [23]. Comme on le verra plus loin, on retrouve le même épaississement maximal en considérant le cas de solutions très concentrées quand les propriétés de surfaces sont pilotées par d'autres phénomènes que l'effet Marangoni.

### 5.1.2 Revue expérimentale

Nous allons maintenant mentionner quelques études expérimentales dont l'objet est de mesurer l'épaisseur de films minces juste après leur formation.

En 1993, Quéré et de Ryck [2] ont étudié l'effet de la concentration en tensioactif sur l'épaisseur de liquide entraînée par un fil. Leur revue, très complète est la base de travail pour les travaux réalisés depuis. Ils ont travaillé sur deux tensioactifs, le DTAB et le SDS.

La figure 5.2 montre l'épaississement  $\alpha = \frac{e}{e_{LF}}$  en fonction de la concentration pour des solutions de SDS. L'épaississement est obtenu en normant l'épaisseur mesurée  $e$  par l'épaisseur issue du modèle de Landau appliqué à la géométrie cylindrique d'une fibre de rayon  $r$  tel que  $r \ll \kappa^{-1}$  (équation 5.2).

A faible concentration, on retrouve l'épaisseur de Landau-Levich. Un épaissement supérieur apparaît brusquement, pour des concentrations supérieures à  $cmc/10$  pour atteindre un maximum autour de  $0,4\,cmc$ . Cette zone de concentration correspond au maximum de  $d\gamma/dc$ , c'est donc également la zone pour laquelle le maximum de gradient de tension de surface est attendu pour un étirement de la surface. Enfin à haute concentration, un épaissement demeure ( $\alpha = 1,6$ ). Les auteurs évoquent un temps d'adsorption trop long comparé au temps de passage du tensioactif dans le ménisque.

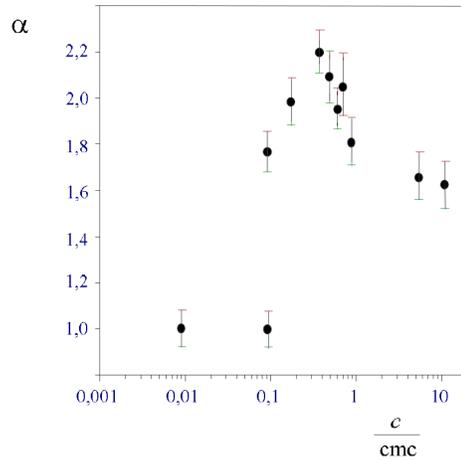


FIGURE 5.2 – Épaissement d'un film mince en fonction de la concentration en SDS. Figure extraite de [58].

En 2002 Stone et collaborateurs, ont entrepris l'étude de l'épaissement sur une gamme de concentrations plus large pour le même tensioactif (le SDS) [59]. La figure 5.3 montre les résultats obtenus. Les deux premiers régimes correspondent à ceux observés dans [2] mais la variation d'épaissement est moins importante et l'épaissement augmente doucement dans le premier régime. Au delà d'une concentration de  $10\,cmc$ , on observe un nouveau maximum de l'épaissement autour de  $c \simeq 25\,cmc$ . Les auteurs corrélaient le second pic d'épaissement observé à un maximum de temps de vie des micelles de SDS à cette concentration. Au delà du pic de concentration, le temps de stationnement des molécule de SDS dans les micelles diminue ce qui peut faciliter les échanges surfaces volumes et amener une diminution de l'épaissement.

Par ailleurs, il est possible de quantifier le rôle de la solubilité d'un tensioactif donné en calculant l'épaisseur minimale que doit prendre un film pour constituer un réservoir contenant suffisamment de molécules pour repeupler la surface au fur et à mesure. Si on considère, à titre indicatif, l'épaisseur critique  $e_c$  pour laquelle le volume du film et son interface contiennent une quantité égale de tensioactif,  $e_c$  s'écrit :

$$e_c = \frac{\Gamma}{c} \tag{5.5}$$

où  $\Gamma$  et  $c$  désignent respectivement les concentrations surfacique et volumique du film.

Ce paramètre permet d'expliquer une transition observée par Quéré et de Ryck avec le DTAB. Les auteurs observent en effet trois régimes. A basse concentration, l'épaissement est constant. A concentration intermédiaire, l'épaissement cesse d'être constant

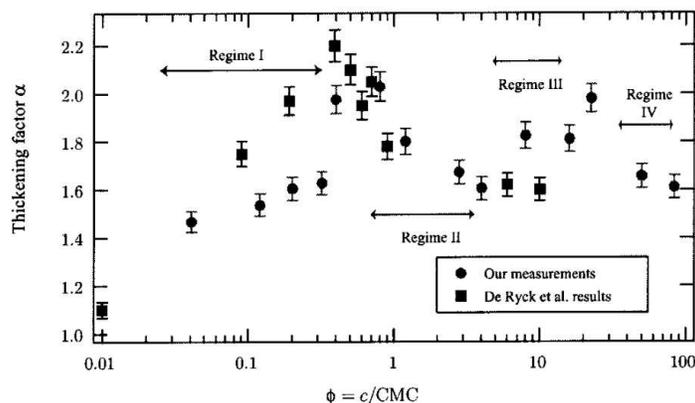


FIGURE 5.3 – Épaississement d’un film mince en fonction de la concentration en SDS. Figure extraite de 5.3

et  $\alpha$  diminue quand  $Ca$  augmente, d’où l’appellation de transition dynamique d’épaississement. A haute concentration l’épaississement est de nouveau constant mais proche de la loi LLD. Il faut malgré tout remarquer que cet épaississement après la transition observé dans [2] se rapproche de la loi LLD sans l’atteindre ( $\alpha = 1,15$ ), ce qui suggère qu’un facteur d’épaississement persiste pour les hautes concentrations de tensioactif. Une piste est proposée par les auteurs pour quantifier les régimes associés à la transition dynamique d’épaississement. La capacité du film à former un réservoir propre à repeupler l’interface en tensioactif est évaluée à l’aide du nombre sans dimension  $\sigma$  qui s’écrit :

$$\sigma = \frac{\Gamma}{ce} \quad (5.6)$$

avec  $e$  l’épaisseur du film,  $\Gamma$  et  $c$  la concentration en surface et en volume respectivement. Comme le critère d’épaisseur défini par l’équation 5.5,  $\sigma$  compare les populations de tensioactifs situés dans le volume et à l’interface. Un bilan de la quantité de tensioactif indique que  $\sigma$  prend des valeurs comprises entre 0 et 1 :

$$c_f e + \Gamma = ce \quad \text{donc} \quad \sigma = 1 - \frac{c_f}{c} \quad (5.7)$$

Ici,  $c_f$  désigne la concentration volumique dans le film. Pour les valeurs élevées de  $\sigma$  l’interface domine, c’est le régime d’épaississement constant. Pour les faibles valeurs de  $\sigma$ , le volume domine et on attend un épaississement proche de 1. Pour les valeurs intermédiaires on observe la transition dynamique d’épaississement.

Signalons enfin, l’étude entreprise par Cohen-Addad et di Meglio sur l’effet des polymères dans la formation et le drainage de films minces [20, 21]. Les films sont formés en tirant un cadre hors d’une solution mixte de tensioactif et de polymères. L’étude porte en grande partie sur le drainage des films mais les auteurs observent aussi leur épaisseur en fonction de la vitesse de tirage. Dans cette configuration expérimentale, l’épaisseur du film liquide formé est donné par la loi de Frankel :

$$e \cdot \kappa = 1,89 \cdot Ca^{2/3} \quad (5.8)$$

Les auteurs mettent en évidence un effet du polymère dans le cas où celui-ci interagit fortement avec le tensioactif. Pour des interactions faibles entre tensioactif et polymère, l'épaississement est provoqué par l'augmentation de viscosité et l'épaisseur croît comme  $Ca^{2/3}$ . En revanche, pour de faibles nombres capillaires, dans le cas de fortes interactions et pour des polymères de grande masse molaire en régime semi-dilué, un écart à la loi de Frankel est observé et l'épaisseur des films croît selon une loi en  $Ca^a$ , avec  $a > 2/3$ . Ces mêmes polymères ne changent pas le comportement du film par rapport au cas du tensioactif pur lorsqu'ils ont une plus faible masse molaire. Ceci mérite d'être noté car on aurait pu s'attendre à un effet identique dans la mesure où les interactions tensioactifs/polymères existent même à faible masse molaire.

### 5.1.3 Plan et objectifs

Notre étude se divise en trois parties.

Tout d'abord, nous avons étudié deux tensioactifs, le  $C_{12}E_6$  et le DTAB qui ont une solubilité très différente dans l'eau.

Dans un second temps, nous avons exploré l'importance de la viscosité de surface dans l'épaississement. En effet, dans tous les modèles théoriques, le seul effet pris en compte est l'effet Marangoni qui correspond à l'effet de l'élasticité de surface. Nous verrons dans quels cas il peut être intéressant de regarder le rôle de la viscosité de surface.

Enfin, nous avons travaillé sur des mélanges tensioactifs-polymères identiques à ceux que nous avons utilisées dans la TFPB. Le but est d'observer ces mélanges en l'absence de confinement.

## 5.2 Validation de l'expérience

Notre montage expérimental a été validé sur un liquide pur, en l'occurrence, l'huile silicone. Par ailleurs, le paragraphe suivant valide l'expérience sur deux substrats, des wafers de silicium et des plaques de verre.

### 5.2.1 Huile silicone

Afin de valider le dispositif expérimental, l'épaisseur d'un liquide pur a été mesurée et comparée à la loi LLD. Une huile silicone 47V20, dont les caractéristiques sont connues ( $\eta = 20 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  et  $\gamma = 20,6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ ) a été utilisée. La figure 5.4 montre l'épaisseur du film formé sur une lame de verre et sur un wafer de silicium, en fonction de la vitesse de tirage. L'épaisseur est normée par la longueur capillaire et la vitesse exprimée en nombre capillaire ( $\eta V/\gamma$ ). La droite noire en trait plein représente la loi LLD et la droite rouge, l'ajustement avec une pente forcée à  $2/3$ . Par la suite tous les graphiques où sera représentée une épaisseur de film en fonction de la vitesse de tirage se présenteront ainsi.

Pour les deux substrats, la variation d'épaisseur est proportionnelle à  $Ca^{2/3}$ . Le préfacteur 0,94 de la loi LLD est également retrouvé avec une précision de 5%. Pour le wafer de silicium on a mesuré 0,93 (soit un épaississement  $\alpha = 1.04$ ) et pour le verre 0,98 (soit un épaississement  $\alpha = 0.98$ ).

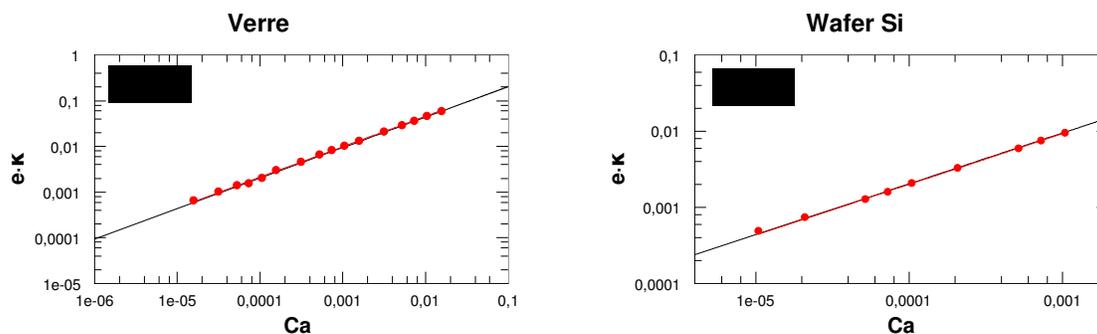


FIGURE 5.4 – Epaisseur d’un film d’huile silicone (47V20) : sur une lame de verre (à gauche) et sur un wafer de silicium (à droite).

## 5.2.2 Nature du substrat

Deux types de substrats ont été utilisés pour former les films : des wafers de silicium (nettoyés successivement à la solution “pirhana” et à l’UV-Ozone)<sup>1</sup> et des plaques de verre. Pour de faibles concentrations en tensioactif, les wafers de silicium, traités à l’UV-ozone se sont révélés moins mouillants que les plaques de verre ou que les wafers traités au pyrhana. Le DTAB a été étudié à l’aide de lames de verres et le C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> avec des wafers de silicium.

La relation 5.9, évoquée au chapitre 2 dans le cas particulier où le film est entouré d’air, a été utilisée pour ajuster le signal recueilli par le spectromètre.

$$\frac{I}{I_0} = A \frac{(r_1 + r_2)^2 - 4r_1r_2 \sin^2(2\pi n \frac{h_0}{\lambda})}{(1 + r_1r_2)^2 - 4 \sin^2(2\pi n \frac{h_0}{\lambda})} \quad (5.9)$$

où  $n$  désigne l’indice de réfraction du film. Les coefficients de réflexion en incidence normale,  $r_1$  et  $r_2$  relatifs à chacune des interfaces, s’écrivent respectivement :

$$r_1 = \frac{n_1 - n}{n_1 + n} \quad r_2 = \frac{n - n_2}{n + n_2} \quad (5.10)$$

Dans le cas des expériences décrites ici  $n_1$  est l’indice de réfraction de l’air et  $n_2$  celui du substrat. Cet indice vaut respectivement 3,86 pour le silicium et 1,515 pour le verre.

Dans le cas du wafer, opaque, seul le film situé du côté éclairé est pris en compte. A l’inverse, dans le cas de la plaque de verre, deux films situés sur chacune des faces de la plaque réfléchissent de la lumière. L’effet du second film a été quantifié. Le signal est alors ajusté par la somme des réflectivités de chaque film données par l’équation 5.9. Chaque terme de cette somme est obtenu en remplaçant  $h_0$  par  $h_0 - \delta/2$  et par  $h_0 + \delta/2$ , respectivement. Les paramètres ajustés sont alors  $h_0$ ,  $A$ , et  $\delta$ . La différence des épaisseurs obtenues en considérant soit les deux films soit un film unique est inférieure à

1. traitements visant à augmenter la mouillabilité en formant à la surface des liaisons silanols (Si–OH) à partir des liaisons silanes (Si–O–Si)

1%. Or l'introduction du paramètre supplémentaire  $\delta$  rend l'ajustement très sensible aux conditions initiales. On a donc choisi de ne considérer qu'un seul film.

La figure 5.4 a déjà permis la comparaison des substrats sur l'huile silicone. Dans le but de s'assurer que les épaisseurs mesurées sont indépendants du substrat également en présence de tensioactif, la même expérience a été répétée avec une solution de tensioactif. La figure 5.5 présente l'épaisseur en fonction du nombre capillaire pour une solution de DTAB de concentration 25mM sur les deux substrats. Les courbes présentent une zone centrale suivant une loi en  $Ca^{2/3}$ . Pour les films formés à haute ou basse vitesse, on constate une plus faible épaisseur. Nous reviendrons sur ce point dans la suite. Un critère a été choisi pour délimiter la zone d'épaissement constant représentée en rouge. Les points apparaissant en bleu ont été successivement écartés de façon à obtenir un coefficient  $R^2$  supérieur à 0,99 par ajustement des points restants. La loi utilisée pour l'ajustement s'écrit  $a \cdot Ca^{2/3}$ ; où  $a$  est le paramètre à ajuster. La valeur de l'épaissement est ensuite obtenue en normant  $a$  par la valeur  $a_{\text{Landau}} = 0.9458$  ( $\alpha = \frac{a}{a_{\text{Landau}}}$ ).

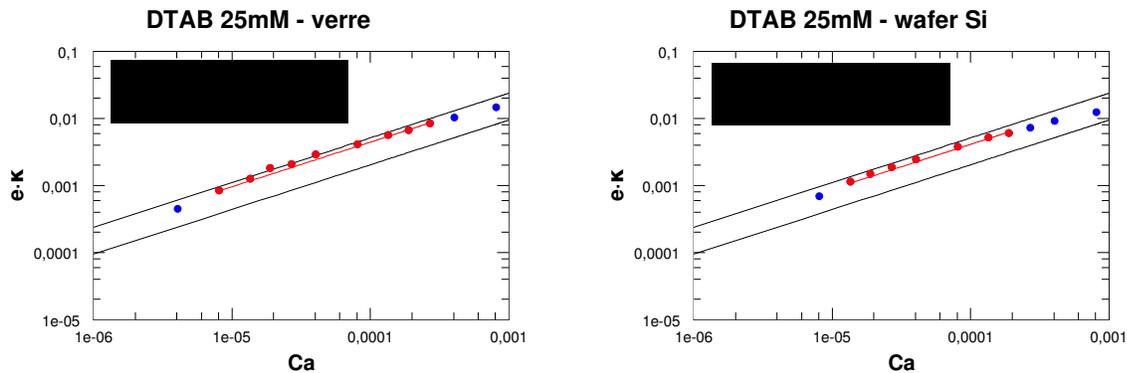


FIGURE 5.5 – Épaisseur d'un film de solution de DTAB de concentration 25mM : sur une lame de verre (à gauche) et sur un wafer de silicium (à droite). Les droites noires représentent la loi LLD et l'épaisseur maximale ( $4^{2/3}$ ) prédite par les modèles

Les épaissements sur le verre et le silicium ont été mesurés respectivement à des valeurs de 2,17 et 2,02. En considérant une incertitude de 5%, ces valeurs se révèlent compatibles. Mais l'écart constaté est à rapprocher de celui observé avec l'huile silicone. Une différence systématique n'est pas à exclure. L'épaisseur supérieure mesurée sur le verre pourrait trouver son origine dans la présence de substances à la surface des lames de verre. Elles ont en effet été utilisées sans traitement (une pirhanisation les rendait moins mouillantes).

### 5.3 Effet de la solubilité des tensioactifs

Dans la suite, nous avons étudié, en concentration, deux tensioactifs, le DTAB et le  $C_{12}E_6$ , qui ont une solubilité très différente. Les plaques utilisées sont des wafers de silicium.

### 5.3.1 Tensioactif non-ionique : $C_{12}E_6$

Le  $C_{12}E_6$  est non ionique et peu soluble ( $cmc = 7 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), ce qui le distingue du DTAB. On peut évaluer l'épaisseur  $e_c = \frac{\Gamma}{c}$  pour laquelle il y a autant de tensioactifs en surface qu'en volume. On trouve, à la cmc, une valeur de  $50 \mu\text{m}$ . Cette épaisseur est très grande devant les épaisseurs en jeu. Si on augmente la concentration jusqu'à 50 cmc, on atteint une épaisseur de  $1 \mu\text{m}$ , de l'ordre de grandeur des épaisseurs en jeu à grande vitesse de tirage. Cela signifie qu'il n'y a jamais suffisamment de tensioactifs pour remplir la surface et qu'on attend des épaisissements importants. Si l'on veut décrire cette solubilité en terme de nombre adimensionné  $\sigma = \frac{ec}{e}$ , ce nombre varie de 50 à 1. Il est donc toujours très grand devant la valeur à laquelle on attend une transition d'épaissement dynamique.

Les propriétés interfaciales de ce tensioactif ont été étudiées au laboratoire [1] et de façon intensive par Lucassen (voir par exemple [7]). On s'est intéressés aux concentrations élevées devant la cmc. Le substrat utilisé est un wafer de silicium. Les résultats seront présentés en indiquant sur les figure la loi LLD et la loi d'épaissement constant maximum ( $\alpha_{\max} = 4^{2/3} \times e_{\text{LLD}}$ ) prévue par les modèles.

#### 5.3.1.1 Épaissement en fonction de la concentration

Un exemple de mesure de la variation d'épaisseur avec le nombre capillaire est présenté sur la figure 5.6. L'épaissement  $\alpha$  est constant, égal à  $2,4 \pm 0,1$  sur toute la gamme de nombre capillaire explorée.

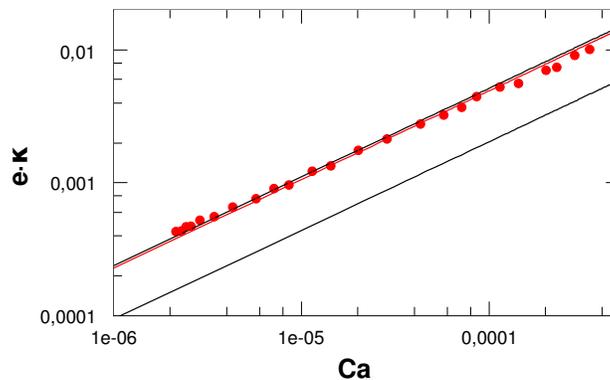


FIGURE 5.6 – Épaisseurs d'un film de solution de  $C_{12}E_6$  de concentration 3 cmc en fonction du nombre capillaire.  $\alpha = 2,4$

On obtient, en répétant les mesures pour différentes concentrations, la courbe de l'épaissement  $\alpha$  en fonction de la concentration (figure 5.7). On observe une croissance jusqu'à 3 cmc, jusqu'à un pic qui atteint presque la valeur maximale théorique de l'épaissement ( $\alpha_{\max} \simeq 2,52$ ). Au delà de cette concentration, l'épaissement diminue jusqu'à une valeur sensiblement constante d'environ 2,1.

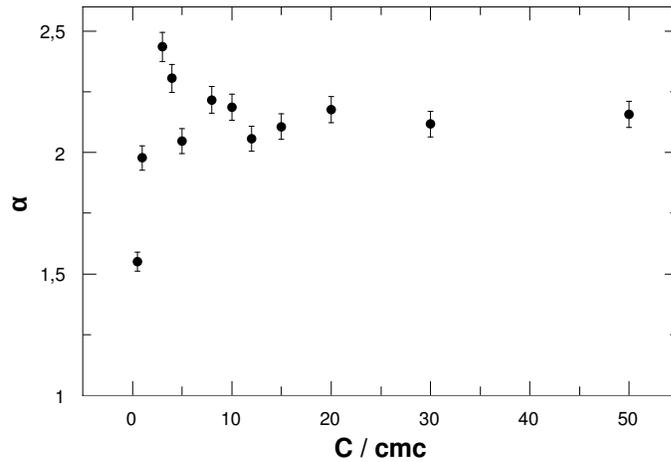


FIGURE 5.7 – Courbe de l'épaississement par rapport à la loi de Landau en fonction de la concentration (pour les basses vitesses).

La concentration de 3 cmc se singularise par le maximum d'épaississement mais également par la constance de l'épaississement (comparer les figures 5.6 et 5.8). En effet, au dessus de cette concentration, une transition est observée entre deux régimes d'épaississement différent. Cette transition pourrait être qualifiée de transition dynamique d'épaississement au même titre que celle décrite pour le DTAB. Mais nous allons maintenant la décrire et montrer qu'elle se distingue de la précédente par plusieurs points.

Le pic d'épaississement est attribué à une augmentation de l'effet Marangoni avec la concentration de tensioactif. Le pic d'épaississement apparaît pour une concentration de 3 cmc. Cette concentration peut paraître un peu grande mais elle ne fait que mesurer la concentration à laquelle les gradients de tensioactifs sont les plus importants. Cette concentration varie avec la fréquence de sollicitation et semble être autour de 3 cmc dans cette expérience. La diminution qui succède au pic implique les phénomènes de diffusion qui tendent à repeupler les zones de l'interface déplétée en tensioactif. On peut remarquer, dès à présent qu'un épaississement important subsiste même à haute concentration.

### 5.3.1.2 Transition d'épaississement(s)

La figure 5.8 montre deux exemples d'épaisseurs de films mesurées en fonction du nombre capillaire, à deux concentrations différentes. On voit deux régimes d'épaississements constants à faible et à grand nombre capillaire. Pour toutes les concentrations, cette transition est centrée autour d'une épaisseur de  $3,8 \mu\text{m}$  (soit  $e\kappa^{-1} \sim 10^{-3}$ ) et autour d'un nombre capillaire d'environ  $5 \cdot 10^{-5}$ . On observe des valeurs dispersées de  $Ca$  et  $e$  à la transition, et donc aucun effet de la concentration dans la gamme de 1 cmc à 50 cmc.

Les épaississements présentés ci-dessus en fonction de la concentration, se rapportent au régime des faibles  $Ca$ . La figure 5.9 reprend ces données et montre également les épaississements correspondant au régime des nombres capillaires élevés.

Les deux courbes présentent, comme on peut s'y attendre les mêmes variations. La

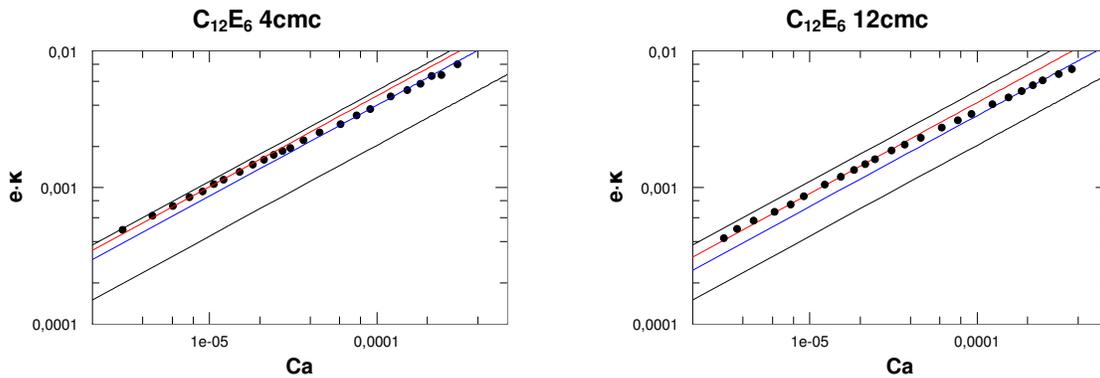


FIGURE 5.8 – Transition d'épaississement pour les films de solution de  $C_{12}E_6$  pour deux concentrations : 4cmc (à gauche) et 12cmc (à droite) en fonction du nombre capillaire.

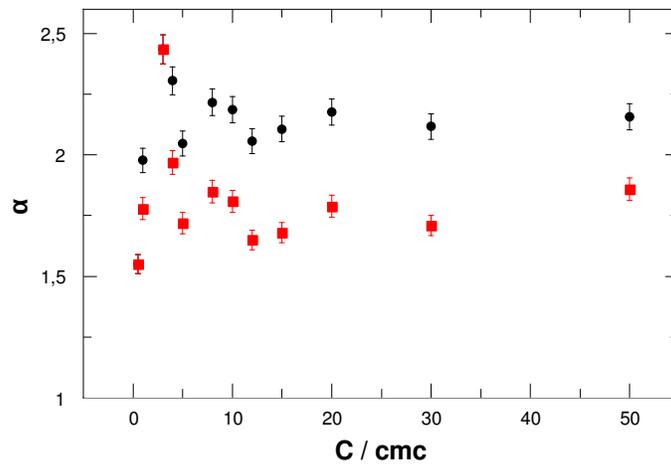


FIGURE 5.9 – Courbe de l'épaississement par rapport à la loi de Landau en fonction de la concentration pour les deux régimes d'épaississement.

différence d'épaississement, pour les concentrations de 4 cmc à 50 cmc, est sensiblement constante :  $\Delta\alpha \simeq 0,37 \pm 0,04$ , en prenant la valeur moyenne et l'écart-type comme incertitude. L'épaississement se stabilise alors autour de  $\alpha = 1,7$  aux hauts nombres capillaires contre  $\alpha = 2,1$  pour les basses vitesses.

La transition d'épaississement observée peut s'interpréter comme une prise d'effet de la diffusion des tensioactifs dans le repeuplement de la surface. En effet, la quantité de tensioactifs présents dans le film doit être suffisante pour repeupler la surface, ce qui implique une épaisseur minimale pour le film. C'est à cette épaisseur que débute la diminution d'épaississement. Il est possible de déduire quantitativement l'épaisseur et donc le nombre capillaire à la transition. Cette détermination repose sur l'analogie, introduite par Lucassen [7, 9], entre le module élastique de surface d'une solution et l'élasticité de Gibbs pour un film formé de la même solution.

**Analogie entre l'élasticité de Gibbs et le module élastique de compression, selon Lucassen** Le module élastique de compression (ou dilatationnel)  $\tilde{\epsilon}(\Omega)$  et l'élasticité de Gibbs pour un film ont été évoqués dans la section 1.1.4. Le paramètre  $\Omega = \sqrt{\frac{D}{2\omega}} \frac{dc}{d\Gamma}$  traduit l'effet de la diffusion des tensioactifs sur l'élasticité. Dans le cas où l'effet de la diffusion n'est pas important  $\Omega \ll 1$  :

$$|\tilde{\epsilon}| \simeq -\frac{d\gamma}{d \ln \Gamma} \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{D}{2\omega}} \frac{dc}{d\Gamma}} \quad (5.11)$$

D'autre part, l'élasticité de Gibbs  $E_G$  d'un film d'épaisseur  $e$  s'écrit :

$$\frac{E_G}{2} = - \simeq -\frac{d\gamma}{d \ln \Gamma} \frac{1}{1 + \frac{e}{2} \frac{dc}{d\Gamma}} \quad (5.12)$$

Le facteur  $1/2$  est lié à l'existence de deux interfaces, dans le cas du film. Pour une fréquence donnée, l'élasticité de surface d'une solution s'identifie donc à la moitié de l'élasticité d'un film d'épaisseur  $e_d$  telle que

$$e_d = \sqrt{2 \frac{D}{\omega}} \quad (5.13)$$

Lucassen a montré numériquement [7] que cette identification entre  $E_G/2$  et  $|\tilde{\epsilon}|$  reste valable, dans une bonne approximation, pour toutes les valeurs de concentration (i.e de  $\Omega$ ).

Il en résulte que les tensioactifs qui repeuplent l'interface de la solution lorsqu'elle subit une compression oscillante de pulsation  $\omega$  se situent dans une couche d'épaisseur  $e_d$ , immédiatement sous la surface. Le reste de la solution n'intervient pas.

La figure 5.10 est obtenue en ajoutant sur la figure 5.8, la représentation de l'épaisseur  $e_d$ . Cette épaisseur est proportionnelle à  $Ca^{-1/3}$ . Ici le temps caractéristique de sollicitation de la surface est pris comme le temps de transit dans le ménisque dynamique  $\ell/V$  ; avec  $\ell$  la longueur du ménisque dynamique  $\ell = 0.92\kappa^{-1}Ca^{1/3}$ . On obtient alors :

$$e_d = \sqrt{\frac{\ell D}{\pi V}} \propto Ca^{-1/3} \quad (5.14)$$

On a pris pour  $D$  une valeur typique de  $5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

On observe de manière systématique sur toutes les courbes, telles que celles de la figure 5.10, que le changement de régime débute lorsque l'épaisseur  $e$  dépasse l'épaisseur caractéristique  $e_d$ . La diminution d'épaississement se produit dès que le film formé a une épaisseur égale à la celle de la couche qui participe aux échanges avec la surface. Pour des épaisseurs supérieures à  $e_d$  le volume du film domine la surface qui se comporte comme celle d'une solution.

Finalement, cela signifie que lorsque le film atteint l'épaisseur de Lucassen, les tensioactifs mobilisables pour venir remplir la surface ne peuvent provenir que de cette couche.

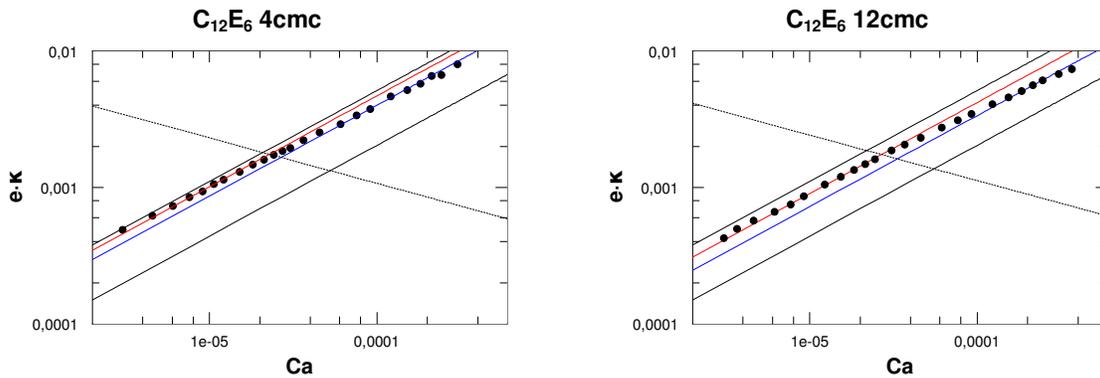


FIGURE 5.10 – Transition d'épaississement pour les films de solution de  $C_{12}E_6$  pour deux concentrations : 4cmc (à gauche) et 12cmc (à droite) en fonction du nombre capillaire.

À plus grande vitesse, les tensioactifs proviennent donc tous d'une couche  $e_a$ . Ceci explique qu'il y ait un épaississement constant à grande vitesse.

Il faut souligner que cette interprétation peut être reformulée en comparant le temps de déformation ( $\ell/V$ ) et le temps de diffusion sur l'épaisseur du film ( $e^2/D$ ). Ces deux temps sont comparables pour  $Ca \simeq 5 \cdot 10^{-5}$ , c'est-à-dire à la transition. L'épaisseur du film à la transition correspond donc bien à l'épaisseur de la couche située sous la surface et qui est impliquée dans les échanges surface-volume. De plus, le temps de déformation  $\ell/V$  est également le temps de transit de la solution dans le ménisque dynamique. Ce temps de convection vertical est du même ordre de grandeur que le temps de convection transversal. Par conséquent, à la transition, les temps de convection et de diffusion transversaux sont comparables (Nombre de Pechlet  $\sim 1$ ). Ainsi, la convection ne domine pas la diffusion.

### 5.3.2 Tensioactif ionique : DTAB

Pour le DTAB, à la cmc (15mM), et avec une densité surfacique  $\Gamma$  de l'ordre de  $2 \text{ mol}\cdot\text{nm}^{-2}$  (ce qui correspond à  $50 \text{ \AA}^2$  par molécule),  $e_c$  est de l'ordre de 200 nm pour un substrat inerte.

Dans le cas où le tensioactif s'adsorbe sur le substrat, il faut considérer la concentration surfacique  $2\Gamma$ , en supposant les densités surfaciques égales pour les deux interfaces. Comme la surface du verre et du silicium sont négativement chargées, on suppose alors une adsorption identique ( $2 \text{ mol}\cdot\text{nm}^{-2}$ ) sur le substrat et à l'interface solution-air, ce qui semble raisonnable puisque cette concentration correspond au double de la surface dont dispose une chaîne aliphatique en phase cristalline. Les contraintes stériques entre les chaînes sont alors assez faibles. On peut envisager une valeur de  $e_c$  d'environ 400 nm. Tous les films étudiés ici ont une épaisseur d'au moins 500 nm. Cette épaisseur est donc toujours supérieure à l'épaisseur critique. Tout au long des expériences, le film est donc relativement épais ce qui devrait permettre de recharger relativement rapidement la sur-

face en tensioactifs. La limite dans laquelle on se place est donc très différente de celle observée précédemment avec  $C_{12}E_6$ .

Par ailleurs, les solutions de DTAB ne font apparaître aucune transition morphologique des micelles pour une large gamme de concentration (contrairement au SDS). Les micelles restent sphériques jusqu'à des concentrations de l'ordre de 50 % en masse soit  $1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (ou environ 110 fois la cmc). Le CTAB ou le TTAB, au contraire, présentent une transition vers des micelles allongées à de plus faibles concentrations. Le temps caractéristique associé aux micelles est le temps de résidence d'une molécule de tensioactif ( $\sim 10^{-7}$  s). Les temps de transit de la solution dans le ménisque dynamique s'échelonnent entre  $5 \cdot 10^{-3}$  s et  $5 \cdot 10^{-2}$  s. Par conséquent, le temps caractéristique associé aux micelles est toujours bien plus court et les tensioactifs présents dans les micelles sont toujours mobilisables très rapidement. En conséquence, la concentration  $c$  à considérer pour le calcul de l'épaisseur critique est bien la concentration de molécules mises en solution et non pas la cmc. Ainsi pour une concentration 10 fois supérieure à la cmc,  $e_c$  est divisée par 10. A grande concentration, le film pourra donc très vite être considéré comme épais et constituer un réservoir de tensioactif suffisant.

Les figures 5.11 et 5.12 rassemblent des graphiques représentant l'épaisseur mesurée en fonction du nombre capillaire pour différentes concentrations en DTAB. Pour le DTAB, comme pour le  $C_{12}E_6$ , nous avons mesuré les viscosités pour tracer les graphiques. Il faut noter que, dans ce cas, les écarts à la viscosité de l'eau sont non négligeables (la viscosité varie de 1,103 mPa·s à 1,677 mPa·s).

Les deux expériences réalisées avec des solutions différentes de concentration 20 mM, sur des lames de verre différentes permettent de vérifier la reproductibilité des expériences :  $\alpha \simeq 2,3 \pm 0,1$ . Il en est de même pour la concentration 25 mM (cf fig. 5.11 et 5.5) :  $\alpha \simeq 2,2 \pm 0,1$ .

On observe sur certaines courbes une diminution de l'épaississement à grand nombre capillaire. Cet effet n'est pas systématique et ne peut être relié à la concentration. On l'observe aussi bien sur les wafers de silicium que sur les plaques de verre. La largeur des lames de verre (26 mm) et des wafers ( $\sim 40$  mm) sont grandes comparées à la longueur capillaire, ce qui exclut des effets de bords. Par ailleurs, cet artefact n'est pas observé avec l'huile silicone, mais les films formés sont plus minces que pour les solutions de tensioactif. En effet, la viscosité de l'huile est 20 fois supérieure à celle des solutions étudiées et la gamme de nombres capillaires explorée est fixée par la gamme de vitesse de la platine micro-contrôle.

On constate le même effet pour les nombres capillaires faibles. Cet effet est systématique, même si certains de ces points n'ont pas été écartés pour l'ajustement car leur poids statistique était insuffisant pour influencer significativement sur le résultat. Ces films ont une épaisseur comprise entre 500 nm et 800 nm. Les forces de Van der Waals pourraient être à l'origine de ces déviations. Une pression de disjonction négative contribuerait à faire drainer le film. Cet effet a été observé en configuration "Frankel" [20]. En effet, pour des épaisseurs de films similaires, les auteurs observent que la déviation à l'épaississement constant débute puis s'amplifie quand on diminue la vitesse de tirage du film et donc l'épaisseur du film. Pour une épaisseur de 100 nm l'épaisseur du film devient même indépendante de la vitesse de tirage.

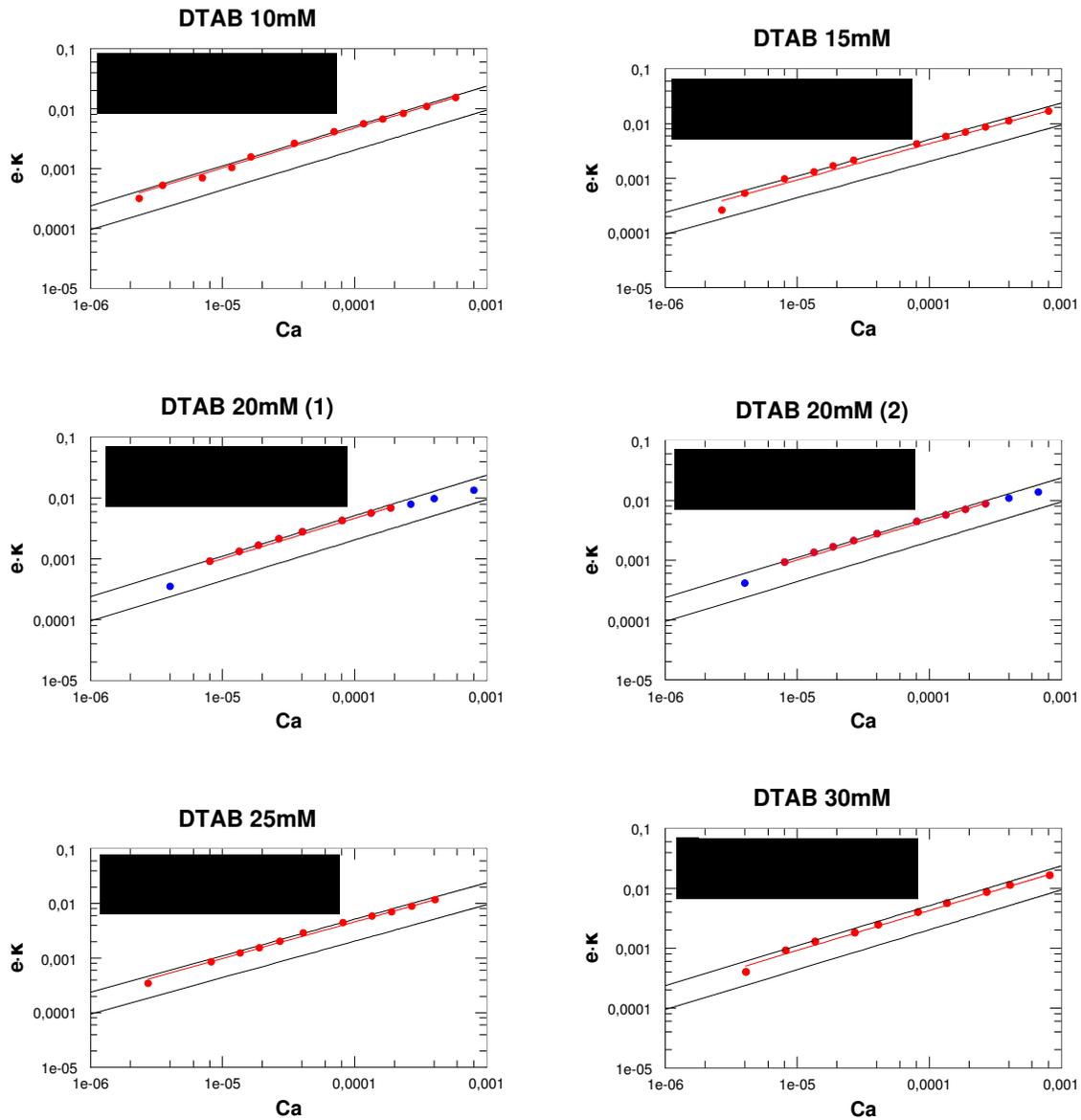


FIGURE 5.11 – Épaisseur de film de solutions de DTAB à diverses concentrations.

Finalement, on observe pour toutes les concentrations en dessous de 15 cmc un épaissement constant pour des nombres capillaires intermédiaires. C'est cet épaissement qui sera utilisé dans la suite de ce travail en utilisant le critère décrit précédemment pour déterminer quels points sont considérés pour l'ajustement. Ces épaissements, obtenus par ajustement des zones centrales des courbes des figures 5.11 et 5.12 sont reportés sur la figure 5.13.

L'épaissement peut être considéré comme indépendant de la concentration avec une valeur proche de  $2,2 \pm 0,1$  au dessus de la cmc. Notons que la valeur de  $\alpha$  mesurée ici pour la solution de DTAB à la cmc ( $2,1 \pm 0,1$ ) est supérieure à celle donnée dans [2] ( $1,8 \pm 0,1$ ).

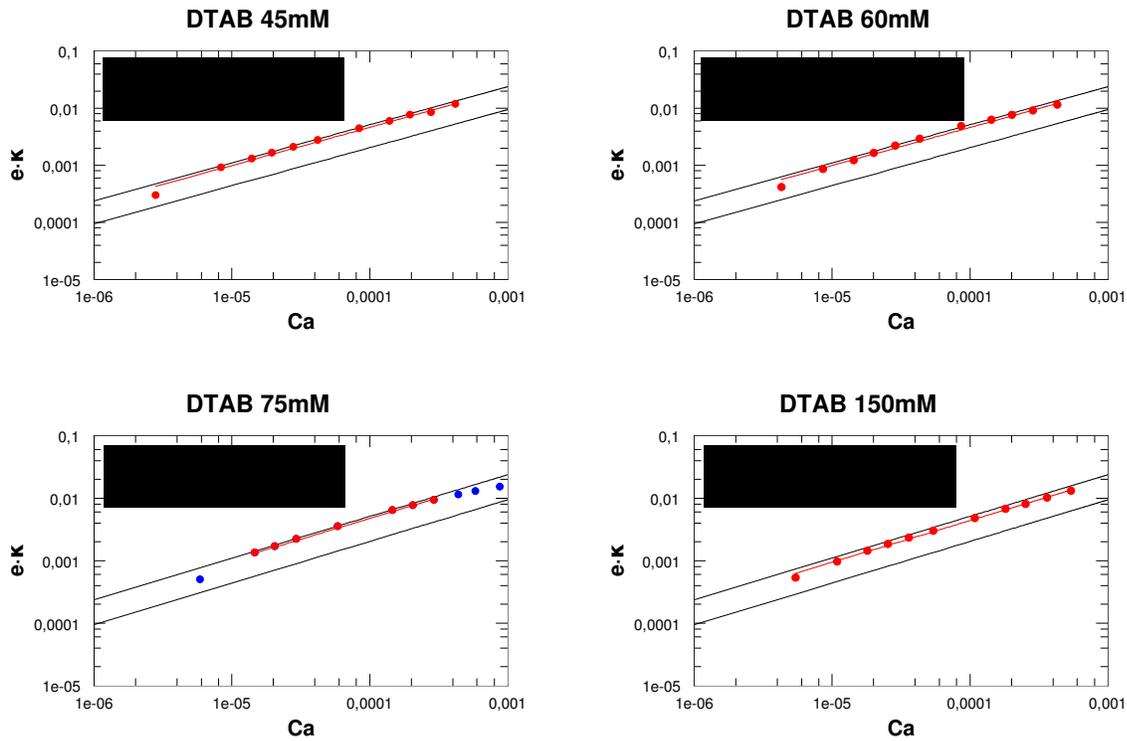


FIGURE 5.12 – Épaisseur de film de solutions de DTAB à diverses concentrations.

**Transition d'épaississement dynamique** À concentration plus élevée, on voit apparaître une transition dans l'épaisseur de liquide entraîné en fonction de la vitesse. La figure 5.14 montre les épaisseurs mesurées pour des solutions de concentration 15 cmc et 25 cmc. On distingue deux zones, une pour laquelle l'épaississement est constant et l'autre qui consiste en une transition vers la loi LLD. La zone d'épaississement constant permet de déduire un coefficient d'épaississement  $\alpha$  par ajustement sur quelques points même si le faible nombre de points conduit à de fortes barres d'erreur.

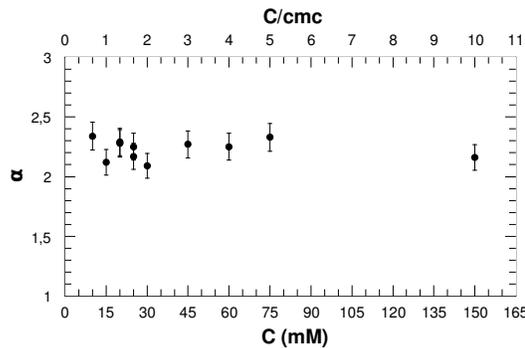


FIGURE 5.13 – Épaississement d'un film de solution de DTAB en fonction de la concentration.

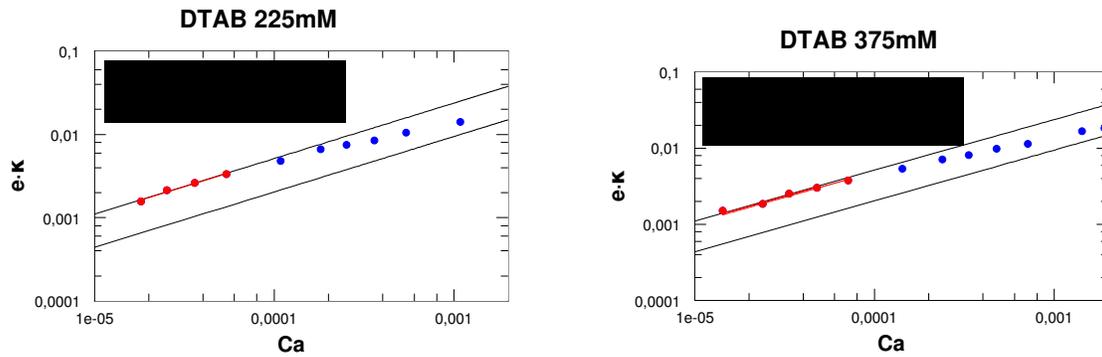


FIGURE 5.14 – Transition d'épaisseur à haute concentration.

L'ensemble de ces observations est à rapprocher de celles reportées par Quéré et de Ryck dans [2] effectuées sur des fibres, pour le même tensioactif dans une gamme de nombre capillaire allant de  $10^{-4}$  à  $10^{-2}$  et une gamme d'épaisseur s'étalant de 400 nm à 5  $\mu\text{m}$ . Ceci correspond à des épaisseurs plus faibles et à des nombres capillaires plus élevés que dans le cas présent, puisque nous travaillons dans les gammes suivantes : 900 nm - 30  $\mu\text{m}$  en épaisseur et  $10^{-6}$  -  $10^{-3}$  en nombre capillaire.

Dans notre cas, on observe deux des trois régimes de concentration évoqués par les auteurs. Seuls les deux premiers régimes sont observés ici. La transition est observée à une concentration en DTAB de 25cmc, donc bien supérieure à celle observée dans la référence [2], inférieure à 5cmc. Cette transition traduit le passage du régime où les tensioactifs ne peuvent annuler les gradients de concentration à la surface à celui où cela devient possible. Deux possibilités sont envisageables pour obtenir cette transition : soit une solution très concentrée, soit un film très épais. Un tel film correspond à un grand nombre capillaire. Or les nombres capillaires explorés ici sont plus faibles ce qui impose une concentration plus élevée en tensioactif.

Il faut souligner que le nombre  $\sigma$  considère un réservoir qui s'étend sur toute l'épaisseur du film bien que le temps de passage dans le ménisque dynamique soit inférieur au temps de diffusion sur l'épaisseur du film. Les auteurs justifient l'argument en s'appuyant sur l'équation de conservation de la masse pour la solution considérée comme incompressible implique des temps égaux de convection longitudinale et transversale<sup>2</sup>.

Même si dans le cas du DTAB, la transition intervient pour de plus faibles valeurs de  $\sigma$  (soit plus forte concentration), on peut faire l'hypothèse que cette transition a la même origine que celle observée pour le  $\text{C}_{12}\text{E}_6$ . En effet, on peut envisager que la transition ne devient visible pour le DTAB que si la barrière électrostatique qui s'oppose à l'adsorption est écrantée. Or, cette barrière ne peut être écrantée qu'à haute concentration. On considère en général qu'une concentration en sel de 100 mM écranterait les interactions puisque la longueur de Debye est alors d'environ 3 nm. Ce qui est à rapprocher de la

2.  $\vec{\nabla} \cdot \vec{V} = 0$  implique, en loi d'échelle,  $v_l/L \simeq v_t/e$  où  $v_l$  et  $v_t$  sont respectivement les vitesses transversales et longitudinales alors que  $L$  et  $e$  sont les distances caractéristiques dans les deux directions (longueur du ménisque dynamique et épaisseur du film)

concentration de 75 mM à laquelle est observée la transition. Par ailleurs, le fait qu'un épaissement important subsiste après la transition pour le  $C_{12}E_6$  pourrait s'expliquer par sa faible solubilité. La couche, située sous la surface et servant de réservoir de tensioactifs a une épaisseur  $e_d$  finie. La quantité de tensioactifs qu'elle contient pourrait donc être insuffisante pour annuler les gradients de concentration surfacique dans le ménisque dynamique.

## 5.4 Effet de la viscosité de surface

Ce paragraphe est le fruit d'une collaboration avec l'équipe de Benjamin Dollet et Isabelle Cantat à Rennes et celle de Benoît Scheid et Howard Stone à Harvard.

Il s'agit de remarquer que la plupart des modèles théoriques décrivant l'épaississement dans une expérience de Landau-Levich ne prennent en compte que l'élasticité de surface à travers l'effet Marangoni. Or, l'effet Marangoni est lié la viscoélasticité de surface due à l'échange de tensioactifs entre la surface et le volume. L'élasticité s'accompagne donc toujours de viscosité et ces deux paramètres sont du même ordre de grandeur à l'endroit où l'effet Marangoni est le plus fort (Un module élasticité maximum typique est de l'ordre de 30 mN·m-s et est du même ordre que le module de perte (viscosité  $\times$  fréquence)).

Les équipes de Rennes et d'Harvard ont donc écrit un modèle purement visqueux afin de compenser le manque de description de cette partie et d'avancer vers la description d'un modèle viscoélastique complet. Le résultat de leur modèle est donné sur la figure 5.15. Il est remarquable que l'épaississement attendu varie de 1 à  $4^{2/3}$  ce qui renforce l'idée de l'importance d'introduire la viscosité dans les modélisations. En effet, élasticité et viscosité ont la même signature. Pour prédire quantitativement les épaissements observés, il est donc nécessaire de prendre en compte les deux phénomènes.

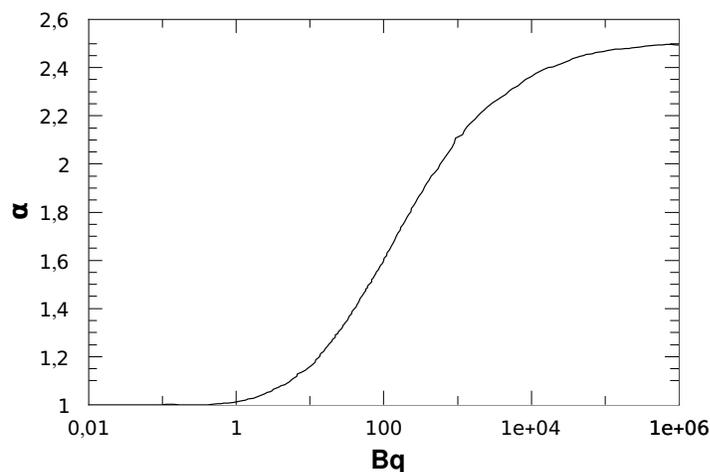


FIGURE 5.15 – Epaisseur en fonction du nombre de Boussinesq.

Par ailleurs, ce modèle rend compte de l'effet d'une viscosité de surface lorsque l'effet

Marangoni disparaît. D'un point de vue expérimental, cette situation est très difficile à atteindre. En effet, on a vu que toute situation incluant du Marangoni incluait aussi une viscosité de surface. Par contre, si l'effet Marangoni est complètement supprimé il peut être possible d'observer uniquement la viscosité de surface. Il s'agit alors de la viscosité intrinsèque qui est très petite. Atteindre cette situation nécessite donc de travailler avec des tensioactifs très solubles, à des vitesses et des concentrations telles que le film forme un réservoir suffisant pour nourrir le film (soit  $\sigma$  petit).

Cette situation peut être atteinte expérimentalement avec du DTAB après la transition d'épaississement dynamique. On peut faire l'hypothèse que l'épaississement de l'ordre de 1.15 observé par Quéré et de Ryck pour le DTAB correspond à ce mécanisme. De même, les mêmes auteurs observent un très faible épaississement (autour de 1.05) pour le DeTAB ( $C_{10}$ TAB) qui est beaucoup plus soluble.

Si on compare ces faibles épaississements à la courbe de la figure 5.15, on peut en déduire les nombres de Boussinesq et les viscosités de surfaces associées. Pour un épaississement de 1,15, on obtient  $Bq = 7$  ce qui donne une viscosité de surface de  $1,5 \times 10^{-5}$  N·m·s alors qu'un épaississement de 1,05 donne un nombre de Boussinesq  $Bq = 1$  et une viscosité de surface de  $2,1 \times 10^{-6}$  N·m·s. Ces valeurs sont du bon ordre de grandeur pour une viscosité de surface intrinsèque.

Evidemment, ces remarques ne valident pas le modèle mais il semble que la piste de l'épaississement induit par viscosité de surface soit nécessaire pour expliquer certaines situations expérimentales en plus d'être un préalable pour un modèle complet. D'autres expériences sont en cours pour une validation plus complète.

## 5.5 Autres solutions

Pour terminer ce chapitre, nous commentons succinctement quelques résultats préliminaires. Ils concernent des films mixtes de polyélectrolytes et de tensioactif et le mélange eau-glycérol.

### 5.5.0.1 Eau-glycérol

Dans le but de vérifier la validité du mode opératoire, on a utilisé du glycérol mélangé à de l'eau (50% en masse) pour se placer dans une gamme de  $Ca$  adéquate. La suite montre pourquoi nous avons finalement utilisé l'huile silicone 47v20 pour la validation de l'expérience. La figure 5.16 montre clairement que l'ajout de glycérol provoque un épaississement très important par rapport à la loi de Landau.

Il faut signaler que la tension de surface de la solution a été mesurée à  $68\text{mm m}^{-1}$ , en accord avec les grandeurs tabulées. Ce qui exclut toute contamination majeure. Par contre, le glycérol n'a pas été distillé, il y a donc certainement quelques impuretés qui nous empêchent de conclure sur l'origine de l'épaississement.

En revanche, on peut faire une remarque destinée aux expérimentateurs tentant de séparer les différents paramètres. L'adaptation de la viscosité de l'eau par ajout de glycérol est parfois utilisée pour observer l'effet de la viscosité de volume sur le comportement d'une

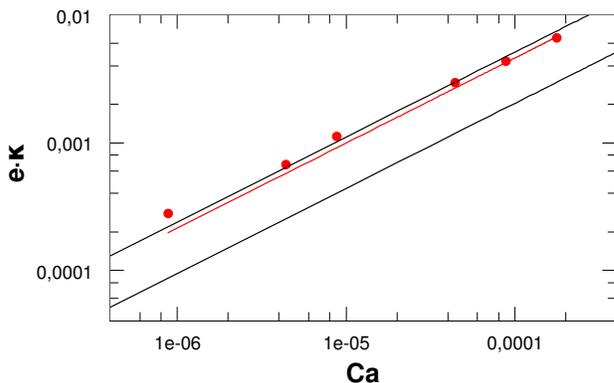


FIGURE 5.16 – Epaisseurs de films eau-glycérol (50% en masse).

mousse ou d'un film. Ce genre d'expériences doit être envisagée avec prudence pour les études où les propriétés de surface sont impliquées. Ceci-dit, l'ajout de tensioactif diminue considérablement l'influence des traces d'impuretés dans le glycérol.

### 5.5.0.2 Solution mixte de polyélectrolytes et de tensioactifs

La figure 5.17 présente les épaisseurs obtenues pour le PAMPS et des mélanges PAMPS-DTAB ou PAMPS- $C_{12}G_2$ . Le DTAB et le PAMPS sont de charges opposées, et le  $C_{12}G_2$  est neutre.

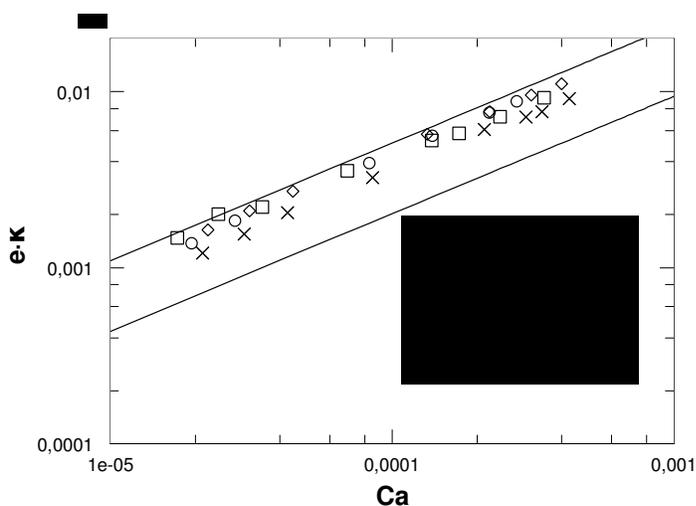


FIGURE 5.17 – Epaisseurs de films mixtes de Pamps 50% et de tensioactifs.

- Sur ces expériences préliminaires, on observe les comportements suivants :
- Les films de PAMPS- $C_{12}G_2$  sont plus épais que les films de PAMPS seul.

- Les films de PAMPS seul sont plus épais que les film composés de PAMPS-DTAB. En présence de DTAB, les PAMPS ont tendance à venir s'adsorber à la surface.
- Si la concentration en DTAB passe de  $5 \cdot 10^{-5}M$  à  $5 \cdot 10^{-4}M$  les films sont plus minces. On a donc un effet plus important à plus grande concentration en tensioactif. Cet effet a aussi été observé dans la balance à film : l'abaissement de la concentration en tensioactif DTAB engendre un effet moindre.

Evidemment, pour pouvoir conclure, il faudrait faire un beaucoup plus grand nombre d'expériences.

## 5.6 Conclusion

Nous avons élaboré un dispositif d'entraînement de films sur des plaques solides, qui a été validé avec une huile silicone. Deux tensioactifs de solubilité très différente ont été étudiés. Cette expérience a permis de retrouver un comportement du DTAB similaire à celui observé dans une gamme de nombre capillaires plus élevés et en utilisant une fibre [2]. Une transition identique vers une épaisseur proche de celle prédite par la loi LLD est observée.

Cette transition est pilotée par le paramètre  $\sigma = \Gamma/(ce)$ , avec  $e$  l'épaisseur du film,  $\Gamma$  et  $c$  la concentration de tensioactif en surface et en volume. Elle intervient, ici pour une concentration de 25 cmc au lieu d'une concentration inférieure à 5 cmc dans le cas de la fibre. En effet, pour la plaque, les films sont plus épais et les nombres capillaires explorés ici sont plus faibles.

On observe une nouvelle transition avec le  $C_{12}E_6$  en se plaçant à une concentration très inférieure à celle du DTAB. L'épaississement est plus faible pour les films assez épais. Cette transition est gouvernée par l'épaisseur de Lucassen qui correspond à l'épaisseur du réservoir de tensioactifs mobilisables pour repeupler l'interface par diffusion. Cette épaisseur s'écrit  $e_d = \sqrt{2D\ell/V}$ , avec  $D$  le coefficient de diffusion des tensioactifs,  $\ell$  la longueur du ménisque dynamique et  $V$  la vitesse d'entraînement du substrat. Quand l'épaisseur du film entraîné atteint  $e_d$ , la diffusion des tensioactifs du volume vers l'interface provoque une diminution de l'épaississement. Le film constitue alors un réservoir suffisant de tensioactifs.

Il est envisageable que ces transitions aient la même origine physique. En effet, la diminution d'épaississement avec un tensioactif de faible solubilité ne peut être que partielle car la sous-couche alimentant l'interface a une épaisseur finie et ne contient pas suffisamment de tensioactif pour faire disparaître rapidement les gradients de concentration en surface. Dans le cas d'un tensioactif suffisamment soluble, la sous-couche impliquée dans l'alimentation de la surface en tensioactifs peut être suffisamment peuplée. La quantité de tensioactifs présents dans le réservoir d'épaisseur  $e_d$  doit être comparée à la quantité de tensioactifs présents en surface. Le paramètre  $\sigma = \Gamma/(ce)$  permet cette comparaison, avec  $e$  l'épaisseur du réservoir,  $\Gamma$  et  $c$  la concentration de tensioactif en surface et en volume. L'épaisseur du réservoir est l'épaisseur du film si celle-ci est inférieure à  $e_d$  et  $e_d$  sinon.

Il reste une contradiction à résoudre. La transition est observée pour le  $C_{12}E_6$ , peu soluble. Au contraire pour le DTAB, elle intervient alors que la concentration en volume est plus élevée. Cette contradiction pourrait être levée par le fait que le DTAB est ionique et qu'il existe une barrière d'adsorption importante à la surface. La suppression des gradients de surface par adsorption pourrait donc être empêchée par une barrière électrostatique. Or celle-ci disparaît si la solution est assez concentrée car les forces électrostatiques sont alors écrantées.

Dans tous les cas, on observe un épaissement à grande concentration, parfois très faible et proche des incertitudes de mesure. Ceci suggère que la viscosité intrinsèque des interfaces peut jouer un rôle dans l'épaississement des films entraînés. Le modèle des équipes de Rennes et d'Harvard se propose de prendre en compte les effets de visqueux. Il faut noter que ce modèle s'applique dans tous les cas où l'élasticité intervient puisqu'alors une viscosité d'échange intervient aussi. Il peut aussi s'appliquer dans le cas où seule une viscosité intrinsèque est présente. On obtient alors les bons ordres de grandeurs pour celle-ci, mais le modèle reste à vérifier.

Une amélioration de la connaissance des films entraînés sur substrat devrait permettre de passer à l'étude de films suspendus (configuration de "Frankel"), plus proche des films constituant les mousses. Les interfaces des films étudiés à l'aide de la balance à film pourraient être étudiés en s'affranchissant du confinement, avec les mêmes systèmes physico-chimiques. L'étude en milieu confiné pourrait également être envisagée en laissant le film drainer, sans contrôle de la pression imposée au film.

# Chapitre 6

## Drainage & Rigidité des Polyélectrolytes

Nous reproduisons ici notre article [60] “Stratification of Foam Films Containing Polyelectrolytes. Influence of the Polymer Backbone’s Rigidity, Felix Kleinschmidt, Cosima Stubenrauch, Jerome Delacotte, Regine von Klitzing, and Dominique Langevin” publié dans *J. Phys Chem B*. Afin de ne pas alourdir la bibliographie générale, les références citées dans l’article sont précisées en fin de chapitre et non en fin de thèse.

### 6.1 Présentation

Cet article rassemble des résultats obtenus au cours d’études effectuées au laboratoire pendant les dix dernières années. Les films ultra-minces sont constitués de solutions semi-diluées de polyélectrolytes différents confinées par des tensioactifs non-ioniques. En particulier, la viscosité des solutions et la rigidité des polymères varient sur une gamme importante. Nous avons pu montrer que la rigidité des polyélectrolytes peut conditionner l’existence ou non de stratifications dans de tels films.

Lors des expériences préliminaires de caractérisation des forces oscillantes dans les solutions de PAMPS, menées à Berlin avec un AFM à sonde colloïdale, nous ne sommes pas parvenus à les détecter. Dans un second temps, l’équipe de Berlin a réussi à les observer en diminuant la vitesse d’approche de la sonde colloïdale au cours de la mesure. Cette diminution a une contrepartie : l’augmentation du bruit (figure 8). Comme nous l’avons évoqué au chapitre 4, il faut alors avoir recours à un grand nombre de mesures que l’on moyenne ensuite. Incidemment, cette difficulté instrumentale a mis en évidence l’importance de la vitesse d’amincissement sur les forces oscillantes.

Le phénomène de stratification dans ces films est directement relié aux forces oscillantes. Il nous a donc semblé intéressant de relier ces observations aux mesures faites auparavant avec la balance à films, en utilisant une solution d’un polyélectrolyte rigide. En effet, les expériences faites avec deux échantillons de xanthane différents en masse montraient des oscillations pour l’un mais pas pour l’autre. Dans le cas de l’ADN, aucune

oscillation n'avait été vue auparavant. Nous avons repris l'ADN comme polymère rigide. J'ai donc purifié de l'ADN afin de pouvoir observer l'amincissement d'une solution de ce polyélectrolyte rigide à une concentration de 0,1 %wt, supérieure à celles utilisées auparavant. En effet les oscillations ne se voient que si les concentrations des solutions sont nettement supérieures à  $c^*$ , typiquement supérieures à 500 ppm.

Cette expérience a permis de vérifier qu'un film formé à partir d'une solution d'ADN concentré ne donne lieu à aucune stratification, même en augmentant la pression qui lui est appliquée. L'absence de stratification peut se relier à l'absence de forces oscillantes lors de l'approche de la sonde colloïdale de l'AFM. En effet, la réconciliation de tous les résultats est possible, si on suppose que la stratification ne peut avoir lieu que si elle est suffisamment lente pour que les chaînes aient le temps de se réorganiser dans le film au cours de l'expulsion d'une partie des polyélectrolytes. Ainsi, une solution de polyélectrolytes rigides ne stratifiera que si la solution est suffisamment visqueuse pour permettre une stratification lente.

## 6.2 abstract

We studied the stratification behavior of free-standing foam films which are stabilized by nonionic surfactants and contain polyelectrolytes with different backbone flexibilities, namely sulfonated polyacrylamide (PAMPS), carboxymethyl-chitin (CM-Chitin), Xanthan, and DNA. Stratification is due to a specific arrangement of the polymer chains in the confined environment of the thin films. While stratification is easily observed for films containing PAMPS and CM-Chitin, it is more difficult to observe with Xanthan and DNA. We will discuss this effect in terms of different polymer backbone rigidities, which, in turn, are expected to lead to different time scales for polymer network relaxation.

## 6.3 Introduction

Foam films, thin water films stabilized by surfactants, have received a good deal of scientific attention for many years. Once formed, the films thin under the influence of gravity (vertical films) and capillary forces. The curvature of the liquid meniscus between film center and periphery is caused by a pressure drop that sucks the liquid into the meniscus. When the film thickness is between 200 and 100 nm, beautiful interference colors are seen, which were used by Newton in his study of the spectral composition of white light. Film thinning proceeds until the force between the film surfaces equilibrates the external pressure. This force, when counted per unit film area, is called disjoining pressure  $\Pi$ , which also plays an important role in supported films (wetting films) [1]. The last event in foam film evolution is its rupture, the origin and mechanism of which are still open questions. It was argued independently by Scheludko and Vrij that film rupture could be due to the amplification of thermal fluctuations at the film surfaces, but these models can only account for rupture of films made from very dilute surfactant solutions [2, 3]. De Gennes proposed that film rupture is caused by the nucleation of holes and that it is related to the film's Gibbs elasticity (homogeneous nucleation), although

he stressed that nucleation should in practice be heterogeneous-like and thus caused by external contamination [4]. De Gennes also proposed a model for the velocity of film rupture [5]. Understanding the rupture of single foam films is the key for understanding foam rupture which takes place via avalanches of single film ruptures.

Coming back to film drainage, an interesting stratification process was reported at the beginning of the 20th century by Johnnott and Perrin, who saw intensity jumps when studying the time variation of the light intensity reflected from single foam films [6, 7]. In the late 1970s, it was proposed by Ninham and co-workers that stratification should be a universal property of confined liquids [8]. In simple liquids, the pair correlation function  $g(r)$  is oscillatory because of a short-range order between molecules (range of one to two molecular diameters). In the presence of a surface, the molecules align parallel to this surface. If the liquid is confined between two parallel surfaces and if the distance between the surfaces is comparable or less than twice the range of the local order, then the film is no longer liquidlike but becomes stratified. As a consequence, the forces between film surfaces are oscillatory. Oscillatory forces were measured first by Horn and Israelachvili using a liquid made of spherical molecules and a surface force apparatus (thin liquid film between two solid mica surfaces): as was expected, the periodicity was close to the size of the molecule [9]. Later, oscillatory forces were found for micellar solutions, the period being close to the distance between micelles. The stratification seen in foam films by Johnnott and Perrin was confirmed by Wasan, Ivanov, and co-workers [10, 11], and oscillatory forces in foam films were measured first by Bergeron and Radke [12].

As was pointed out above, the theoretical basis for the oscillatory forces lies in the oscillatory nature of the pair correlation function  $g(r)$  between molecules or micelles. The force between surfaces between which the liquid is confined is a Fourier-type transform of the structure factor  $S(q)$ , which itself is the Fourier transform of  $g(r)$  [12]. This results in a period very close to the mean distance between molecules, micelles, or particles.

Oscillatory forces in thin liquid films containing polyelectrolytes were first found by Milling [13]. He attributed the oscillations to the presence of polymer coils. However, the solutions were semidilute and the coils could not behave as individual entities. Asnacios and co-workers showed later that the periodicity is independent of the molecular weight and inversely proportional to the square root of the polymer concentration  $c$  [14]. This was in good agreement with the results of de Gennes and co-workers, who showed and explained that the structure factor in a semidilute polymer solution exhibits a peak at  $q \sim 2\pi/\xi$  and that the mesh size  $\xi$  in the solution is independent of the molecular weight but scales as  $\xi \sim c^{-1/2}$  [15]. Asnacios et al. deduced that the force is an oscillatory function with a period of  $\xi$  [14]. Further work, including theoretical work [16] confirmed this picture and is compiled in a recent review by Stubenrauch and von Klitzing [17].

The stratification kinetics is less easy to understand. Its velocity depends on the boundary condition at the surface: it is slow if the polymer is linked to the surfaces and faster if it is depleted from the surfaces [18, 19]. The film rupture was also shown to be affected by the boundary conditions: when the polymer is linked to the surface, the films are stable if the polymer has a flexible backbone, while they become more and more unstable with increasing rigidity of the polymer [20]. This behavior could be related to the different rheological properties of the film surfaces, which are brittle for rigid polymers but viscoelastic for flexible ones [21, 22]. It was also remarked that stratification is more

difficult to observe with rigid polymers, a feature that will be discussed at length in the present paper.

In the following, we present a study of stratification of foam films containing polyelectrolytes of different backbone flexibilities, which were stabilized by nonionic surfactants. Poly(2acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid), PAMPS, is a flexible polyelectrolyte with an intrinsic persistence length  $l_p^{int} \sim 1$  nm which has already been studied extensively in thin films [15, 23, 24, 25]. Examples of other flexible polyelectrolytes that have been studied so far are poly(styrenesulfonate) (PSS) [26, 27], poly(acrylic acid) (PAA) [28], poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDA-DMAC) [29, 30], poly(allyl hydrochloride) (PAH) [31], and poly(ethyleneimine) (PEI) [32, 33]. Carboxymethyl-chitin, CM-Chitin, is a chemically modified polysaccharide and has a larger intrinsic persistence length than PAMPS, which has been estimated to be 5 nm. The flexibility of this polymer is similar to that of another chemically modified polysaccharide, namely carboxymethyl cellulose (carboxyMC), which was also studied in thin films and exhibits stratification events [20]. In contrast to PAMPS and CM-Chitin, Xanthan and DNA form double helices and are more rigid with intrinsic persistence lengths of about 150 and 50 nm, respectively. Stratification has also been reported with Xanthan solutions [34], but so far not with DNA solutions. In the present study, the disjoining pressure  $\Pi$  has been measured versus the film thickness  $h$  at fixed surfactant concentrations but different polymer concentrations in the mixed solutions. The extreme dependence of the stratification events on the flexibility of the polyelectrolyte will be described, discussed, and compared with results obtained earlier for related systems.

## 6.4 Materials and Methods

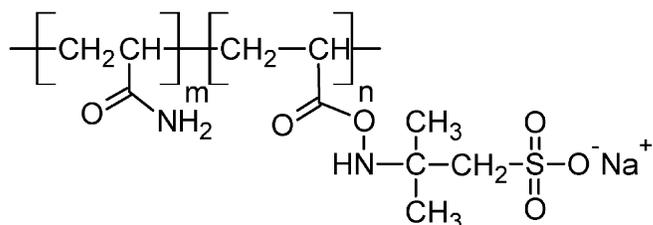
### 6.4.1 Chemicals

The polyelectrolytes used in the present work are a synthetic polymer, poly(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid) (PAMPS), two natural polysaccharides, Xanthan and carboxymethyl-chitin (CM-Chitin), and DNA (see Figure 6.1). They will be differentiated by the value of their intrinsic persistence length  $l_p^{int}$ , *i.e.*, their persistence length in the presence of excess salt when electrostatic effects are screened.

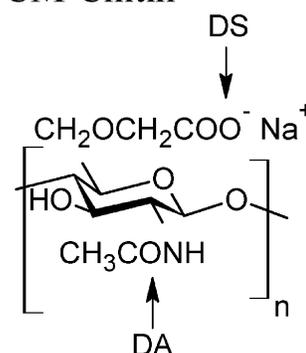
PAMPS was made available to us by J. F. Argillier (Institut Français du Pétrole). It was purified by ultrafiltration with a 30 kDa cutoff membrane and lyophilized. Its molecular weight is  $M \sim 2 \times 10^5$  g·mol<sup>-1</sup>. The degree of charge  $f$  is controlled by the fraction of 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate units in the copolymer which is 75% in the present study. Osmotic pressure and SAXS measurements [25, 35] indicate that Manning condensation takes place if the degree of charge exceeds 45%, thus limiting the effective charge density to 45%.

CM-Chitin is an anionic polysaccharide. The synthesis, purification, and characterization of the polymers, which were made available to us by V. Babak, are described elsewhere [36, 37]. The degree of charge is controlled by the number of carboxyl groups COO<sup>-</sup> per monomer unit, denoted by  $DS$ . The content of N-acetyl groups NHCOCH<sub>3</sub> per monomer unit is denoted by  $DA$ . The characteristics of the two samples tested are as follows: (a)

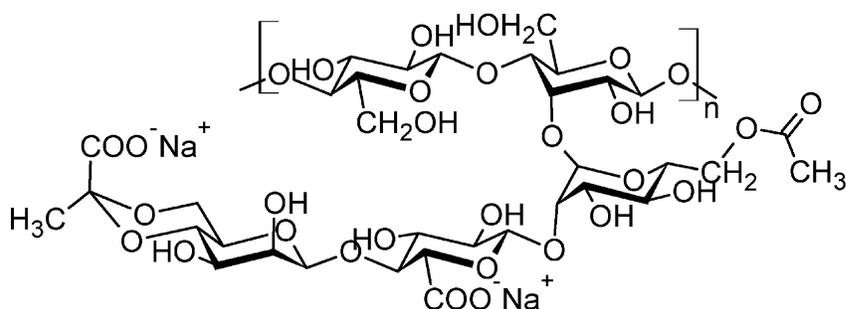
## PAMPS



## CM-Chitin



## Xanthan



## “DNA”

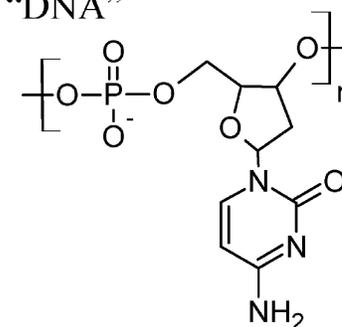


Figure 6.1 – Monomer molecular structures of PAMPS, CM-Chitin, Xanthan, and DNA (cytosine base shown). One charge is shown for the CM-Chitin monomer and two are shown for the Xanthan monomer, although the average charge per monomer unit is different (see Table 6.1).

Table 6.1 – Properties of the used polyelectrolytes: molar mass of the monomer unit  $M_{mono}$ , average charge per monomer unit  $f$ , size of monomer unit  $a$ , mean charge distance  $A$ , charge parameter  $\lambda$ .

	PAMPS	CM – Chitin DS1.1	CM – Chitin DS0.7	DNA	Xanthan
$M_{mono}/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	188	285	271	330	930
$f$	0.75	1.1	0.7	1.0	1.5
$a/nm$	0.25	0.52	0.52	0.34	1.03
$A/nm$	0.33	0.47	0.74	0.17 <sup>b</sup>	0.69
$\lambda^a$	2.1	1.5	0.94	4.12	1

<sup>a</sup>  $\lambda = l_B/A$  with  $l_B = 0.7$  nm (Bjerrum length)

<sup>b</sup> under the given conditions (2 mM NaCl) the DNA forms a double helix, the distance between two charges on one side of the helix is 0.34 nm

$DS = 1.1$ ,  $DA = 0.85$ ,  $M_{mono} = 285 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  [38] and (b)  $DS = 0.7$ ,  $DA = 0.7$ ,  $M_{mono} = 271 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  [39]. The molecular weight of the polymers is  $M \sim 1.4 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . In the following we will refer to the more charged CM-Chitin as  $DS1.1$  and to the less charged as  $DS0.7$ . Most of the measurements have been carried out with  $DS1.1$ . Characterizations of CM-Chitin solutions containing the surfactants have been done by Babak and co-workers [37, 40].

Xanthan is a natural polysaccharide and has an apparent molecular weight of  $10^7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  due to complexation with proteins. It was purified by an in-house ultrafiltration unit with a 20 000 Da cutoff membrane. The measurements reported in [32, 33] were performed with another purified sample (gift from J. F. Argillier). This sample had a molecular weight lower than that of the sample studied here and thus the solutions were less viscous and the films could be handled at room temperature. We also used a sample which was extensively purified in the Institut Français du Pétrole and for which most of the proteins were removed ( $M \sim 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). No salt was added to the solutions, but in view of the polymer concentrations used, the ionic strength is sufficient to ensure that the chains are in the double helix configuration at room temperature.

The DNA used in the present work was purchased from Sigma (sodium salt, type I, from calf thymus). It contains about 2000 base pairs and thus has an average molecular weight of  $1.3 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . It was used either as provided or after removal of proteins. The proteins were removed from DNA samples by the following procedure. The DNA was first dissolved in sodium citrate solution at an adjusted pH of  $^S I 7$ . The solution was purified by extraction in three steps. First, phenol saturated pH buffer was used, then phenol-chloroform-isoamyl alcohol (24:24:1) and finally chloroform-isoamyl alcohol (24:1). Each step was repeated twice, collecting the DNA by centrifugation each time. The DNA was precipitated overnight with 2.5 volumes of ethanol at  $-20^\circ$  and collected once more by centrifugation. The DNA was then redissolved in a 2 mM NaBr solution to ensure a double helix conformation and was extensively dialyzed against 2 mM NaBr. As a last step, the DNA concentration was determined by measuring the absorbance at 260 nm. All DNA solutions contain 2 mM NaCl to ensure a double helix conformation.

n-octyl- $\beta$ -D-glucoside ( $\beta$ - $C_8G_1$ ) was purchased from Calbiochem-Novabiochem GmbH ( $M = 292.4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 99.3% purity by GC) and n-dodecyl- $\beta$ -D-maltoside ( $\beta$ - $C_{12}G_2$ ) was purchased from Glycon Biochemicals ( $M = 510.63 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , > 99.5% purity by HPLC). Both surfactants are nonionic and were used as supplied. We measured the critical micellar concentrations, which are  $cmc(\beta$ - $C_8G_1) = 1.8 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  and  $cmc(\beta$ - $C_{12}G_2) = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , respectively, in agreement with literature [41].

All samples were prepared by mixing appropriate amounts of polymer and surfactant solutions. The monomer units are shown in Figure 6.1, and the polymer properties of importance for the present paper are summarized in Table 6.1.

All polymer solutions were prepared at a fixed surfactant concentration. Solutions containing  $\beta$ - $C_8G_1$  were investigated at  $c(\beta$ - $C_8G_1) = 1/2 \text{ cmc} = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  and solutions containing  $\beta$ - $C_{12}G_2$  at  $c(\beta$ - $C_{12}G_2) = 1/3 \text{ cmc} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . The concentrations of the polymers are given in  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  referring to the monomer concentration and in ppm (parts per million, polyelectrolyte weight relative to solvent weight), respectively. The polyelectrolyte concentration is always higher than the critical overlap concentration above which a polymer network is formed in solution.

### 6.4.2 Thin Film Pressure Balance (TFPB)

The disjoining pressure versus thickness curves ( $\Pi - h$  curves) were measured with a modified version of the porous-plate technique, first introduced by Mysels for the study of thin free-standing foam films [42]. This device, which is described in detail elsewhere [12, 43], operates by maintaining a balance between an applied pressure and the disjoining pressure and is thus called a thin film pressure balance [17, 44], denoted as TFPB in the following. The thin liquid film is formed in a hole drilled through a porous glass disk which is fused to a capillary tube of 3 mm diameter. Measurements discussed in the present paper were carried out with porous glass disks of porosities 1 and 3 (pores of 100 – 160  $\mu\text{m}$  (Por 1) and of 16 – 40  $\mu\text{m}$  (Por 3) in diameter) with a hole of 2 mm in diameter. Measurements of the pure  $\beta\text{-C}_{12}\text{G}_2$  were carried out in a previous work [45, 46, 47] with a disk of porosity 4 (pore size of 16 – 40  $\mu\text{m}$  and a hole of 1.5 mm in diameter). The film holder is enclosed in a Plexiglas cell with the capillary tube exposed to a constant reference pressure  $P_r$ . The pressure in the cell  $P_g$  can be varied with the help of a syringe pump. A pressure difference of  $\Delta P = P_g - P_r > 0$  leads to a thinning of the film, which eventually stops at a thickness  $h$  if the surface force per unit area, the so-called disjoining pressure  $\Pi$ , balances the applied pressure. After changing the pressure in the cell we waited until the new thickness remained constant for 20 min. The equilibrium film thickness was determined by the interferometrical method of Scheludko [2]. For that purpose, the intensity of the light reflected from the film's surfaces was measured by an optical probe which allows capturing the light from an area of  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  in the center of the film. As the film thicknesses are always larger than the thickness of the adsorbed surface layers, and as the bulk solution is dilute enough, we used the refractive index of water for the calculations. The data are averaged over 3 – 7 measurements for each solution. The error bars are about  $\pm 20$  Pa for the disjoining pressure  $\Pi$  and  $\pm 2 - 3$  nm for the film thickness  $h$  for a single run. However, averaging over several runs leads to a mean error of about  $\pm 50$  Pa and  $\pm 4$  nm.

The temperature in the Plexiglas cell was kept constant by a Haake temperature control unit with which the thermostated liquid was pumped through the walls of the cell. Measurements were carried out at room temperature ( $21 \pm 1$  °C) if not stated otherwise.

### 6.4.3 Force Spectroscopy by Colloidal Probe-Atomic Force Microscopy (CP-AFM)

Force versus distance curves ( $F - D$  curves) were measured with a commercial atomic force microscope MFP (molecular force probe) produced by Asylum Research, Inc. and distributed by Atomic Force (Mannheim, Germany). In this instrument, a silica sphere (colloidal probe) is glued to a tipless cantilever. Since the distance between the colloidal probe and the substrate is much smaller than the diameter of the probe, the curved surface of the silica particle can be considered as a flat surface and the Derjaguin approximation was used to retrieve the force. As both the polymer chains and the  $\text{SiO}_2$  surfaces are negatively charged, there is generally no adsorption of polymer onto the surfaces. A more complete description of the instrument can be found in [25]. Note that in a CP-AFM no surfactant is needed to stabilize the films and thus pure polyelectrolyte solutions were used.

## 6.5 Results

**CM-Chitin.** In Figure 6.2 the  $\Pi - h$  curves of CM-Chitin  $DS1.1$ , which has an average charge per monomer unit of 1.1, are shown for four different polyelectrolyte concentrations and the two surfactants  $\beta-C_{12}G_2$  and  $\beta-C_8G_1$ .

The films containing 1.75 mM (500 ppm) CM-Chitin  $DS1.1$  (Figure 6.2.a) are thinner (60%) than those of the pure surfactants [45, 46, 47, 48] (common black film, CBF) and a continuous thinning is observed for both surfactant-polymer mixtures. Note that the  $\Pi - h$  curves can be fitted with an exponential  $\exp(-\kappa h)$  as expected for electrostatic stabilization. We will come back to this point in section 6.6.1.

At larger concentrations the thinning is no longer continuous. The films thin stepwisely at a certain pressure, *i.e.*, stratification takes place. Parts b, c, and d of Figure 6.2 show the respective  $\Pi - h$  curves for the mixtures of  $\beta-C_{12}G_2$  or  $\beta-C_8G_1$  with 3.5, 5.25, and 7.00 mM (1000, 1500, and 2000 ppm) CM-Chitin  $DS1.1$ . For each of these mixtures at least one stratification event was observed. Generally speaking, the  $\Pi - h$  curves become steeper and the films get thinner with increasing polyelectrolyte concentration. The stratification at 1000 Pa for the solution with 3.5 mM (1000 ppm) CM-Chitin  $DS1.1$  and  $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\beta-C_{12}G_2$  occurred only once, but it was sufficiently slow to record the intensity of the reflected light and thus to estimate the film thickness to an upper limit of about 12 nm. However, the film ruptured before the stratification was complete. This last transition was never observed for any other solution. To sum up, one can say that at CM-Chitin  $DS1.1$  concentrations  $1.75 \text{ M (500 ppm)} < c_{strat} < 3.5 \text{ M (1000 ppm)}$  a transition from continuous thinning to discontinuous thinning, *i.e.*, stratification, takes place. At  $c > c_{strat}$  all films thin stepwisely at a certain pressure. The step size decreases with increasing polyelectrolyte concentration.

In Figure 6.3 the  $\Pi - h$  curve of the less charged CM-Chitin  $DS0.7$  (average charge per monomer unit of 0.7) is shown at a concentration of 0.35 mM (100 ppm) CM-Chitin  $DS0.7$  and compared with the higher charged CM-Chitin  $DS1.1$  under the same conditions (0.35 mM, 100 ppm). Qualitatively, both films show the same behavior, while a quantitative comparison reveals that the  $DS0.7$  film is slightly thicker than the  $DS1.1$  film.

As mentioned above, for both surfactants stratification of  $DS1.1$  films can be observed at  $c > c_{strat}$ . With increasing polyelectrolyte and thus electrolyte concentration, the films become thinner, which indicates a screening of the electrostatic repulsion between the opposing interfaces. The same general trend is observed for an increasing polymer charge density from  $DS0.7$  to  $DS1.1$  if one keeps the monomer concentration constant. In our case, however, we used a slightly higher  $DS0.7$  concentration (0.37 mM compared 0.35 mM  $DS1.1$ ), which, in turn, leads to same Debye lengths (see section 6.6.1). A look at Figure 6.3 indeed reveals that the experimental data for the two polymers are the same within the error range of the measurements.

While the general behavior like the occurrence and jump lengths of stratification seems to be correlated only to the polyelectrolyte concentration, the surfactant influences the film thickness considerably. The thickness of the foam film can be affected by the concentration of nonionic surfactant, since there are still charges at the film interfaces due

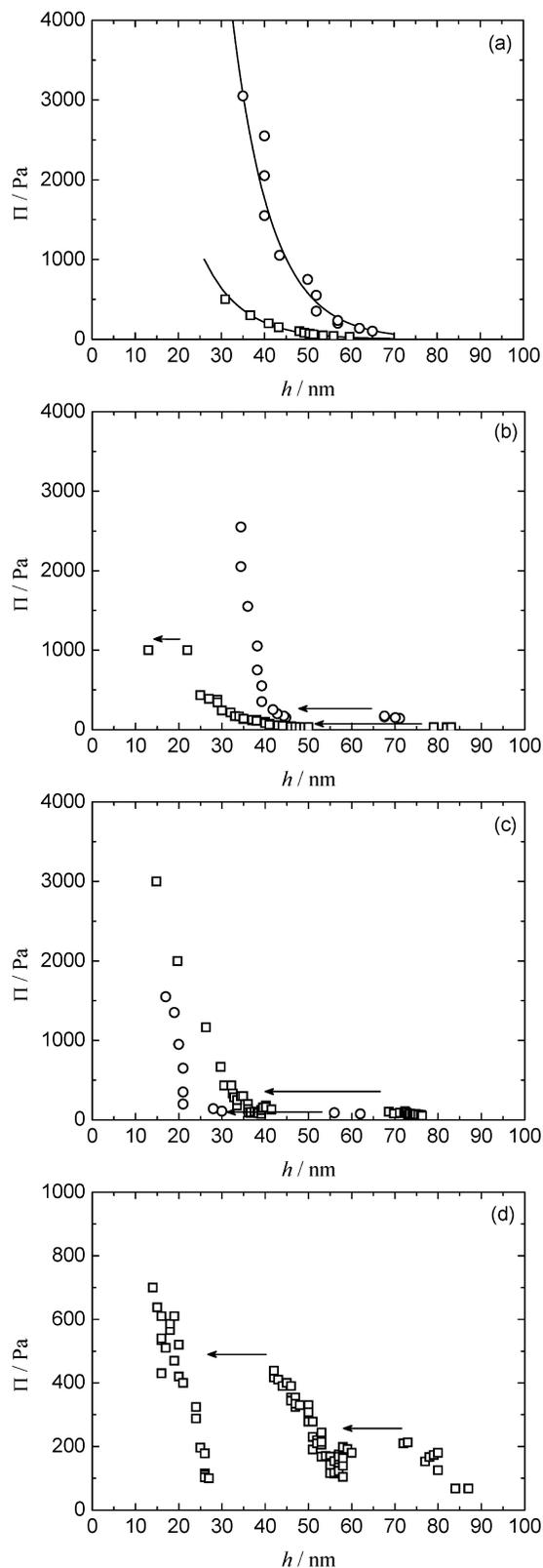


Figure 6.2 –  $\Pi$  –  $h$  curves of foam films stabilized with  $5 \times 10^{-5} \text{ M } \beta\text{-C}_{12}\text{G}_2$  (squares) and  $10^{-2} \text{ M } \beta\text{-C}_8\text{G}_1$  (circles), respectively, containing  $1.75 \text{ mM} = 500 \text{ ppm}$  (a),  $3.50 \text{ mM} = 1000 \text{ ppm}$  (b),  $5.25 \text{ mM} = 1500 \text{ ppm}$  (c),  $7.00 \text{ mM} = 2000 \text{ ppm}$  (d) CM-Chitin *DS*1.1. The arrows indicate stratification events. The solid lines in (a) are  $\exp(-\kappa h)$  fits where  $\kappa$  is the inverse calculated Debye length. Note that the y-axes of (d) has a different scale compared to (a)-(c).

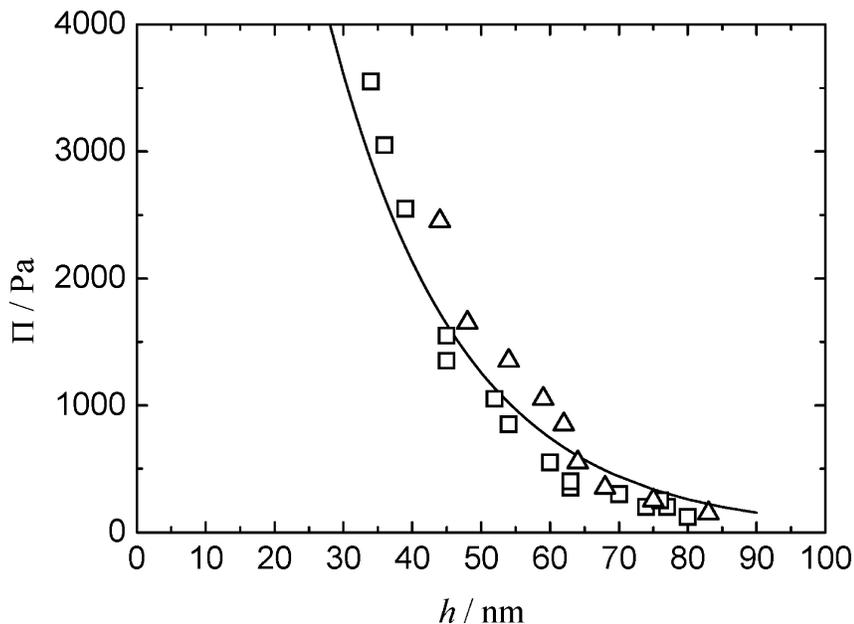


Figure 6.3 –  $\Pi - h$  curves of foam films stabilized with  $10^{-2}$  M  $\beta$ - $C_8G_1$  containing 0.35 mM = 100 ppm CM-Chitin DS1.1 (squares) and 0.37 mM = 100 ppm CM-Chitin DS0.7 (triangles). The solid line is an  $\exp(-\kappa h)$  fit where  $\kappa$  is the inverse calculated Debye length.

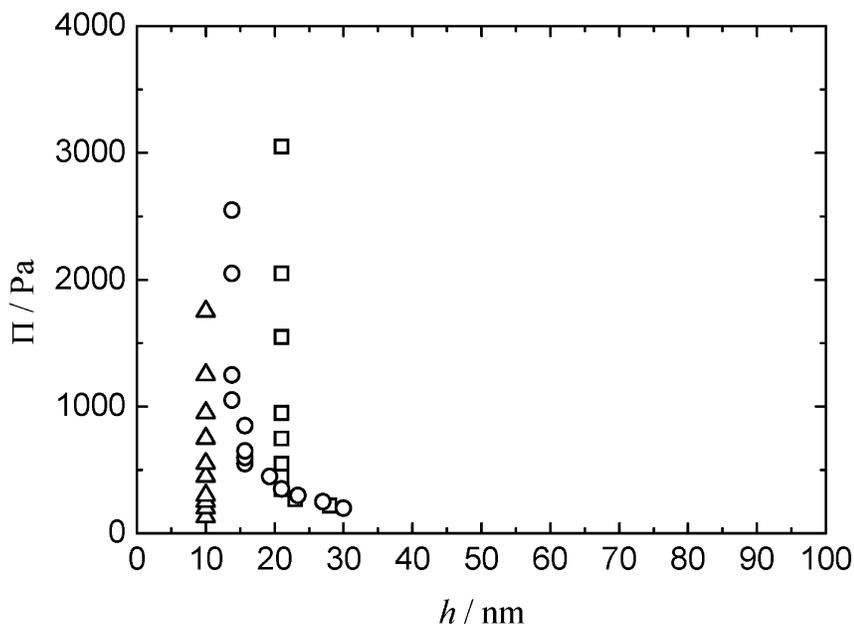


Figure 6.4 –  $\Pi - h$  curves of foam films stabilized with  $5 \times 10^{-5}$  M  $\beta$ - $C_{12}G_2$  containing 0.44 mM = 410 ppm (squares), 1.09 mM = 1011 ppm (circles), 1.74 mM = 1616 ppm (triangles) low molecular weight Xanthan.

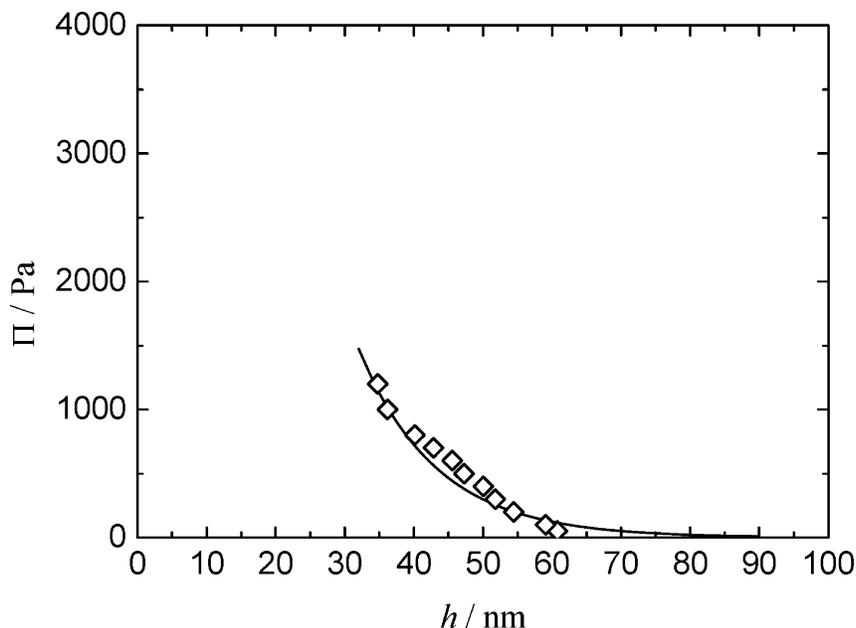


Figure 6.5 –  $\Pi - h$  curves of foam films stabilized with  $5 \times 10^{-5} \text{ M } \beta\text{-C}_{12}\text{G}_2$  containing  $0.55 \text{ mM} = 500 \text{ ppm}$  high molecular weight Xanthan (diamonds). The solid line is an  $\exp(-\kappa h)$  fit where  $\kappa$  is the inverse calculated Debye length.

to the following reason: Foam films of nonionic surfactant are stabilized electrostatically, which indicates a certain surface potential [48, 45, 46, 47]. This means that the nonionic surfactant partially replaces the negative charges at the air/water interface. And with increasing concentration of nonionic surfactant the surface potential is reduced. This in turn decreases the film thickness. This could explain why foam films stabilized with  $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \beta\text{-C}_8\text{G}_1$  are thinner in the presence of 1500 ppm CM-Chitin *DS*1.1 (Figure 6.2.c). However, the opposite is observed at polymer concentrations of 500 ppm (Figure 6.2.a) and 1000 ppm (Figure 6.2.b), respectively. An explanation for this behavior has not been found yet.

**Xanthan.** In the case of Xanthan, all foam films were stabilized with  $\beta\text{-C}_{12}\text{G}_2$  since  $\beta\text{-C}_8\text{G}_1$  did not give rise to stable thin films with Xanthan. Although it is yet unclear to us why  $\beta\text{-C}_8\text{G}_1$ /Xanthan mixtures do not form stable foam films, while the respective  $\beta\text{-C}_8\text{G}_1$ /CM-Chitin mixtures do, the different stabilities are most likely related to the fact that the shorter the chain length of the surfactant the less stable the foam film [45, 46, 47]. As regards stratification of Xanthan films, it was reported earlier for purified Xanthan [34]. These stratification events, when observed, were seen only if the bulk Xanthan concentration was above  $c_{strat} \sim 500 \text{ ppm}$ . In the present study, new experiments were performed with more thoroughly purified Xanthan (called low molecular weight Xanthan in the following). Since the molecular weight of our sample was smaller than that used in [34], our solutions were not viscous, even at the largest concentrations used. As can be seen in Figure 6.4, no stratification is observed up to 1.74 mM (1616 ppm) Xanthan. The  $\Pi - h$  curves are very steep and cannot be fitted with a simple exponential  $\exp(-\kappa h)$ . We will come back to this point in section 6.6.1.

In order to clarify this puzzling result we undertook other experiments with less purified Xanthan (called high molecular weight Xanthan in the following). Its molecular weight is probably higher than that of the sample used in [34] since the viscosity of the concentrated solutions is very high, rendering experiments at room temperature delicate. The solutions with 1.10 and 2.70 mM (1000 and 2500 ppm) of this Xanthan are viscoelastic and do not enter a porous plate (Por 1) within a day. Only the solution with the lowest concentration of 0.55 mM (500 ppm) forms a film at room temperature within reasonable time. Figure 6.5 shows the  $\Pi - h$  curve for the mixture of  $5.0 \times 10^{-5}$  M  $\beta$ - $C_{12}G_2$  and 0.55 mM (500 ppm) of this Xanthan sample. A continuous thinning is observed, the film is thinner, and the curve is steeper than that of the pure surfactant film (see [45, 46, 47] for comparison).

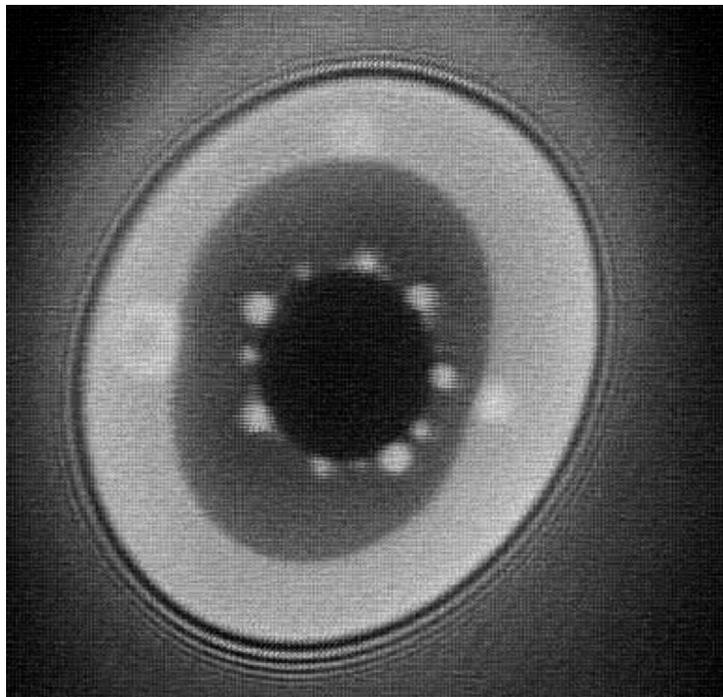


Figure 6.6 – Image of a foam film stabilized with  $5 \times 10^{-5}$  M  $\beta$ - $C_{12}G_2$  containing 2.70 mM = 2500 ppm high molecular weight Xanthan. Two stratification events appeared in rapid sequence ( $T = 40^\circ\text{C}$ ,  $p = 50$  Pa). The stratifying film (grey) is surrounded by black Newton fringes. The elliptic area in the middle of the film (dark grey) is the first and the circle in the center of the film (black) is the second stratification. The thinner the film is the darker the color. The white spots on the rims are droplets which occur due to hydrodynamic instabilities.

In order to decrease the viscosity, we raised the temperature. At  $30^\circ\text{C}$ , the viscosity is still high and no films could be made with the 1.10 and 2.70 mM (1000 and 2500 ppm) solutions. At  $40^\circ\text{C}$ , however, the formation of thin films with these solutions was possible. Stratification was observed directly after the formation of the thin film at low pressures (50 Pa). But the films are not stable and rupture quickly before an equilibrium situation is reached. This made it impossible to obtain complete  $\Pi - h$  curves. A snapshot of a

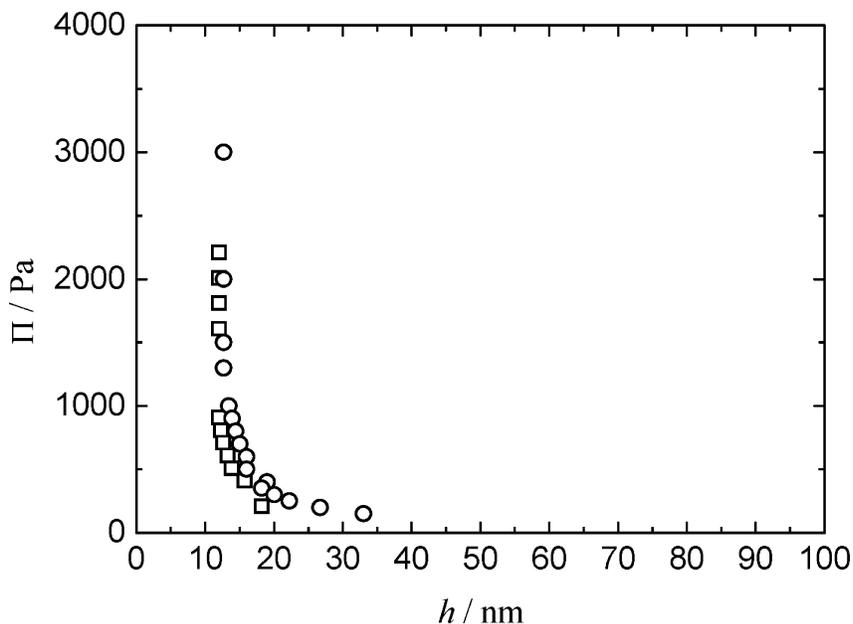


Figure 6.7 –  $\Pi - h$  curves of foam films stabilized with  $10^{-2}$  M  $\beta$ - $C_8G_1$  containing 0.44 mM = 144 ppm (filled circles) and 1.47 mM = 500 ppm (open squares) DNA, respectively. Note that two different DNA samples (filled and open symbols) were used (see text for details).

Xanthan containing film is presented in Figure 6.6, showing two stratification events that occurred in the same film.

For the solution containing 1.1 mM (1000 ppm), a single stratification event was observed at 40 °C and 50 Pa. Although equilibrium film thicknesses were not reached, the intensity of the reflected light measured during the stratification could be used to estimate the upper limit of the film thicknesses. A change from  $(55 \pm 10)$  nm to  $(20 \pm 05)$  nm was observed, which corresponds to a step size of  $(35 \pm 15)$  nm. Note that the respective equilibrium film thicknesses should be somewhat lower. Two stratification events in rapid sequence took place for the solution containing 2.7 mM (2500 ppm) Xanthan at 40 °C and 50 Pa. In this case, film thicknesses were calculated by estimating the intensity of the reflected light under equilibrium conditions. Following this approach, we obtained for the first stratification a thickness change from about  $(60 \pm 10)$  nm to  $(25 \pm 05)$  nm, which corresponds again to a step size of  $(35 \pm 15)$  nm. A second stratification occurred inside the first one, as can be seen in Figure 6.6. The dark circle in the center surrounded by white spots is the second stratification and the elliptic dark gray region is the first stratification. The ellipticity results from a merging of two stratification events occurring simultaneously in different regions of the thin film. The second stratification is very fast and immediately followed by film rupture, which made it impossible to measure the intensity of the reflected light and thus the thickness of the resulting film with our setup.

**DNA.** The  $\Pi - h$  curves of films made from solutions containing  $10^{-2}$  M  $\beta$ - $C_8G_1$  and two different DNA concentrations, namely 0.44 and 1.47 mM (144 and 500 ppm), are shown in Figure 6.7. The first sample was made with unpurified DNA and the second

with protein-free DNA. There was no stratification observed in either case. A solution containing 1000 ppm of the protein-free DNA does not show stratification either (data not shown). Like the pure surfactant solution, the surfactant/ DNA mixtures form very stable films, which are nearly insensitive to the applied pressure changes and which do not rupture even with a fast increase of the pressure up to 9000 Pa. The films are thinner than those of CM-Chitin or Xanthan.

**PAMPS.** The behavior of the Xanthan samples suggests that the viscosity of the solution plays an important role. Indeed, when oscillations are observed, the disjoining pressure is similar for polymers of different molecular weights (the period is the same) [14]. Since the viscosity affects the velocity of thinning, we decided to use CP-AFM where the approach velocity of the tip can be easily controlled. PAMPS was chosen since it shows stratification of free-standing films in a TFPB even when its molecular weight is large ( $M = 2 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). CP-AFM measurements with a solution of 23 mM (4000 ppm) PAMPS 75 % were performed with two different approach rates of the CP-AFM tip. The force curve for a fast tip approach of  $400 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$  is shown in Figure 6.8.a. No oscillatory behavior is observed. However, as can be seen in Figure 6.8.b, upon decrease of the approach rate down to  $50 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$  the same solution now gives rise to clear force oscillations below distances of 40 nm. A fit with an exponentially damped function yielded a period of 12 nm.

At even lower speeds the oscillations vanish again. We have studied this problem in detail, because it also occurs in other systems (particle solutions). We know now that this is caused by unavoidable drifts of the apparatus (common problem of all AFM). Therefore, measurements for stiff polymers at even lower speeds would be unfortunately inconclusive; this is why we did not attempt them.

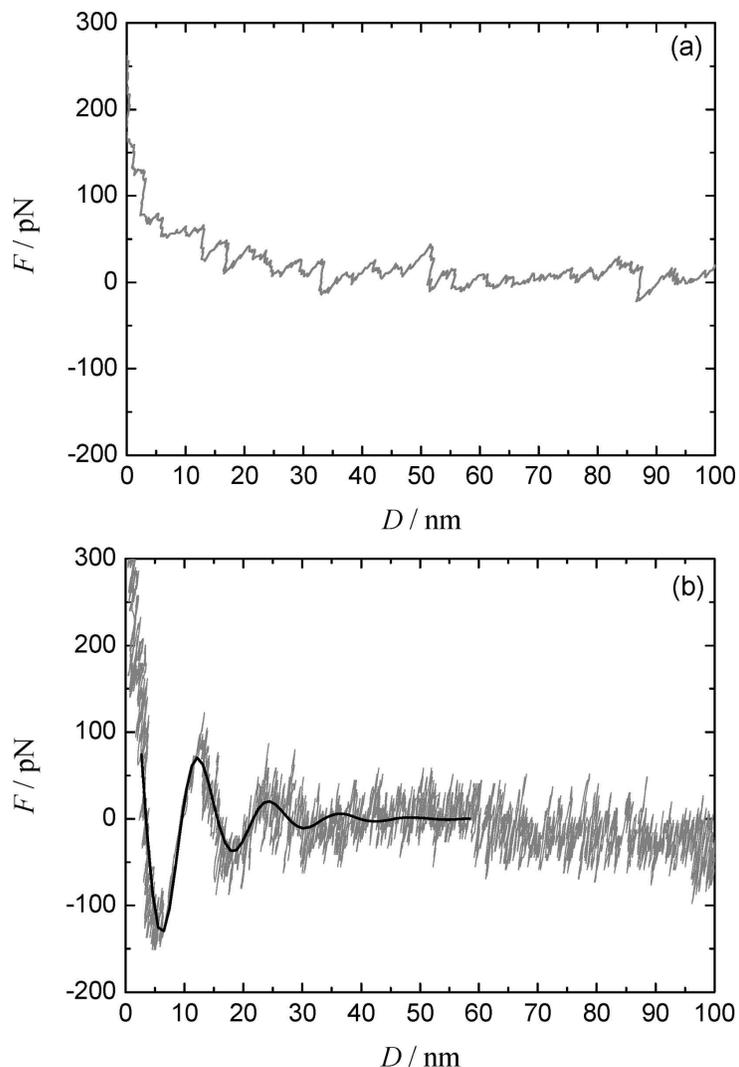


Figure 6.8 – CP-AFM data of 80 mM 75% PAMPS (AM/AMPS copolymer) for two different approach rates of the colloidal probe:  $400 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$  (a) and  $50 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$  (b). The solid line is a fit with an exponentially damped sinusoidal function.

## 6.6 Discussion

### 6.6.1 Disjoining Pressure versus Thickness Curves

Stratification, when observed, occurs well above the critical overlap concentration  $c^*$  of a polymer, which marks the transition from the dilute to the semidilute concentration regime [49] and is below 100 ppm for the polymers studied here. Before stratification is seen, the forces are essentially due to electrostatic repulsion. The solid curves sketched in Figures 6.2, 6.3, and 6.5 correspond to fits with the exponential form  $\exp(-\kappa h)$  as expected for screened electrostatic repulsion and  $\kappa h \gg 1$ . The parameter  $\kappa$  equals the theoretical inverse Debye length of the solution (see Table 6.2) which can be calculated according to

$$\kappa = (4\pi l_B \sum_i z_i^2 c_i N_A)^{1/2} \quad (6.1)$$

where  $l_B$  is the Bjerrum length (0.7 nm in water at room temperature),  $z_i$  the valency of the ions,  $c_i$  the ion molar concentration and  $N_A$  the Avogadro number. For solutions of polyelectrolytes the Debye length  $\kappa^{-1}$  is the radius of a simplified cylindrical cloud which is formed around the polyelectrolyte chain by the uncondensed counterions. In order to calculate the Debye length of a polyelectrolyte solution one has to distinguish between strongly and weakly charged polyelectrolytes. For weakly charged polyelectrolytes all polymer ions contribute to  $\kappa$  and it holds in the absence of salt:

$$\kappa = (8\pi l_B c_{charge} N_A)^{1/2} \quad (6.2)$$

where  $c_{charge}$  is the molar concentration of charges. For weakly charged polyelectrolytes the distance  $A$  between two charges is larger than the Bjerrum length  $l_B$  ( $\lambda = l_B/A < 1$ ), while for strongly charged polyelectrolytes  $A$  is smaller than  $l_B$  ( $\lambda = l_B/A > 1$ ) so that Manning condensation takes place. Thus, it holds for strongly charged polyelectrolytes in the absence of salt

$$\kappa = (8\pi c_{charge} N_A)^{1/2} \quad (6.3)$$

The disjoining pressure curves can only be fitted with a simple exponential function if no stratification occurs, *i.e.*, up to a polyelectrolyte concentration of 500 ppm for the present polyelectrolytes. Note that the film thicknesses are between 30 and 80 nm, significantly larger than the screening length  $\kappa^{-1}$ , justifying a fit with a simple exponential function at least as first approximation. As is seen in Figures 6.2.a, 6.3, and 6.5, the experimental data of CM-Chitin *DS*.1.1, CM-Chitin *DS*0.7, and of the high molecular weight Xanthan can be described reasonably well with the calculated Debye lengths. In contrast to these results, the  $\Pi - h$  curves of low molecular weight Xanthan (Figure 6.4) and DNA (Figure 6.7) cannot be fitted with simple exponential decays, although no stratification was observed and thus an electrostatic stabilization is what one would expect. In both cases, the curves look like the last branches of a stratification event rather than electrostatically stabilized common black films and it is not clear to us why. What is remarkable in this context is the fact that the  $\Pi - h$  curves of the stratifying polymers (CM-Chitin and high molecular weight Xanthan) can be fitted by exponentials at  $c < c_{strat}$ , while those of the nonstratifying polymers cannot be fitted at all. Nevertheless, for the sake of completeness, the Debye lengths of all polymers are given in Table 6.2.

Further increase of polyelectrolyte concentration leads to the occurrence of stratification phenomena and an oscillating term appears in the description of the  $\Pi - h$  curve. It is therefore no longer possible to extract the Debye lengths by simple exponential fits.

The main motivation for the present work was the question whether or not the stratification phenomenon is a general feature of surfactant films containing polyelectrolytes. It has been shown that the steps between the branches of the  $\Pi - h$  curves correspond to the mesh size, *i.e.*, the correlation length  $\xi$ , of the polyelectrolyte network, which is in general a few times larger than the Debye length (Table 6.2).

Let us recall briefly the present understanding of polyelectrolyte solutions [49] before discussing our results. A network is formed in semidilute polymer solutions at polymer concentrations higher than the so-called overlap concentration  $c^*$ . Above this critical concentration the chains begin to interdigitate and form a transient network with the correlation length. For weakly charged polyelectrolytes ( $\lambda < 1$ ) it holds

$$\xi = (ac_{mono}N_A)^{1/2}(l_B/a)^{-1/7}f^{-2/7} \quad (6.4)$$

while for strongly charged polyelectrolytes ( $\lambda > 1$ ) the correlation length  $\xi$  is given by

$$\xi = (ac_{mono}N_A)^{1/2} \quad (6.5)$$

where  $a$  is the monomer length,  $f$  is the average charge per monomer unit, and  $c_{mono}$  the concentration of monomer units in mM. The concentration dependent correlation lengths of the investigated polyelectrolytes are listed in Table 6.2. The chain stiffness can be expressed in terms of persistence lengths. The total persistence length  $l_p$  of a polyelectrolyte in solution is the sum of an intrinsic contribution  $l_p^{int}$ , which is related to the molecular structure, and an electrostatic contribution  $l_{OSF}$ , which describes the electrostatic repulsion between the charges along the chain and is known as the Odijk-Skolnick-Fixman length. According to the OSF theory, one obtains for polyelectrolytes with  $A \leq l_B$  (see 6.1) [50]:

$$l_p = l_p^{int} + l_{OSF} = l_p^{int} + (4l_B\kappa^2)^{-1} \quad (6.6)$$

Equation 6.6 indicates that the influence of the screened electrostatic interactions can extend far beyond the Debye length  $\kappa^{-1}$ , since  $l_{OSF}$  is for weakly screened solutions much larger than  $\kappa^{-1}$ . The criterion for the validity of the calculations leading to eqs 6.4 and 6.5 is  $l_p^{int} > A^2/l_B$ . Thus, the equations should be directly applicable to the polymers studied here. In Table 6.2 the concentration-dependent persistence lengths of the investigated polymers are listed.

Coming back to the experimental results, one sees that the behavior of the CM-Chitin films is qualitatively the same as that observed for films containing flexible polyelectrolytes such as PAMPS or polyelectrolytes of comparable persistence length such as carboxymethylcellulose. At low polyelectrolyte concentrations, the  $\Pi - h$  curves are continuous, as can be seen in Figures 6.2 and 6.3. Although the CM-Chitin concentration is at least as high as the critical overlap concentration  $c^*$  (estimated to be 100 ppm), *i. e.*, in solution the formation of a network is expected, no stratification of the respective foam film is observed. This is probably because the oscillations of the pair correlation function are not yet sufficiently important to result in measurable amplitude of the oscillatory forces. As for other polyelectrolytes, oscillatory forces are seen slightly above 500 ppm. Steeper disjoining pressure curves and thinner films are observed because of the screened electrostatic repulsion. The step sizes were obtained by estimating the maxima of an exponentially damped sinusoidal function (fits not shown) and it was found that the step size decreases with increasing polyelectrolyte concentration. Table 6.2 shows that the measured step sizes are in good agreement with the calculated correlation lengths within

experimental accuracy and are about 5 times the theoretical Debye length  $\kappa^{-1}$ . This observation is similar to results obtained for PSS and PAMPS for which step sizes of about 4 times  $\kappa^{-1}$  were found [34]. As mentioned above, changing the surfactant does not influence the general stratification behavior but only the absolute film thickness [32, 33].

Whereas the behavior of polymers with small persistence lengths ( $l_p < 10$  nm) is similar, the more rigid ones such as Xanthan and DNA behave differently. For the investigated samples containing DNA no stratification was observed at all. Note that the double helix configuration was preserved in all samples. No stratification at room temperature was observed either for films containing low molecular weight Xanthan. All films thin continuously (Figures 6.4 and 6.5). A possible explanation for the absence of stratification will be given in section 6.6.2 below. For the high molecular weight Xanthan, thin films at concentrations above 0.55 mM (500 ppm) could only be formed by increasing the temperature to 40 °C (Figure 6.6). For the solution containing 1.1 mM (1000 ppm), a single stratification event was observed at this temperature, while for the solution containing 2.7 mM (2500 ppm) two events were seen. Although equilibrium film thicknesses were not reached, an estimation of the step size could be made. A value of  $\xi \sim (35 \pm 15)$  nm was found for both concentrations, which is in agreement with the calculated values (Table 6.2) if one takes into account the large error of 15 nm. Note that above 40 °C a transition from a double helix to a coil-like configuration takes place in the bulk solution, which causes a sharp decrease of the viscosity [51, 52]. This transition could explain why stratification becomes visible at temperatures close to the bulk transition temperature. If at 40 °C Xanthan is already in its coil-like configuration, one expects it to behave more like a flexible polyelectrolyte such as CM-Chitin, which is indeed the case. Another observation worth mentioning is the velocity of the second stratification of the 2.7 mM (2500 ppm) Xanthan solution, which was much faster than the first one. This is similar, albeit much more marked, to what was observed for thin films of carboxymethylcellulose and AOT, an anionic surfactant. In the latter case, the stratification velocity increases with decreasing film thickness (note that the negatively charged AOT does not form surface complexes with the anionic polymer as is the case for the nonionic surfactants used here) [18, 53]. The origin of this behavior is not understood yet, although a reduction of friction has also been observed in thin liquid films of other systems (molten polymers for instance).

One possible explanation for the absence of stratification in the case of rigid polymers could be that the amplitude of oscillatory forces is smaller for networks of strongly charged rigid polymers. Indeed, it was observed for weakly charged flexible polymers that the concentration above which oscillatory forces occur is the lower the less charged the polymer (down to 300 ppm for PAMPS, equivalent to an ionic strength of the order of 0.03 mM). Note, however, that for flexible polymers like PAMPS the amplitude of the oscillations increases with increasing polymer charge density [25]. Another possible explanation will be discussed in the following.

### 6.6.2 Velocity of Thinning

The study of the different types of Xanthan showed us that the viscosity of the solution plays an important role in the observation of stratification events. Moreover, an AFM study of films containing PAMPS confirmed that the velocity of thinning is an important parameter: with a slow tip approach rate ( $50 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) the characteristic oscillations are

seen, while they are suppressed by a fast approach rate of  $400 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$  (Figure 6.8). We tentatively interpret this by assuming that the existing PAMPS network cannot rearrange in the time interval during which the external pressure is applied. Note that it is not possible to achieve such high approach rates with the TFPB, hence oscillations were always seen with PAMPS even with small molecular weights. Indeed, film stratification is observed at low applied pressures, for which the velocity of film thinning is low, namely about  $100 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$  at best. Let us now combine the two experimental observations, *i.e.*, the influence of the approach rate and of the viscosity of the solution, to understand why stratification occurs with CM-Chitin and high molecular weight Xanthan, while it does not occur with low molecular weight Xanthan and DNA.

The influence of the velocity of thinning and the differences seen between polymers of different persistence lengths suggest that a relaxation time, which is correlated with the polymer length, might be controlling the phenomenon. When the network is confined, the chains have to reorient excepted those that are already parallel to the film surfaces. Let us estimate a rotation time  $\tau_r$  from the rotational diffusion coefficient  $D_r$ ,

$$\tau_r = D_r^{-1} = 8\pi\eta R^3/(kT) \quad (6.7)$$

where  $k$  is the Boltzmann constant,  $T$  the absolute temperature,  $\eta$  the solvent viscosity, and  $R$  the polymer coil radius. If water is a good solvent, this radius is given by [54]

$$R \sim l_p(L/l_p)^{0.6} \quad (6.8)$$

The estimated rotation times for polymer concentrations of 1000 ppm are as follows:

- DNA containing 2000 base pairs:  $L = 680 \text{ nm}$ ,  $l_p \sim 55 \text{ nm}$ ,  $R \sim 250 \text{ nm} \rightarrow \tau_r \sim 0.1 \text{ s}$ .
- Shortest Xanthan:  $L = 1000 \text{ nm}$ ,  $l_p \sim 170 \text{ nm}$ ,  $R \sim 500 \text{ nm} \rightarrow \tau_r \sim 0.75 \text{ s}$ .
- CM-Chitin:  $L = 250 \text{ nm}$ ,  $l_p \sim 20 \text{ nm}$ ,  $R \sim 90 \text{ nm} \rightarrow \tau_r \sim 0.004 \text{ s}$ .
- PAMPS:  $L = 330 \text{ nm}$ ,  $l_p \sim 15 \text{ nm}$ ,  $R \sim 100 \text{ nm} \rightarrow \tau_r \sim 0.006 \text{ s}$ .

Let us stress that eq 6.7 underestimates the rotation time because it does not take into account the obstruction caused by the other chains in the network. If we take into consideration this obstruction by using the macroscopic viscosity in eq 6.7, the rotation times have to be multiplied by a factor of  $\sim 10$  (for molecular weights of the order of  $2 \times 10^5$  and concentrations of 1000 ppm, the typical values of the bulk viscosity of the solutions are  $\eta \sim 10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  [18]; above these values, filling the porous discs is difficult). With a thinning velocity of  $400 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$  and  $\xi \sim 10 \text{ nm}$ , the chains have the possibility to reorient, while the thickness is decreasing by one network layer. From these simple estimations, it is clearly seen that, under the conditions of the present study, the equilibrium network cannot reform during the thinning process in the case of DNA and protein free Xanthan.

These considerations explain why the thinning velocity plays an important role for the re-formation (reorientation) of the polymer network after a part of the polymer chains has been expelled: more flexible polymers can be more easily reoriented in a confined geometry. In order to observe stratification, the thinning velocity has to be slow enough. In other words, the more rigid the polymer, the slower the thinning velocity has to be in order to observe stratification. An important parameter affecting the thinning velocity

is the viscosity of the confined solution: the higher the viscosity, the slower the thinning velocity. In the case of flexible polyelectrolytes, of protein-free Xanthan and of DNA, the viscosity is quite low (around 10 times larger than that of water), while the viscosity of the Xanthan solution still containing proteins is much higher (about 10.000 times the viscosity of water). If we define a characteristic *chain flexibility/thinning Velocity* ratio, we can argue as follows. For the high molecular weight Xanthan (low chain flexibility, low thinning velocity) and the flexible polymers (large chain flexibility, large thinning velocity) this ratio is suitable for stratification. For the DNA and protein-free Xanthan, however, this ratio is too small (low chain flexibility, large thinning velocity). In these two cases the thinning velocity is too high to allow for a reorientation of the network.

Table 6.2 – Properties of the Polyelectrolytes Used in Aqueous Solution: Calculated (Eqs 6.4 and 6.5) Correlation Length  $\xi$ , Measured Step Size  $\Delta h$ , Calculated (Eq 6.6) Persistence Length  $l_p$ , Calculated (Eqs 6.2 and 6.3) Debye Length  $\kappa^{-1}$ .

<i>concentration</i> <sup>a</sup>	$\xi/nm$	$\Delta h/nm$	$l_p = l_p^{int} + l_{OSF}/nm$	$\kappa^{-1}/nm$
<i>CM – Chitin DS1.1</i>				
0.35 mM/100 ppm	100	<i>no strat</i>	5 + 143	19.0
1.75 mM/500 ppm	45	<i>no strat</i>	+29	9.0
3.50 mM/1000 ppm	32	<i>c</i>	+14	6.3
5.25 mM/1500 ppm	26	<i>c</i>	+10	5.2
7.00 mM/2000 ppm	22	30	+7	4.5
<i>CM – Chitin DS0.7</i>				
0.37 mM/100 ppm	78	<i>no strat</i>	5 + 129	19.0
<i>Xanthan (low <math>M_w</math>)</i>				
0.44 mM/410 ppm	77	<i>no strat</i>	150 + 56	12.5
1.09 mM/1011 ppm	50	<i>no strat</i>	+22	7.9
1.74 mM/1616 ppm	40	<i>no strat</i>	+14	6.3
<i>Xanthan (high <math>M_w</math>)</i>				
0.55 mM/500 ppm	70	<i>no strat</i>	150 + 46	11.3
1.10 mM/1000 ppm	49	3515	+23	8.0
2.70 mM/2500 ppm	31	3515	+9	5.1
<i>DNA in 2 nM NaCl</i>				
0.44 mM/144 ppm <sup>b</sup>	150	<i>no strat</i>	50 + 16	6.9
1.47 mM/500 ppm <sup>b</sup>	82	<i>no strat</i>	+9	6.5
2.94 mM/1000 ppm <sup>b</sup>	56	<i>no strat</i>	+6	4.6
<i>PAMPS</i>				
21 mM/4000 ppm <sup>b</sup>	16	13	1 + 3.7	3.2

<sup>a</sup> Polyelectrolyte concentrations are given as concentration of monomer units  $c_{mono}/nM$  and as concentration of polymer in ppm.

<sup>b</sup> Purified, see experimental part for details

<sup>c</sup> The curves could not be fitted with damped exponentials

## 6.7 Conclusion

In conclusion, we discussed the behavior of polyelectrolyte networks confined in thin films, focusing on the flexibility of the polyelectrolyte. Stratification in free-standing foam films is observed for polyelectrolytes with relatively low persistence lengths, such as CM-Chitin and PAMPS. The threshold concentration above which stratification occurs is much larger than the theoretical critical overlap concentration in bulk solution, in agreement with previous observations on flexible polymers. The choice of surfactant does not influence the occurrence and the step-size of stratification. However, it has an influence on the velocity of stratification and on the absolute film thickness. Stratification with stiffer polymers is only observed when the viscosity is large enough so that the network has time to adjust and remain in equilibrium while thinning is taking place. Similarly, stratification is only seen with films confined between solid surfaces when the velocity of approach is slow enough.

**Acknowledgment.** We thank J. F. Argillier for the supply of purified Xanthan and V. Babak for the supply of CM-Chitin. We are grateful to M. Rinaudo for many helpful discussions concerning polysaccharides. We also thank Yan Zeng (TU Berlin) for the force curve measurements by CP-AFM. This work was supported in part by the European Marie-Curie Research Training Network "Self-Organisation Under Confinement, SOCON".

# References and Notes

- [1] P. G. de Gennes. *Reviews of Modern Physics*, 57:827, 1985.
- [2] A. Scheludko. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1:391, 1967.
- [3] A. Vrij. *Discuss. Faraday Soc.*, 42:23, 1966.
- [4] Pierre-Gilles de Gennes. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences - Series IIB - Mechanics-Physics-Chemistry-Astronomy*, 326:331 and unpublished results/thoughts, 1998.
- [5] P. G. de Gennes. *Physics of Amphiphilic Layers*. Springer-Verlag, Berlin, 1987.
- [6] E. S. Johnnott. *Philos. Mag.*, 70:1339, 1906.
- [7] R. E. Perrin. *Ann. Phys. (N.Y.)*, 10:160, 1918.
- [8] D. J. Mitchell, B. W. Ninham, and B. A. Pailthorpe. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 74:1116, 1978.
- [9] R. G. Horn and J. N. Israelachvili. *Journal of Chemical Physics*, 75:1400, 1981.
- [10] A. D. Nikolov and D. T. Wasan. *J. Colloid Interface Sci.*, 133:1–12, 1989.
- [11] A. D. Nikolov, P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, and D. T. Wasan. *J. Colloid Interface Sci.*, 133:13, 1989.
- [12] M. L. Pollard and C. J. Radke. *Journal of Chemical Physics*, 101:6979, 1994.
- [13] A. J. Milling. *Journal of Physical Chemistry B*, 100:8986, 1996.
- [14] A. Asnacios, A. Espert, A. Colin, and D. Langevin. *Physical Review Letters*, 78:4974, 1997.
- [15] M. Nierlich, C.E. Williams, F. Boué, J.P. Cotton, M. Daoud, B. Famoux, G. Jannink, C. Picot, M. Moan, C. Wolff, M. Rinaudo, and P.G. de Gennes. *J. Phys. France*, 40:701, 1979.
- [16] X. Châtellier and J.-F. Joanny. *Journal de Physique II*, 6:1669, 1996.
- [17] C. Stubenrauch and R. von Klitzing. *Journal of Physics Condensed Matter*, 15:1197, 2003.
- [18] C. M. Beltrán, S. Guillot, and D. Langevin. *Macromolecules*, 36:8506, 2003.
- [19] C. M. Beltrán and D. Langevin. *Physical Review Letters*, 94:217803, 2005.
- [20] C. Stubenrauch, P.A. Albouy, R. von Klitzing, and D. Langevin. *Langmuir*, 16:3206, 2000.
- [21] D. McLoughlin and D. Langevin. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical Engineering Aspects*, 250:79, 2004.

- [22] N. J. Jain, P. A. Albouy, and D. Langevin. *Langmuir*, 19:8371, 2003.
- [23] P. Heinig and D. Langevin. *European Physical Journal E*, 18:483, 2005.
- [24] P. Heinig, C. Márquez Beltrán, and D. Langevin. *Physical Review E*, 73:051607, 2006.
- [25] Dan Qu, Jan S. Pedersen, Sebastien Garnier, Andre Laschewsky, Helmuth Moehwald, and Regine von Klitzing. *Macromolecules*, 39:7364, 2006.
- [26] R. Von Klitzing, A. Espert, A. and. Asnacios, T. Hellweg, A. Colin, and D. Langevin. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, 149:131, 1999.
- [27] O. Theodoly, J. S. Tan, R. Ober, C. E. Williams, and V. Bergeron. *Langmuir*, 17:4910, 2001.
- [28] Daniel H. Rapoport, Dan F. Anghel, Gabriele Hedicke, Helmuth Moehwald, and Regine von Klitzing. *J. Phys. Chem. C*, 111:5726, 2007.
- [29] B. Kolaric, W. Jaeger, and R. von Klitzing. *Journal of Physical Chemistry B*, 104:5096, 2000.
- [30] R. von Klitzing, B. Kolaric, W. Jaeger, and A. Brandt. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4:1907, 2002.
- [31] J. L. Toca-Herrera and R. von Klitzing. *Macromolecules*, 35:2861, 2002.
- [32] B. Kolaric, W. Jaeger, G. Hedicke, and R. von Klitzing. *Journal of Physical Chemistry B*, 107:8152, 2003.
- [33] R. von Klitzing and B. Tieke. In *Polyelectrolytes With Defined Molecular Architecture I*, volume 165 of *Advances In Polymer Science*, pages 177–21. Springer-Verlag Berlin, 2004.
- [34] R. von Klitzing, A. Espert, A. Colin, and D. Langevin. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical Engineering Aspects*, 176:109, 2001.
- [35] W. Essafi. PhD thesis, Paris VI, 1996.
- [36] M. Milas and M. Rinaudo. *Curr. Trends Polym. Sci.*, 2:47, 1997.
- [37] V. Babak, I. Lukina, G. Vikhoreva, J. Desbrières, and M. Rinaudo. *Colloids and Surfaces A-Physicochem. Eng. Asp.*, 147:139, 1999.
- [38] J. Desbrières, M. Rinaudo, V. Babak, and G. Vikhoreva. *Polymer Bulletin*, 39:209, 1997.
- [39] M. Desbrières, J.; Rinaudo. 1999.
- [40] V. G. Babak, M. Rinaudo, J. Desbrières, G. A. Vikhoreva, and M. C. Michalski. *Mendeleev Commun.*, page 149, 1997.
- [41] C. J. Drummond, G. G. Warr, F. Grieser, B. W. Ninham, and D. F. Evans. *Journal of Physical Chemistry*, 89:2103, 1985.
- [42] K. J. Mysels and M. N. Jones. *Discuss. Faraday Soc.*, 42:42, 1966.
- [43] A. Espert, R. von Klitzing, P. Poulin, A. Colin, R. Zana, and D. Langevin. *Langmuir*, 14:4251, 1998.
- [44] P. M. Claesson, T. Ederth, V. Bergeron, and M. W. Rutland. *Advances in Colloid and Interface Science*, 67:119, 1996.

- 
- [45] C. Stubenrauch, J. Schlarmann, and R. Strey. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4:4504, 2002.
- [46] C. Stubenrauch, J. Schlarmann, and R. Strey. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5:2736, 2003.
- [47] J. Schlarmann and C. Stubenrauch. *Tenside Surfactants Deterg.*, 40:190, 2003.
- [48] V. Bergeron, A. Waltermo, and P. M. Claesson. *Langmuir*, 12:1336, 1996.
- [49] J. L. Barrat and J. F. Joanny. In *Advances in Chemical Physics, Vol XCIV*, volume 94 of *Advances in Chemical Physics*, pages 1–66. John Wiley & Sons Inc, 1996.
- [50] T. Odijk. *Macromolecules*, 12:688, 1979.
- [51] E. R. Morris. *Extracellular Microbial Polysaccharides*, chapter Molecular Origin of Xanthan Solution Properties, page 81. American Chemical Society, 1977.
- [52] H. A. Khouryieh, T. J. Herald, F. Aramouni, and S. Alavi. *Food Research International*, 40:883, 2007.
- [53] Dan Qu, Guillaume Brotons, Vera Bosio, Andreas Fery, Tim Salditt, Dominique Langevin, and Regine von Klitzing. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, 303:97, 2007.
- [54] P. G. de Gennes. *Scaling Concepts in Polymers Physics*. 1979.



# Conclusion

Dans ce travail de thèse, je me suis attaché à étudier le comportement de films stabilisés par des systèmes physico-chimiques contrôlés. L'étude des films ultra-minces à l'aide de la balance à films utilisée comme un rhéomètre et couplée à un modèle hydrodynamique a permis d'accéder à la dissipation dans les films ultra-minces. L'extraction de viscosités effectives a rendu possible la comparaison entre différents films formés de mélanges de tensioactifs et de polyélectrolytes. En particulier, j'ai varié l'interaction électrostatique entre polyélectrolyte et tensioactifs, en utilisant un tensioactif neutre et un autre ionique, de charge opposée à celle du polyélectrolyte. J'ai ainsi pu mettre en évidence une influence du confinement sur la dissipation quand le film s'amincit. La viscosité effective est plus élevée dans les films plus minces. La nature des interfaces qui confinent le polyélectrolyte affecte elle aussi la viscosité dans le film. En particulier, j'ai pu montrer que la viscosité est plus grande si le tensioactif utilisé pour stabiliser le film porte une charge opposée à celle du polyélectrolyte. Ceci suggère un accrochage des chaînes de polyélectrolytes au niveau des surfaces du film. Les effets du confinement et des interfaces sont difficiles à discriminer puisque les interfaces fixent la rhéologie de surface mais influencent également le confinement. Les films formés sont en effet plus minces avec le tensioactif non-ionique. Les rôles de la solution de polyélectrolyte dans le volume du film et de la rhéologie de surface sont donc couplés. En effet, la déformation de la structure de la solution de polyélectrolytes est nécessaire à l'expulsion graduelle de polyélectrolytes au cours de l'amincissement des films. Par ailleurs, nous avons pu montrer que la rigidité des polyélectrolytes est un paramètre qui peut conditionner l'existence ou non du phénomène de stratification. On peut considérer que c'est un exemple de déformation de la structure qui influence l'amincissement des films.

La formation de films plus épais entraînés sur un substrat permet d'isoler le rôle de l'interface. L'étude d'un tensioactif de très faible solubilité, le  $C_{12}E_6$ , a permis de quantifier l'effet de la diffusion sur l'épaississement du film. En effet, seule une couche d'épaisseur finie participe au repeuplement. L'épaisseur  $e_d$  est donnée par l'argument de Lucassen. Elle est fixée par la distance sur laquelle le tensioactif peut diffuser pendant le temps imposé expérimentalement pour la formation du film. Elle s'écrit  $e_d = \sqrt{2D\ell/V}$ , avec  $D$  le coefficient de diffusion des tensioactifs,  $\ell$  la longueur du ménisque dynamique et  $V$  la vitesse d'entraînement du substrat. Quand l'épaisseur du film entraîné atteint  $e_d$ , la diffusion des tensioactifs du volume vers l'interface provoque une diminution de l'épaississement. Le film constitue alors un réservoir suffisant de tensioactifs. L'étude d'un deuxième tensioactif plus soluble, le DTAB, a permis d'observer une autre transition d'épaississement qui avait déjà été mise en évidence dans une autre configuration (fibre). L'épaississement après la transition est alors très faible et très proche de la prédiction de la loi LLD.

Il est permis de penser que ces transitions ont la même origine physique.

En effet, la diminution d'épaissement avec un tensioactif de faible solubilité ne peut être que partielle car la sous-couche alimentant l'interface a une épaisseur finie et ne contient pas suffisamment de tensioactif pour faire disparaître rapidement les gradients de concentration en surface. Dans le cas d'un tensioactif suffisamment soluble, la sous-couche impliquée dans l'alimentation de la surface en tensioactifs peut être suffisamment peuplée. La quantité de tensioactifs présents dans le réservoir d'épaisseur  $e_d$  doit être comparée à la quantité de tensioactifs présents en surface. Le paramètre  $\sigma = \Gamma/(ce)$  permet cette comparaison, avec  $e$  l'épaisseur du réservoir,  $\Gamma$  et  $c$  la concentration de tensioactif en surface et en volume. L'épaisseur du réservoir est l'épaisseur du film si celle-ci est inférieure à  $e_d$  et  $e_d$  sinon.

Il reste une contradiction à résoudre. La transition est observée pour le  $C_{12}E_6$ , peu soluble. Au contraire pour le DTAB, elle intervient alors que la concentration en volume est plus élevée. Cette contradiction pourrait être levée par le fait que le DTAB est ionique et qu'il existe une barrière d'adsorption importante à la surface. La suppression des gradients de surface par adsorption pourrait donc être empêchée par une barrière électrostatique. Or celle-ci disparaît si la solution est assez concentrée car les forces électrostatiques sont alors écrantées.

Par ailleurs, dans le cadre d'une collaboration avec des équipes de Rennes et d'Harvard, un modèle a été développé pour prendre en compte l'effet de la viscosité de surface dans l'épaissement. Ce modèle pourrait constituer la première étape vers un modèle complet et prédictif prenant en compte la visco-élasticité de surface. Ce travail de thèse a permis de mettre en évidence le régime dans lequel on doit se placer pour sonder uniquement la viscosité. Il convient d'employer un tensioactif très soluble afin d'augmenter la population de la sous-couche en tensioactifs et d'observer une diminution d'épaissement jusqu'à une valeur très faible. On attend alors un comportement purement visqueux qui a pour origine la viscosité intrinsèque. On peut espérer que de futures études permettent de valider complètement ce modèle.

Tout au long de ce travail de thèse, on peut noter la difficulté de prendre en compte de façon quantitative la rhéologie des interfaces. Ceci vient en partie du manque de données concernant l'élasticité et la viscosité de surface. Il est par ailleurs difficile de mesurer la viscosité intrinsèque qui est extrêmement faible, souvent inférieure au seuil de mesure des rhéomètres de surface. D'autre part, les différentes techniques ne permettent pas des mesures dans des gammes de fréquence qui se recouvrent. Il en résulte une difficulté à comparer des mesures obtenues avec des techniques différentes. De plus les différences entre les visco-élasticités des différents systèmes est le plus souvent inférieure à la limite de résolution des techniques disponibles. Obtenir la viscosité ou l'élasticité pour une concentration et une fréquence donnée comme dans le cas de nos expériences n'est donc pas toujours possible. On peut penser que des familles de systèmes, étudiés par Denkov [61], et dont on peut faire varier les élasticités et les viscosités sur une large gamme seront d'une grande aide, même si ces systèmes sont des mélanges qui les rendent complexes.

Les expériences d'entraînement de films pourraient être un candidat pour un nouveau mode de mesure de rhéologie de surface. En effet, si un modèle prédictif et quantitatif est vérifié, on obtiendrait un rhéomètre de surface d'une grande précision, à condition d'adapter les nombres de Boussinesq à des valeurs voisines de l'unité. Toujours sur le plan

expérimental, une amélioration de la connaissance des films entraînés sur substrat devrait permettre de passer à l'étude de films suspendus (configuration de "Frankel"), plus proche des films constituant les mousses. Les interfaces des films étudiés à l'aide de la balance à film pourraient être étudiés en s'affranchissant du confinement, avec les mêmes systèmes physico-chimiques. L'étude en milieu confiné pourrait également être envisagée en laissant le film drainer, sans contrôle de la pression imposée au film.



# Purification de l'ADN

L'ADN<sup>1</sup> de thymus de veau (N°CAS 73049-39-5) a été fourni par Sigma-Aldrich.

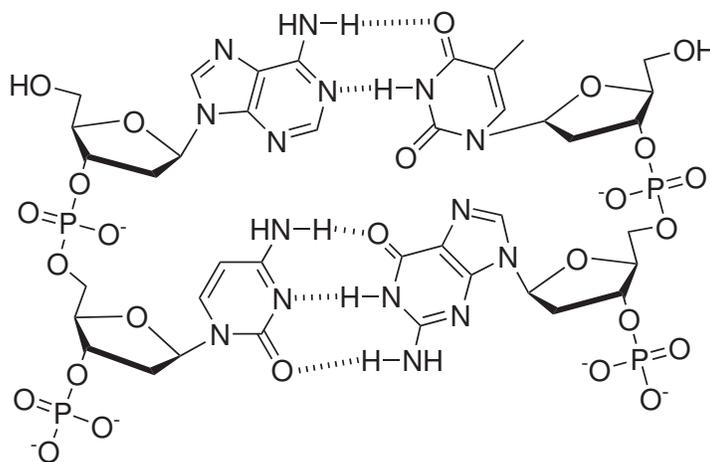


FIGURE 9 – Structure chimique de l'ADN double brin. Deux paires de bases azotées, liées au squelette de phosphate-désoxyribose sont représentées : (en haut) Adénine-Thymine, (en bas) Cytosine-Guanine. Composition de l'ADN utilisé : 41,9 mole% G-C et 58,1 mole% A-T

L'ADN de masse molaire  $10 \text{ à } 15 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  a été purifié, afin d'éliminer l'ADN simple brin et les protéines de l'échantillon.

Ci-dessous sont résumées les étapes de la préparation de l'échantillon :

1. l'ADN est mis en solution dans une solution de citrate de sodium dont le pH est ajusté à 7 à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Plusieurs jours au frigo peuvent être nécessaires à une bonne dissolution<sup>2</sup>.
2. Purification : La phase surnageante contenant l'ADN est récupérée à la micropipette entre chaque étape.
  - (a) Un volume de phénol est ajouté à la solution, qui est ensuite centrifugée à une vitesse de  $15\,000 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$  durant 30 min à une température de  $4 \text{ }^\circ\text{C}$ . L'opération est répétée.

---

1. Acide DesoxyriboNucleique

2. porter à une température de  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  dans un bain thermostaté accélère la dissolution

- (b) La même opération est effectuée deux fois avec un volume (1 :1) de phénol : chloroforme - alcool isoamylique (24 :1)
  - (c) Après avoir ajouté 2,5 volumes d'éthanol à la solution d'ADN, celle-ci est conservée une nuit à  $-18^{\circ}\text{C}$ . Puis on effectue une centrifugation dans les mêmes conditions que précédemment.
  - (d) Le précipité d'ADN est mis en solution dans une solution aqueuse de de broure de sodium de concentration  $2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , afin d'éviter la dénaturation de l'ADN.
  - (e) On dialyse pendant 72 heures contre une solution de bromure de sodium de concentration  $2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Cette solution est renouvelée toutes les 8 heures.
3. La concentration et la pureté de l'échantillon d'ADN sont évaluées par spectrométrie UV (voir fig. 10).

Une absorbance de 1 à 260 nm, notée  $A_{260}$ , correspond à une concentration de  $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  d'ADN double brin. Les rapports  $A_{260}/A_{280}$  et  $A_{260}/A_{230}$  renseignent, respectivement, sur la présence de protéines et de contaminations organiques autres :

$$\frac{A_{260}}{A_{280}} \begin{cases} = 1,0 & \text{protéines} \\ > 1,8 & \text{ADN pur} \end{cases} \quad \text{et} \quad \frac{A_{260}}{A_{230}} \begin{cases} < 1,8 & \text{contamination organique} \\ > 1,8 & \text{ADN pur} \end{cases}$$

Pour l'ADN utilisé :  $\frac{A_{260}}{A_{280}} = 1,8$  et  $\frac{A_{260}}{A_{230}} = 2,3$

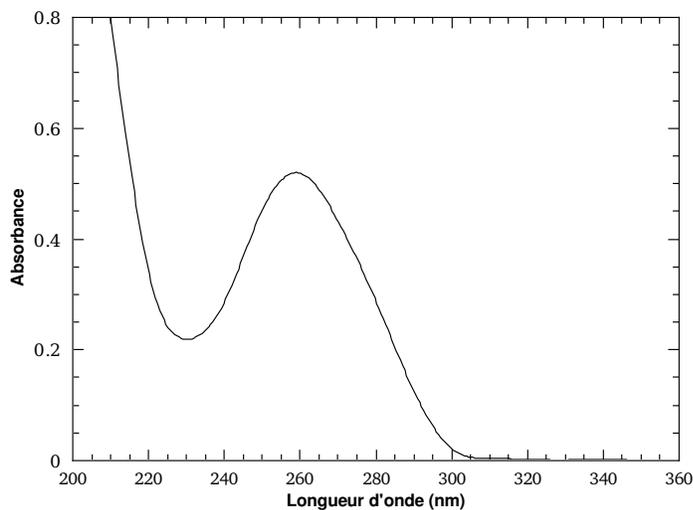


FIGURE 10 – Spectre d'absorbtion UV de l'ADN

# Bibliographie

- [1] D. Georgieva. *Rheologie d'interface et sa relation avec la stabilité des mousses et des émulsions*. PhD thesis, Université Paris-Sud 11, 2009.
- [2] D. Quéré and A. de Ryck. Le mouillage dynamique des fibres. *Annales de Physique*, 23(1) :1–149, 1998.
- [3] Evans and Wennerström. *THE COLLOIDAL DOMAIN (Second Edition)*. WILEY-VCH, 1999.
- [4] A. W. Adamson. *Physical Chemistry of Surfaces*. Wiley Editions, 1982.
- [5] D. Quéré, F. Brochard-Wyart, and P.G. De Gennes. *Gouttes, Bulles, Perles et Ondes*. Belin, 2002.
- [6] Peter K. Weissenborn and Robert J. Pugh. Surface tension and bubble coalescence phenomena of aqueous solutions of electrolytes. *Langmuir*, 11(5) :1422–1426, 1995.
- [7] J. Lucassen. *Anionic surfactants : physical chemistry of surfactant action. Surfactant science series. vol. 11.*, chapter Dynamic Properties of Free Liquid Films and Foams, pages 217–265. Marcel Dekker, 1981.
- [8] D. Langevin. Influence of interfacial rheology on foam and emulsion properties. *Advances in Colloid and Interface Science*, 88(1-2) :209 – 222, 2000.
- [9] J. Lucassen and R. S. Hansen. Damping of waves on monolayer-covered surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 162(23) :319 – 328, 1967.
- [10] J. Lucassen and M. Van Den Tempel. Dynamic measurements of dilational properties of a liquid interface. *Chemical Engineering Science*, 27(6) :1283 – 1291, 1972.
- [11] C Stubenrauch, OJ Rojas, J Schlarmann, and PM Claesson. Interactions between nonpolar surfaces coated with the nonionic surfactant hexaoxyethylene dodecyl Ether C12E6 and the origin of surface charges at the air/water interface. *LANGMUIR*, 20(12) :4977–4988, JUN 8 2004.
- [12] OJ Rojas, C Stubenrauch, J Schulze-Schlarmann, and PM Claesson. Interactions between nonpolar surfaces coated with the nonionic surfactant n-dodecyl-beta-D-maltoside. *LANGMUIR*, 21(25) :11836–11843, DEC 6 2005.
- [13] K. Mysels K. J. Shinoda and Frankel. *Soap Films : Studies of Their Thinning*. Pergamon, 1959.
- [14] E. Guyon, JP. Hulin, and L. Petit. *Hydrodynamique physique*. EDP Sciences, 2001.
- [15] A. A. Sonin, A. Bonfillon, and D. Langevin. Thinning of soap films : The role of surface viscoelasticity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 162(2) :323 – 330, 1994.

- [16] M Durand, G Martinoty, and D Langevin. Liquid flow through aqueous foams : From the plateau border-dominated regime to the node-dominated regime. *PHYSICAL REVIEW E*, 60(6, Part A) :R6307–R6308, DEC 1999.
- [17] L. Landau and B. Levich. Dragging of a liquid by a moving plate. *Acta Physicochim USSR*, 17 :42, 1942.
- [18] B. Derjaguin. On the thickness of the liquid film adhering to the walls of a vessel after emptying. *Acta Physicochim USSR*, 20 :349, 1943.
- [19] Steffen Berg, Eric A. Adelizzi, and Sandra M. Troian. Experimental study of entrainment and drainage flows in microscale soap films. *Langmuir*, 21(9) :3867–3876, 2005.
- [20] Sylvie Lioni-Addad and Jean Marc Di Meglio. Stabilization of aqueous foam by hydrosoluble polymers. 1. sodium dodecyl sulfate-poly(ethylene oxide) system. *Langmuir*, 8(1) :324–327, 1992.
- [21] Sylvie Cohen-Addad and Jean-Marc di Meglio. Stabilization of aqueous foam by hydrosoluble polymers. 2. role of polymer/surfactant interactions. *Langmuir*, 10(3) :773–778, 1994.
- [22] Chang-Won Park. Influence of soluble surfactants on the motion of a finite bubble in a capillary tube. *Physics of Fluids A : Fluid Dynamics*, 4(11) :2335–2347, 1992.
- [23] J. Ratulowski and H.-C. Chang. Marangoni effects of trace impurities on the motion of long gas bubbles in capillaries. *Journal of Fluid Mechanics Digital Archive*, 210(-1) :303–328, 1990.
- [24] M. Rubinstein and R. H. Colby. *Polymer Physics*. Oxford University Press, 2003.
- [25] A. Espert. *Mélanges polyélectrolytes - tensioactifs : du film de savon isolé à la mousse 3D*. PhD thesis, Université Bordeaux 1, 1998.
- [26] Gerald S. Manning. Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions i, ii and iii. *The Journal of Chemical Physics*, 51 :924–933, 934–938, 3249–3252, 1969.
- [27] J.-L. Barrat and J.-F. Joanny. Theory of polyelectrolyte solutions. *Journal of Polymer science*, 94, 1996.
- [28] Theo Odijk. Possible scaling relations for semidilute polyelectrolyte solutions. *Macromolecules*, 12(4) :688–693, 1979.
- [29] Jeffrey Skolnick and Marshall Fixman. Electrostatic persistence length of a wormlike polyelectrolyte. *Macromolecules*, 10(5) :944–948, 1977.
- [30] P.G. De Gennes, P. Pincus, R.M. Velasco, and F. Brochard. Remarks on polyelectrolyte conformation. *Journal de Physique*, 37(12) :1461–1473, 1976.
- [31] Atef Asnacios, Dominique Langevin, and Jean-Francois Argillier. Complexation of cationic surfactant and anionic polymer at the air-water interface. *Macromolecules*, 29(23) :7412–7417, 1996.
- [32] J.N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Wiley Editions, 1992.
- [33] A. Asnacios, A. Espert, A. Colin, and D. Langevin. Structural forces in thin films made from polyelectrolyte solutions. *Phys. Rev. Lett.*, 78(26) :4974–4977, Jun 1997.

- 
- [34] Dan Qu, Jan S. Pedersen, Sebastien Garnier, Andre Laschewsky, Helmuth Mohwald, and Regine v. Klitzing. Effect of polymer charge and geometrical confinement on ion distribution and the structuring in semidilute polyelectrolyte solutions :&nbsp; comparison between afm and saxs. *Macromolecules*, 39(21) :7364–7371, 2006.
- [35] A. Scheludko. Thin liquid films. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1 :391–464, 1967.
- [36] Oswald and Pieranski. *Les Cristaux Liquides T.1*. Scientifiques GB, 2000.
- [37] Natalie Buchavzovb Judith Schulze-Schlarman and Cosima Stubenrauch. A disjoining pressure study of foam films stabilized by tetradecyl trimethyl ammonium bromide c14tab. *Soft Matter*, 2 :584–594, 2006.
- [38] V. Bergeron and C. J. Radke. Equilibrium measurements of oscillatory disjoining pressures in aqueous foam films. *Langmuir*, 8(12) :3020–3026, 1992.
- [39] Jacco H. Snoeijer, Giles Delon, Marc Fermigier, and Bruno Andreotti. Avoided critical behavior in dynamically forced wetting. *Physical Review Letters*, 96(17) :174504, 2006.
- [40] Natalie Buchavzov and Cosima Stubenrauch. A disjoining pressure study of foam films stabilized by mixtures of nonionic and ionic surfactants. *Langmuir*, 23(10) :5315–5323, 2007.
- [41] Cesar Marquez Beltran. *Comportement des fluides complexes dans des géométries confinées*. PhD thesis, Université Paris 11, 2004.
- [42] H Hernan A. Ritacco. *Propriétés de volume et de surface dans les systèmes mixtes de polyélectrolytes-tensioactifs de charges opposées*. PhD thesis, Université Paris 11, 2003.
- [43] A. Asnacios. *Mélanges polyélectrolytes-tensioactifs en solution aqueuse : complexation à l'interface eau-air et structure des films de mousse*. PhD thesis, Université Paris 6, 1997.
- [44] Riegel H and Engel M. On the electrostatic component of the adhesional interaction between solid substrates and langmuir monolayers. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*, 95 :1424–1430, 1991.
- [45] David C. Boris and Ralph H. Colby. Rheology of sulfonated polystyrene solutions. *Macromolecules*, 31 :5746–5755, 1998.
- [46] Gerald S. Manning. Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions ii. self-diffusion of the small ions. *The Journal of Chemical Physics*, 51(3) :934–938, 1969.
- [47] F Bordi, C Cametti, and R H Colby. Dielectric spectroscopy and conductivity of polyelectrolyte solutions. *Journal of Physics Condensed Matter*, 16(49) :R1423–R1463, 2004.
- [48] Dan Qu, Guillaume Brotons, Vera Bosio, Andreas Fery, Tim Salditt, Dominique Langevin, and Regine von Klitzing. Interactions across liquid thin films. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 303(1-2) :97 – 109, 2007. Complex Fluids—from 2D to 3D.
- [49] Sebastian Fischer, Ali Naji, and Roland R. Netz. Salt-induced counterion-mobility anomaly in polyelectrolyte electrophoresis. *Physical Review Letters*, 101(17) :176103, 2008.

- [50] H Ritacco, Kurlat David G., Rubio Ramon, Ortega Francisco, and Langevin Dominique. Stationary electric birefringence of flexible polyelectrolyte solutions : Experimental evidence of different counterion polarization mechanisms. *Macromolecules*, 42 :5843–5850, 2009.
- [51] Peter Heinig, César Márquez Beltrán, and Dominique Langevin. Domain growth dynamics and local viscosity in stratifying foam films. *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)*, 73(5) :051607, 2006.
- [52] P. Heinig and D. Langevin. Domain shape relaxation and local viscosity in stratifying foam films. *The European Physical Journal E*, 18(4) :483–488, dec 2005.
- [53] César Márquez Beltrán and Dominique Langevin. Stratification kinetics of polyelectrolyte solutions confined in thin films. *Physical Review Letters*, 94(21) :217803, 2005.
- [54] José Luis Toca-Herrera and Regine v. Klitzing. Fluorescence spectroscopy on polyelectrolyte free standing films. *Macromolecules*, 35 :2861–2864, 2002.
- [55] F. P. Bretherton. The motion of long bubbles in tubes. *Journal of Fluid Mechanics Digital Archive*, 10(02) :166–188, 1961.
- [56] Chang-Won Park. Effects of insoluble surfactants on dip coating. *Journal of Colloid and Interface Science*, 146(2) :382 – 394, 1991.
- [57] L. W. Schwartz, H. M. Princen, and A. D. Kiss. On the motion of bubbles in capillary tubes. *Journal of Fluid Mechanics Digital Archive*, 172(-1) :259–275, 1986.
- [58] A. de Ryck and D. Quéré. Fibres tirées d’un bain. *Comptes Rendus de l’Académie des Sciences*, 316 :1045, 1993.
- [59] Amy Q. Shen, Blake Gleason, Gareth H. McKinley, and Howard A. Stone. Fiber coating with surfactant solutions. *Physics of Fluids*, 14(11) :4055–4068, 2002.
- [60] Felix Kleinschmidt, Cosima Stubenrauch, Jérôme Delacotte, Regine von Klitzing, and Dominique Langevin. Stratification of foam films containing polyelectrolytes. influence of the polymer backbones rigidity. *The Journal of Physical Chemistry B*, 0(0), 0.
- [61] Nikolai D. Denkov, Vivek Subramanian, Daniel Gurovich, and Alex Lips. Wall slip and viscous dissipation in sheared foams : Effect of surface mobility. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 263(1-3) :129 – 145, 2005. A collection of papers presented at the 5th European Conference on Foams, Emulsions, and Applications, EUFOAM 2004, University of Marne-la-Vallee, Champs sur Marne (France), 5-8 July, 2004.