



HAL
open science

Désorption forcée de tensioactifs à l'interface polymère-eau

Maryline Clauzel

► **To cite this version:**

Maryline Clauzel. Désorption forcée de tensioactifs à l'interface polymère-eau. Matériaux. Université Louis Pasteur - Strasbourg I, 2006. Français. NNT : . tel-00350239

HAL Id: tel-00350239

<https://theses.hal.science/tel-00350239>

Submitted on 6 Jan 2009

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.

THESE

Présentée en vue de
l'obtention du grade de

**Docteur de l'Université Louis Pasteur
Strasbourg I**

Discipline :
Chimie Physique

Spécialité :
Physico-chimie de la matière molle

par
Maryline CLAUZEL

Désorption forcée de tensioactifs à l'interface polymère-eau

Soutenue le 14 novembre 2006 devant la commission d'examen :

Pr. Jörg Baschnagel
Dr. Bernard Cabane
Dr. Philippe Richetti
Pr. Martien Cohen Stuart
Pr. Yves Holl
Dr. Patrick Kékicheff

Rapporteur interne
Rapporteur externe
Rapporteur externe
Examineur
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	9
INTRODUCTION	11
Références	16
CHAPITRE I MATERIEL ET METHODES	17
1 <i>Matériels</i>	17
1.1 Le poly (méthacrylate d'éthyle)	17
1.2 Les tensioactifs.....	18
1.2.1 Le dodécylsulfate de sodium.....	18
1.2.2 Le dodécylbenzènesulfonate de sodium.....	20
1.2.3 Le dodécanoate de potassium.....	21
1.2.4 Le pentaéthylène glycol n-dodécyl monoéther	21
1.3 Le Phénanthrène.....	22
1.4 Le pyrènetétrasulfonate	23
1.5 L'eau MilliQ.....	23
2 <i>Techniques expérimentales</i>	25
2.1 Microscopie à force atomique	25
2.1.1 Principe.....	25
2.1.2 Appareillage	26
2.1.3 Analyse des images	27
• Traitement des images.....	27
• Fonction de distribution radiale.....	28
2.2 Mesures de forces de surfaces	30
2.2.1 Buts des dispositifs de mesures de forces entre deux surfaces solides	30

2.2.2	Historique de la machine de force	30
2.2.3	Schéma de principe du SFA	31
2.2.4	Surfaces utilisées	32
2.2.5	Les étapes d'une expérience en SFA.....	35
2.2.6	Les principes physiques de la machine de force	38
	• La géométrie des cylindres croisés.....	38
	• Mesure de la distance : interférométrie et cavité optique.....	39
	• Mesure de la force	47
	• Détermination du rayon de courbure des micas	49
	• Contrôle de la température	50
2.2.7	Résolution de la technique du SFA	51
2.3	Fluorescence.....	52
2.3.1	Principes	52
	• Transitions électroniques et processus de relaxation	52
	• Distorsion de l'état excité, principe de Franck-Condon et décalage de Stokes.....	55
	• Spectres d'émission et spectres d'absorption.....	57
	• Rendement quantique et temps de vie de l'état excité	58
	• Autres mécanismes de désactivation.....	59
	• Formation d'excimères et d'exciplexes.....	60
	• L'extinction de fluorescence	60
2.3.2	Dispositifs expérimentaux employés	61
	• Le spectrophotomètre Hitachi F-4010.....	61
	• Le dispositif de mesure d'anisotropie de fluorescence	63
2.4	Résonateur de torsion	64
3	<i>Préparation des échantillons</i>	66
3.1	Films de PEMA sur mica muscovite.....	66
3.1.1	Confidentialité du protocole de fabrication des films	66
3.1.2	Caractérisation des surfaces obtenues	66
3.2	Solutions de tensioactifs.....	68
3.2.1	Préparation	68
3.2.2	Méthodes d'injection des solutions de SDS dans la chambre d'analyse du SFA	68

3.3	Synthèse et formation des films de latex.....	69
3.3.1	Généralités sur la polymérisation en émulsion	69
	• Mécanismes de nucléation des particules.....	70
	• Principaux procédés de polymérisation en émulsion	72
3.3.2	Synthèse et caractérisation	73
	• Appareillage	73
	• Réactifs.....	73
	• Méthodes de caractérisation des latex	74
	• Protocole de synthèse	76
3.3.3	Films de latex	78
	Références	80

**CHAPITRE II ADSORPTION DU SDS SUR DES FILMS DE PEMA :
ETUDE PAR AFM..... 83**

<i>1</i>	<i>Rappels sur la thermodynamique de l'auto-association des amphiphiles en solutions</i>	83
1.1	Thermodynamique de l'autoassemblage.....	83
1.2	Conditions nécessaires à la formation des agrégats	85
1.3	La concentration micellaire critique.....	85
<i>2</i>	<i>Adsorption des tensioactifs à l'interface solution de tensioactif-substrat : étude bibliographique</i>	<i>86</i>
2.1	Aspects thermodynamiques de l'adsorption des tensioactifs.....	86
2.1.1	Les interactions électrostatiques.....	87
2.1.2	Les interactions inter-chaînes.....	88
2.1.3	Les interactions chimiques	89
2.2	Mécanismes et modèles d'adsorption à l'équilibre : caractérisation par des isothermes d'adsorption	89
2.2.1	Le modèle d'adsorption à quatre régions	89
2.2.2	Le modèle d'adsorption à deux étapes	91
2.2.3	Comparaison des deux modèles d'adsorption.....	92
2.3	Agrégation à l'interface solution de tensioactifs-substrat	92

2.3.1	Paramètres influençant l'adsorption.....	92
2.3.2	Adsorption sur des surfaces hydrophobes.....	93
3	<i>Films de PEMA dans l'eau pure</i>	95
4	<i>Structures d'adsorption du SDS sur le PEMA : étude en fonction de la concentration de SDS en solution aqueuse</i>	98
4.1	Introduction.....	98
4.2	Adsorption du SDS sur le PEMA en fonction de la concentration en SDS en solution aqueuse.....	100
5	<i>Discussions et conclusions</i>	107
Références		109

CHAPITRE III DESORPTION FORCEE DU SDS A L'INTERFACE PEMA-EAU : ETUDE PAR SFA

1	<i>La désorption des tensioactifs depuis une interface dans la littérature</i>	111
2	<i>Conditions expérimentales des mesures par SFA</i>	112
3	<i>Films de PEMA dans l'air : analyse du contact polymère-polymère</i>	113
4	<i>Films de PEMA dans l'eau pure</i>	115
5	<i>Films de PEMA en solutions aqueuses de SDS : $C < CMC$</i>	116
5.1	Profils force- distance obtenus.....	116
5.2	Comportement courte distance : jump in et cavitation.....	118
5.2.1	Origine des jumps in et de la cavitation. Introduction à la force hydrophobe.....	118
5.2.2	Amplitude des sauts au contact en fonction de la concentration en SDS en solution aqueuse.....	121
5.2.3	Cavitation au contact.....	123
5.3	Comportement grande distance : modèle DLVO.....	124
5.3.1	La théorie DLVO	124
	• Les interactions de van der Waals.....	124
	• L'interaction de double-couche électrique.....	126
	• Le modèle DLVO.....	128
5.3.2	Origine de la double-couche électrique.....	129

5.3.3	Ajustement des courbes dans un modèle DLVO	131
6	Films de PEMA en solutions aqueuses de SDS : $C \geq CMC$	132
6.1	$C < 5 CMC$	132
6.2	$C \geq 5 CMC$	134
7	Potentiels et aires par charge de surfaces obtenus pour les films de PEMA immergés dans les différentes concentrations de SDS étudiées	142
8	Conclusions sur la désorption.....	143
Références		145
CHAPITRE IV ETUDE PAR FLUORESCENCE DE LA DESORPTION DU TENSIOACTIF DANS UN FILM DE LATEX AU COURS DU SECHAGE		
147		
1	Transfert de fluorescence de type Förster, le FRET.....	147
1.1	Théorie	147
1.1.1	Définition et types de transferts d'énergie	147
1.1.2	Le FRET	148
•	Mécanismes de désexcitation par FRET	148
•	Théorie de Förster	150
•	Mesures expérimentales du FRET	152
1.2	Système étudié.....	153
1.3	Résultats : raisons de l'échec de cette approche	156
1.3.1	Les inconvénients du SDBS.....	156
1.3.2	Le test du couple SDBS-phénanthrène pour le FRET.....	158
1.3.3	Dissolution du phénanthrène dans les latex	158
1.3.4	L'appareillage disponible	159
1.3.5	Conclusion.....	159
2	Polarisation et anisotropie de fluorescence.....	159
2.1	Théorie	159
2.2	Système choisi.....	163

2.3	Mesures d'anisotropie de fluorescence sur les films de latex en cours de séchage .	164
2.4	Couplage des mesures de fluorescence avec les mesures par résonateur de torsion en cristal de quartz.....	173
2.5	Conclusions	177
Références		178
CHAPITRE V DISCUSSION		179
1	<i>Analyse et rapprochement des résultats obtenus par AFM et par SFA</i>	<i>179</i>
1.1	L'adsorption du SDS sur les films de PEMA	179
1.2	La désorption par confinement du SDS à l'interface PEMA-eau	180
1.3	Potentiels effectifs et aires par charge de surface	180
2	<i>Analyse des résultats d'anisotropie de fluorescence et de résonateur de torsion à cristal de quartz.....</i>	<i>182</i>
Références		187
CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES		189
ANNEXE ANALYSE ET TRAITEMENT DES IMAGES		191
1	<i>Introduction.....</i>	<i>191</i>
2	<i>Numérisation et mémorisation</i>	<i>192</i>
3	<i>Amélioration et transformation de l'image</i>	<i>193</i>
3.1	Rapport signal/bruit.....	193
3.2	Filtrage	193
3.3	Modification des niveaux de gris – Histogramme	194
3.3.1	<i>Anamorphose.....</i>	<i>194</i>
3.3.2	<i>Histogramme</i>	<i>195</i>
4	<i>Segmentation par seuillage.....</i>	<i>196</i>

5	<i>Opérations élémentaires de morphologie mathématique</i>	197
5.1	Erosion – Dilatation	198
5.1.1	<i>Sur une image binaire</i>	198
5.1.2	<i>Sur une image à niveaux de gris</i>	198
5.2	Ouverture – Fermeture	199
5.2.1	<i>Sur une image binaire</i>	199
5.2.2	<i>Sur une image à niveaux de gris</i>	200
5.3	Gradient morphologique	200
5.3.1	<i>Sur une image à niveaux de gris</i>	201
5.4	Transformations de voisinage	201
5.4.1	<i>Amincissement</i>	202
5.4.2	<i>Epaississement</i>	202
5.4.3	<i>Squelettisation</i>	202
5.4.4	<i>Ebarbulage</i>	204
	Références	205

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été effectuée à l'Institut Charles Sadron, dans les groupes « Colloïdes et Macromolécules » et « Membranes et Microforces ». Je remercie Jean-Claude Wittmann et Jean-François Legrand, directeurs, de m'avoir accueillie au laboratoire.

Je tiens tout d'abord à remercier Patrick Kékicheff et Yves Holl qui ont dirigé cette thèse. Patrick a su m'initier aux joies de la machine de force, à la patience, à l'obstination et à la minutie maniaque indispensables à tout travail de recherche. Ses compétences et sa rigueur m'ont permis de mieux cerner l'univers des forces de surface. Il a supporté mon incrédulité, mes doutes et mes mauvaises humeurs. Yves m'a fait découvrir le petit monde du séchage des films de latex. Ses connaissances dans le domaine et sa disponibilité ont contribué à l'avancement de ce travail. Je les remercie pour leur présence tout au long de ce travail et leur relecture attentive et critique du manuscrit, ainsi que pour la confiance qu'ils m'ont accordée durant ces trois années.

Cette thèse n'aurait abouti sans le concours de certains personnels, chercheurs ou ITA, de l'institut. Jean Iss a créé le programme informatique de la machine de force et a toujours été disponible pour régler les petits pépins instrumentaux ou pour concevoir de nouvelles expériences. Son humour et sa gentillesse ont contribué à égayer ces trois années. Pascal Marie, le maître de l'analyse d'image, a grandement contribué à l'étude des résultats d'AFM, et ses conseils divers et pertinents ont été souvent d'un grand secours. Des discussions passionnantes avec Carlos Marques sur les résultats de fluorescence et de machine de force ont permis de faire avancer notre réflexion. Les images AFM ont été réalisées par Mounir Maaloum et Christophe Contal. Joerg Adams et Diethelm Johannsmann de l'Université Technique de Clausthal ont collaboré à l'étude du séchage des films de latex par fluorescence et par torsion, qui a donné lieu à une nouvelle perception du phénomène. Marie-Paule Hirn et Laurent Vonnat de l'ICSI de Mulhouse ont contribué respectivement à la synthèse des latex et aux mesures d'angles de contact. Tha Pith a permis l'installation du dispositif de synthèse des latex à l'institut. Joseph Selb et Raoul Zana ont procuré des conseils pertinents pour la fluorescence. François Schloesser a réalisé le plugin permettant de calculer la fonction de

distribution radiale. Josiane Widmaier et Nicole Benoit m'ont donné de précieux conseils sur l'utilisation de certains appareillages. Enfin, les gars de l'atelier, Gérard Strub, Christophe Lambour et François Courtier, m'ont dépannée en tournevis et autres accessoires et ont réalisé certains dispositifs. Je leur exprime à tous ma profonde reconnaissance.

Je remercie Bernard Cabane, Philippe Richetti et Jorg Baschnagel d'avoir accepté la tâche éprouvante de rapporteur. Je remercie également Martien Cohen Stuart pour avoir bien voulu faire partie du jury.

Des doctorants du laboratoire ont contribué à adoucir ma vie de thésarde : Armelle, amie et collègue de bureau, aux réflexions parfois inattendues et à la zen attitude inaltérable ; Perrine et Emilie, toujours à l'écoute et partantes pour une pause café/thé ou une sortie détente, sans oublier Claudine, l'adepte des sacs à mains, Bruno, monsieur basket, et mes collègues de bureau, Eric, la force tranquille qui s'avachit sur son bureau, et Céline, l'hyper motivée.

Merci également à Rachel, Jean-Marc, Didier, Guillaume, Luc, Khémarie, Benoît (Nenecht), Fabienne, Mélanie, Jérôme et Jean-Benoît, les fidèles parmi les fidèles, pour leur présence et nos longues et nombreuses soirées « zéro neurone ». Je n'oublierai pas Hind et Jean-Philippe, les anciens de la fac, ni Yves, Adeline, Sandra et Cédric, les petits nouveaux.

J'exprime ma gratitude à ma famille et en particulier à mon père, mon frère, ma sœur et ma grand'mère pour leur inaltérable soutien, souvent teinté d'humour (n'est-ce pas Jérémy). Merci également à la famille Neff pour sa présence bienveillante. Je garde une pensée pour Pauline, l'absente. Enfin, je ne pourrai conclure ces remerciements sans avoir exprimé toute ma reconnaissance à Benoît, qui a été présent tout au long de mes études. Il m'a aidé à gérer mon quotidien, a toujours cru en moi, et a su avec patience atténuer mes nombreux découragements.

INTRODUCTION

Les matériaux polymères sont couramment employés sous forme de films d'épaisseurs diverses, variant de quelques nanomètres à plusieurs millimètres. Les films dits « minces » ont des épaisseurs de quelques micromètres, et sont employés dans la nanolithographie, l'électronique, la peinture, les vernis, les encres, les adhésifs, les revêtements de sol... Les méthodes de préparation de ces films sont multiples et fonctions de leur utilisation. Ainsi, les films polymères sont préparés à partir de fondus (par extrusion), de systèmes colloïdaux aqueux, de solutions dans des solvants organiques, de poudres sèches, et dans les domaines de la recherche, par Langmuir-Blodgett et par spin-coating, bien que cette dernière technique soit également appliquée industriellement. Bon nombre de ces méthodes de préparation font appel à des solvants organiques volatils (VOC). La nocivité des VOC pour l'environnement nécessite leur remplacement par des substances non polluantes.

Les films formés à partir de colloïdes polymères aqueux, ou latex, apparaissent bien adaptés à cet effet. Les latex sont des dispersions colloïdales polymères dans l'eau obtenues par polymérisation en émulsion¹. De grands espoirs ont été placés dans leur utilisation pour le remplacement des films polymères formés à partir de solutions organiques. Cependant, ce remplacement est plus lent qu'escompté pour deux raisons. D'abord, les formulations et les procédés industriels utilisant des solutions ont été optimisés pendant des décennies pour produire des films de très haute qualité. Ensuite, les mécanismes de formation de films de latex sont complexes, et demeurent partiellement incompris. Il en résulte des propriétés d'usage (résistance mécanique, perméabilité, adhésion, qualités optiques ...) souvent inférieures à celles des films solutions. Trois étapes principales interviennent dans la formation d'un film polymère à partir d'un latex ([1]-[4]), comme cela est illustré sur la Figure 0-1.

¹ Cette définition s'applique aux latex synthétiques. Des latex naturels existent cependant. Ainsi, le latex est la sève de plusieurs arbres ou plantes comme l'hévéa, le figuier ou même le pissenlit.

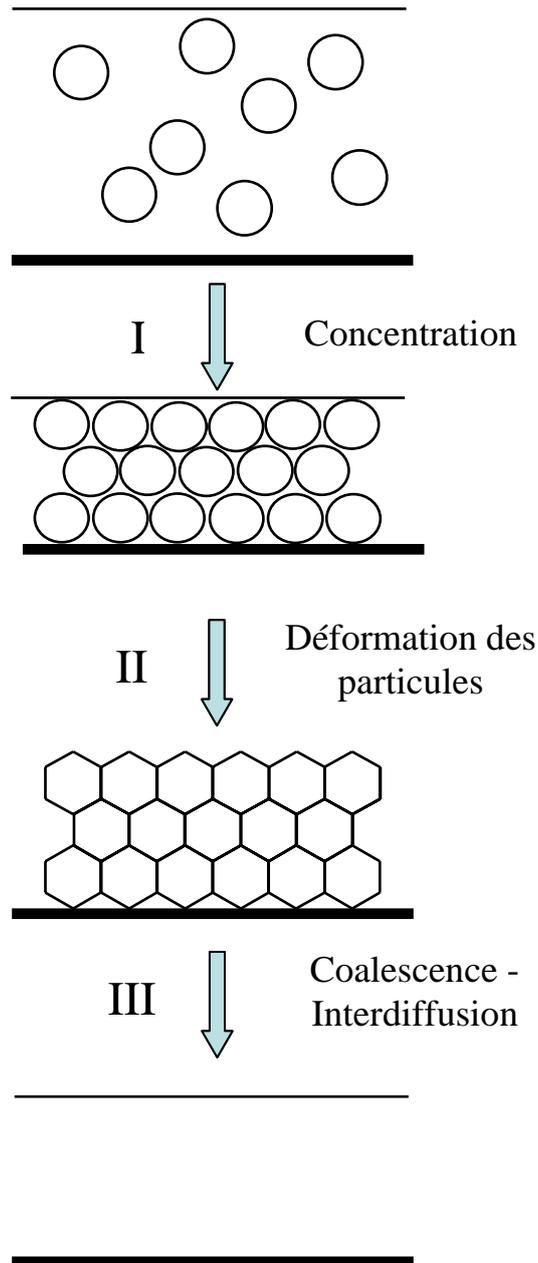


Figure 0-1 : Représentation schématique des trois étapes de la formation d'un film polymère à partir d'un latex.

La première étape est la *concentration*, au cours de laquelle l'évaporation de l'eau accroît la fraction volumique en polymère jusqu'à ce que les particules forment un empilement de sphères compact, ordonné dans un cas idéal où les répulsions entre particules demeurent élevées à faible distance, mais souvent désordonné. Lorsque l'empilement est

ordonné, la fraction volumique en polymère est de 74%, alors qu'elle n'est que de 64% dans un empilement désordonné de sphères monodisperses.

La seconde étape est la *déformation des particules*. La poursuite de l'évaporation s'accompagne de l'apparition de forces qui assurent la compression de l'assemblage de particules et leur déformation². Les sphères se transforment progressivement en polyèdres dont l'empilement remplit l'espace. Dans un cas idéal, ces polyèdres sont des dodécaèdres rhombiques. A ce stade, le film est transparent et sec, et a généralement suffisamment de cohésion pour être manipulé. Néanmoins, les particules originelles restent individualisées, séparées par des interfaces nettes.

La troisième étape est la *coalescence*, également appelée interdiffusion. Selon les conditions (température et structure des particules), les macromolécules vont diffuser à travers les interfaces. Les particules perdent leur individualité et les interfaces s'estompent, cicatrisent. Ce processus conduit à un film homogène. Cette vue est cependant idéalisée, la cicatrisation étant parfois incomplète, d'où une conservation de la mémoire des interfaces dans le film.

Des étapes intermédiaires supplémentaires peuvent être présentes. Ainsi, une transition ordre-désordre à l'état liquide peut se produire lors de l'étape de concentration lorsque les particules se repoussent fortement à des distances supérieures à leurs dimensions, générant un cristal liquide colloïdal iridescent. Dans le cas de latex ayant une structure cœur-écorce, avec une écorce hydrophile et un cœur hydrophobe, la coalescence nécessite au préalable la rupture de l'écorce hydrophile.

Le mécanisme décrit ci-dessus ne tient pas compte de la présence d'espèces de faibles masses dans les films polymères formés à partir de colloïdes aqueux, qui influent sur la formation et les propriétés ultimes des films obtenus. Ces « petites molécules » peuvent être des résidus de synthèse (monomères, initiateur...) ou des additifs introduits volontairement tels que des plastifiants ou des tensioactifs. Les tensioactifs, qui s'adsorbent à la surface des particules de latex, sont présents pour la stabilisation électrostatique du système dispersé quand le latex est encore à l'état aqueux. Cependant, cette présence avantageuse peut s'avérer problématique lors de la formation des films, les tensioactifs pouvant se comporter diversement lors de l'évaporation de l'eau et du rapprochement des particules. La distribution du tensioactif dans les films de latex est sensible à plusieurs paramètres interdépendants, parmi lesquels la nature du système (tensioactif, polymère et substrat), le temps (la distribution varie au cours du séchage), la concentration totale en tensioactif, les conditions de

² Ceci suppose bien entendu que les particules soient suffisamment déformables.

formation du film (température, humidité relative), l'histoire mécanique du film... Kientz *et al.* [5] ont proposé trois issues pour le tensioactif lors de la formation d'un film de latex en fonction de la solubilité du tensioactif dans le latex et de leurs énergies de surface respectives :

- i. La dissolution du tensioactif dans le polymère, ainsi qu'une éventuelle plastification.
- ii. La formation d'une membrane continue aux interfaces polymère-polymère.
- iii. La séparation de phase entre le tensioactif et le latex.

Les travaux de cette thèse s'intéressent au cas iii, la désorption du tensioactif, liée à une incompatibilité entre le tensioactif et le polymère des particules de latex. Les preuves expérimentales de cette désorption sont présentes dans la littérature où elle a été étudiée par AFM [6], RBS (Rutherford backscattering) [7], diffusion de neutrons [8], spectroscopie Raman confocale [9]... Ainsi, les études de la répartition du tensioactif dans des films de latex secs ont mis en évidence la présence d'un enrichissement en tensioactif au niveau des interfaces film-air et film-substrat ([10]-[12]), ainsi que la présence d'agrégats de tensioactif au sein du film pouvant être de l'ordre de plusieurs micromètres [9]. L'étude par neutrons de Bélaroui *et al.* [8] a permis d'accéder au moment de la désorption du tensioactif durant le processus de séchage et a montré que cette désorption est incomplète, du tensioactif restant piégé à la surface des particules. Juhué *et al.* [11] ont suggéré que la concentration en tensioactif augmente dans le sérum durant le séchage, comme conséquence de sa désorption depuis la surface des particules, faisant que le tensioactif, espèce hydrosoluble, est transporté dans le film par l'eau résiduelle jusqu'à la dernière zone en cours de séchage. La répartition inhomogène du tensioactif dans le film de latex altère notamment ses propriétés mécaniques et d'adhésion, nécessitant une étude plus approfondie des mécanismes de désorption.

Les travaux de cette thèse concernent d'une part l'élaboration d'un système expérimental modélisant le rapprochement de deux particules de latex recouvertes de tensioactif pour accéder aux paramètres influençant la désorption, et d'autre part l'étude de ce phénomène directement sur un latex. Dans le Chapitre I, les matériaux et méthodes expérimentaux employés sont détaillés. Un protocole pertinent de fabrication d'un film polymère mince déposé sur du mica, de faible rugosité, et résistant à une immersion prolongée dans un milieu aqueux a été obtenu et fait l'objet d'un dépôt de brevet. Seules les caractéristiques des surfaces seront donc exposées. L'étude de la désorption d'un tensioactif à partir d'une interface nécessite l'étude préalable de son adsorption. En outre, très peu d'études sur l'adsorption de tensioactif sur des surfaces polymères ont été menées. Ceci est présenté au

Chapitre II, où les structures d'adsorption du dodécyl sulfate de sodium (SDS) sur un film de poly (méthacrylate d'éthyle) (PEMA) sont investiguées par microscopie à force atomique en fonction de la concentration du tensioactif en solution aqueuse. Le Chapitre III traite de l'étude des interactions s'exerçant entre deux surfaces de polymère immergées en solutions aqueuses de tensioactif. Le profil de ces interactions en fonction de la séparation entre les interfaces obtenu par la technique de mesure des forces de surface (surface force apparatus, SFA), permet de répondre à la question de l'occurrence ou non de la désorption du tensioactif (SDS) lorsque le milieu aqueux intermédiaire séparant les interfaces de PEMA est réduit jusqu'au contact physique, comme dans le mécanisme de séchage lorsque les colloïdes de latex se rapprochent au fur et à mesure que l'eau disparaît. L'étude de la désorption du tensioactif dans un système réel, à savoir lors du séchage d'un film de latex, a été menée par mesures d'anisotropie de fluorescence et est présentée au Chapitre IV. L'ensemble des phénomènes observés lors des différentes investigations sont analysés et confrontés au Chapitre V.

Références

- [1] WINNIK, M.A., *Curr. opin. colloid interface sci.* **2**, 192, 1997.
- [2] KEDDIE, J.L., *Mater. sci. eng.* **21**, 101, 1997.
- [3] STEWARD, P.A., HEARN, J., WILKINSON, M.C., *Adv. colloid interface sci.* **86**, 195, 2000.
- [4] DANIEL, J.-C., PICHOT, C., *Les latex synthétiques : élaboration, propriétés, applications*, Ed. Tec & Doc, Lavoisier, 2005.
- [5] KIENZT, E., HOLL, Y., *Coll. Surf. A : Physiochem. Eng. Aspects* **78**, 255, 1993.
- [6] TZITZINO, A., JENNESON, P.M., CLOUGH, A.S., KEDDIE, J.L., ZHDAN, P., TREACHER, K.E., SATGURU, R., *Prog. org. Coat.* **35**, 89, 1999.
- [7] MALLEGOL, J., GORCE, J.-P., DUPONT, O., JEYNES, C., McDONALD, P.J., KEDDIE, J.L., *Langmuir* **18**, 1478, 2002.
- [8] BELAROU, F., CABANE, B., DORGET, M., GROHENS, Y., MARIE, P., HOLL, Y., *J. Colloid Interface Sci.* **262**, 409, 2003.
- [9] BELAROU, F., HIRN, M.-P., GROHENS, Y., MARIE, P., HOLL, Y., *J. Colloid Interface Sci.* **261**, 336-348, 2003
- [10] KIENZT, E., DOBLER, F., HOLL, Y., *Polym. Int.* **24**, 125, 1994.
- [11] JUHUE, D., WANG, Y., LANG, J., LEUNG, O.-M., GOH, M.C., WINNIK, M.A., *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **33**, 1123, 1995.
- [12] LAM, S., HELLGEN, A.C., SJÖBERG, M., HOLMBERG, K., SCHOONBROOD, H.A.S., UNZUE, M.J., ASUA, J.M., TAUER, K., SHERRINGTON, D.C., MONTOYA GONI, A., *J. Appl. Pol. Sci.* **66**, 187, 1997.

CHAPITRE I

MATERIEL ET METHODES

1 Matériels

1.1 Le poly (méthacrylate d'éthyle)

Le poly (méthacrylate d'éthyle), ou PEMA, est un polymère transparent appartenant à la famille des thermoplastiques, dont le monomère est le méthacrylate d'éthyle. Il est généralement produit par polymérisation radicalaire et quelques fois par polymérisation anionique [1]. Ce polymère a été choisi car contrairement au poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) qui avait fait l'objet de premiers tests¹, le PEMA a une température de transition vitreuse (T_g) inférieure à 80°C. En effet, le PEMA sera utilisé sous forme de films minces déposés sur des micas argentés pour des expériences dans une machine de force de surface, nécessitant un recuit du film². L'argent se dégradant au-dessus de 80°C en présence d'oxygène, le polymère utilisé doit posséder une T_g inférieure à cette valeur. Le PEMA employé dans le cadre de cette thèse a été synthétisé au laboratoire. Sa structure chimique ainsi que certaines de ses propriétés physiques sont données dans la Figure I-1 et dans le Tableau I-1 respectivement.

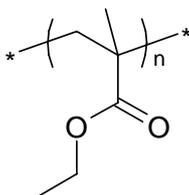


Figure I-1 : Structure chimique du PEMA

¹ Ces tests ont été réalisés par Armelle Zinck dans le cadre du stage de DEA « Chimie et physique des polymères, matériaux et surfaces » de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg (2003).

² Les motivations de l'utilisation de micas argentés seront discutés aux paragraphes 2.2.5.

Masse molaire de l'unité monomère	114,15 g.mol ⁻¹
Masse molaire moyenne en nombre (M _n)	231 000 g.mol ⁻¹ (a)
Masse molaire moyenne en poids (M _p)	302 000 g.mol ⁻¹ (a)
Indice de polymolécularité	1,31 (a)
Tacticité	a-tactique
Température de transition vitreuse (T _g)	65 °C (b)
Masse volumique à 20 °C	1,119 g.cm ⁻³ (b)
Indice de réfraction (n _D)	1.485 (b)
Energie de surface	33,6 ± 0,5 mJ.m ⁻² (c)

Tableau I-1: Caractéristiques physiques de PEMA

(a) résultats obtenus par chromatographie d'exclusion stérique, (b) d'après réf. [2], (c) d'après réfs. [3] et [4].

1.2 Les tensioactifs

1.2.1 Le dodécylsulfate de sodium

Le dodécylsulfate de sodium (SDS) est un tensioactif anionique très amplement étudié ([9]-[17]), dont la chaîne hydrocarbonée possède 12 carbones. Le choix de ce tensioactif se justifie en outre par son emploi efficace et fréquent dans la stabilisation de colloïdes polymères, et par le fait que des études antérieures sur sa distribution dans des films de latex ont été réalisées au laboratoire [18][19], permettant de comparer les résultats obtenus. Le SDS utilisé est de qualité A.C.S Reagent, 99+% (Aldrich). Sa formule chimique ainsi que certaines de ses caractéristiques physiques sont données en Figure I-2 et en Tableau I-2 respectivement.

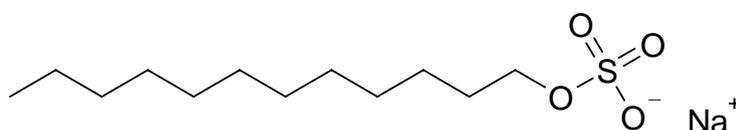


Figure I-2 : Structure chimique du SDS.

Masse molaire	288,38 g.mol ⁻¹
Concentration micellaire critique (CMC) à 25°C	7,80 – 8,30.10 ⁻³ mol.l ⁻¹ (a)
Nombre d'agrégation à 25°C à la CMC	63 - 64 (a)
Rayon de la micelle à la CMC	1,74 (b) – 2,22 (a) nm
Taux d'ionisation (α) de la micelle à 25°C	0,272 \pm 0,017 (c)
Température de Krafft dans l'eau	8 - 9 °C (a)

Tableau I-2: Caractéristiques physiques du SDS

(a) d'après réfs.[5] et [6], (b) d'après réf. [7], (c) d'après réf. [8].

Le SDS est cependant réputé pour les difficultés liées à sa purification. En effet, il forme par hydrolyse du dodécanol, une espèce également tensioactive, quelle que soit la forme de stockage du SDS (sous forme solide ou en solution aqueuse). Cette hydrolyse est autocatalytique et dépend du pH, les pH acides accélérant le processus. Sa présence modifie les propriétés tensioactives du SDS de manière rédhibitoire lors de certaines études telles que les mesures de tensions superficielles. De nombreux auteurs se sont penchés sur le problème et ont tenté de trouver des méthodes de purification : méthodes chromatographiques [9], méthode dite MBPM modifiée (pour maximum- bubble – pressure methode) [12], successions d'opérations cycliques de dilatation, compression et aspiration de la solution pour ôter les impuretés tensioactives [13], ou encore méthode classique de recristallisations multiples [14], [15], suivies ou non d'autres étapes de purification... Les SDS ainsi purifiés montrent généralement une nette amélioration de la pureté, mais l'absence totale de dodécanol n'est pas certifiée. L'hydrolyse du SDS étant accélérée par la présence de dodécanol [15], la qualité du SDS purifié reste très temporaire et ne permet une utilisation à haut degré de pureté qu'à courte échéance. En outre, les méthodes employées entraînent la perte d'une grande quantité de produit.

Nous avons donc choisi d'utiliser le SDS sans purification préalable, d'une part à cause des difficultés liées à cette purification, d'autre part puisque le SDS employé dans la stabilisation des colloïdes aqueux n'est pas purifié en amont. Cela revient donc à se rapprocher d'un système réel.

Néanmoins, le SDS employé est de pureté très satisfaisante. Des mesures de pH sur une solution à 10⁻²g.cm⁻³ ont été réalisées. Les valeurs obtenues sont comprises entre 7,6 et

7,8. Des travaux antérieurs sur le SDS ont considéré le tensioactif comme étant pur pour des valeurs de pH comprises entre 7,0 et 7,5 [20]. Or plus le pH est basique, moins il y a de dodécanol. Ainsi, le SDS étudié est de très bonne qualité.

1.2.2 Le dodécylbenzènesulfonate de sodium

Le dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS) a été choisi car sa structure chimique est proche de celle du SDS, et la présence d'un cycle benzénique permet son utilisation pour des expériences de fluorescence. Le SDBS employé (TCI) a été utilisé tel quel. La structure chimique ainsi que certaines de ses propriétés physiques sont présentées en Figure I-3 et en Tableau I-3 respectivement.

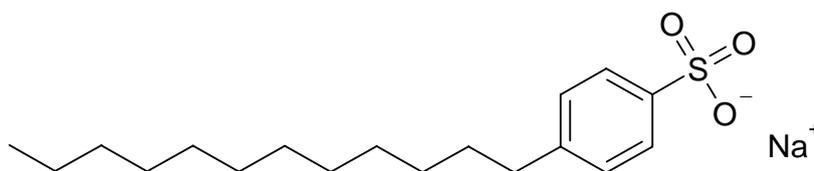


Figure I-3 : Structure chimique du SDBS.

Masse molaire	348,48 g.mol ⁻¹
CMC à 25°C	~ 1,80.10 ⁻³ mol.l ⁻¹
Température de Krafft dans l'eau	40 – 65°C

Tableau I-3 : Caractéristiques physiques du SDBS, d'après réf. [21].

Toutefois, la température de Krafft bien plus élevée que la température à laquelle les analyses sont couramment réalisées (entre 20 et 30°C typiquement) représente un inconvénient, car le tensioactif y est sous sa forme cristalline.

1.2.3 Le dodécanoate de potassium

Le dodécanoate de potassium (KDod) est un tensioactif anionique retenu pour permettre de comparer les résultats obtenus par anisotropie de fluorescence sur des films de latex en cours de séchage avec tensioactif de même nature de charge que le SDS. Le KDod employé a été fourni par Raoul Zana et a été utilisé tel quel. Sa formule chimique ainsi que certaines de ses caractéristiques physiques sont données en Figure I-4 et en Tableau I-4 respectivement.

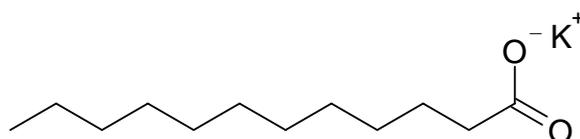


Figure I-4 : Structure chimique du KDod.

Masse molaire	230,40 g.mol ⁻¹
CMC à 25°C	2,4.10 ⁻² mol.l ⁻¹
Température de Krafft dans l'eau	> 5°C ^(a)

Tableau I-4 : Caractéristiques physiques du KDod. (a) valeur issue de l'observation d'un échantillon de KDod dans l'eau.

1.2.4 Le pentaéthylène glycol n-dodécyl monoéther

Le pentaéthylène glycol n-dodécyl monoéther (C₁₂E₅) est un tensioactif non ionique très largement étudié dans la littérature ([22][23] par exemple), choisi pour analyser le comportement de tensioactif non ioniques lors du séchage de films de latex par anisotropie de fluorescence. Ce tensioactif est liquide à température ambiante. Le C₁₂E₅ (Nikko Chemicals) a été utilisé tel quel. Sa formule chimique ainsi que certaines de ses caractéristiques physiques sont données en Figure I-5 et en Tableau I-5 respectivement.

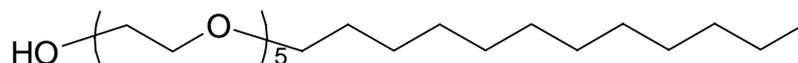


Figure I-5 : Structure chimique du C₁₂E₅.

Masse molaire	406,60 g.mol ⁻¹
CMC à 25°C	6,5. 10 ⁻⁵ mol.l ⁻¹
Masse volumique (ρ) à 20°C	0,963 g.mol ⁻¹

Tableau I-5 : Caractéristiques physiques du C₁₂E₅.

1.3 Le phénanthrène

Le phénanthrène est une molécule aromatique dont la structure chimique est donnée en Figure I-6.

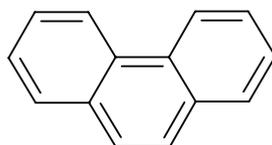


Figure I-6 : Structure chimique du phénanthrène.

Cette molécule a été choisie pour des expériences de transfert non-radiatif de fluorescence [24] et est par ailleurs fréquemment employée en tant que sonde fluorescente [25]. Sa masse molaire est de 178,23 g.mol⁻¹ et sa solubilité dans l'eau est très faible : de 0,994 à 1,29 mg.l⁻¹[26]. Le phénanthrène (Aldrich) a été utilisé tel quel.

1.4 Le pyrènetétrasulfonate

Le pyrènetétrasulfonate (PTS) est une molécule dérivée du pyrène, dont la structure chimique est présentée en Figure I-7.

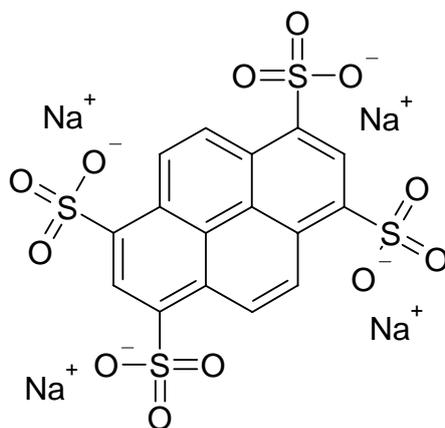


Figure I-7 : Structure chimique du PTS.

Le PTS est utilisé comme sonde fluorescente, et est souvent employé pour suivre des cinétiques de réactions en microémulsion [27] ou encore des processus de gélation [28]. Il est très soluble dans l'eau (plus de 25% en poids) et insensible au pH [29]. Sa masse molaire est de $610,43 \text{ g. mol}^{-1}$. Le PTS employé (Fluka) a été utilisé tel quel.

1.5 L'eau MilliQ

L'eau nécessaire à la fabrication de solutions de tensioactifs et au rinçage de la verrerie doit être extrêmement pure. En effet, la présence d'impuretés peut modifier les propriétés d'adsorption des tensioactifs sur les surfaces, mais également contaminer les substrats.

L'eau employée est de l'eau MilliQ. Il s'agit d'une eau ultrapure, obtenue en réalisant de multiples étapes de filtration sur de l'eau de ville. Deux unités de purification (Millipore) sont utilisées en série à cette fin.

L'eau passe tout d'abord sur une unité « SuperQ », une résine échangeuse d'ions reliée par un filtre de $10 \mu\text{m}$ à une unité de filtration comprenant une unité d'adsorption des matières

organiques sur charbon actif, une seconde résine échangeuse d'ions et un filtre à 0,2 µm. Après ce traitement, la résistivité mesurée à l'air est comprise entre 6 et 10 MΩ.cm et le pH entre 5,5 et 6,2.

Cette eau ainsi purifiée est ensuite introduite dans une seconde unité de filtration, l'unité « MilliQ », qui consiste en un processus de purification en trois étapes. Un passage dans une cartouche « Q-Gard », comportant une résine échangeuse d'ions ainsi que du charbon actif, a pour fonction de traiter l'eau d'alimentation pour optimiser les performances des supports de purification présents en aval afin d'assurer des résultats constants. Une source UV (à 185 et 254 nm) permet ensuite la photo-oxydation et la destruction des matières organiques et des bactéries. La cartouche « Quantum » ôte alors les traces d'ions résiduels et les matières organiques préalablement oxydées. Enfin, l'eau passe au travers d'un filtre absolu de qualité pharmaceutique, le Millipak, de porosité 0,22µm.

L'ensemble du processus permet d'obtenir une eau doublement filtrée, dont la résistivité mesurée en ligne à la fin des étapes de purification est de 18,2 MΩ.cm. La teneur finale en matière organique, également mesurée en ligne, est très faible, de l'ordre de 5 à 10 ppb (partie par billion). Le pH est de $5,9 \pm 0,2$, soit légèrement acide, car la dissolution du CO₂ de l'air forme les espèces HCO_3^- et CO_3^{2-} suivant les équilibres :



Afin d'éviter la présence de microbulles d'air lors des expériences, l'eau est dégazée juste avant utilisation. La tendance de ces microbulles à s'adsorber sur les surfaces est rédhibitoire pour des expériences en SFA et pour l'étude de l'adsorption d'espèces sur une surface. Le dégazage est réalisé au moyen d'une trompe à eau munie d'une valve anti-retour, permettant d'atteindre un vide compris entre 8 et 18 torrs. Le récipient en verre dans lequel est placée l'eau est muni d'un filtre de porosité 0,2 µm. La durée de pompage est typiquement de l'ordre de 1h30 à 2h.

2 Techniques expérimentales

2.1 Microscopie à force atomique

2.1.1 Principe

La microscopie à force atomique est une microscopie à sonde locale, inventée par Binnig, Quate et Gerber en 1986 [30], qui permet d'imager la structure, à l'échelle moléculaire, des surfaces. Elle est basée sur la mesure des forces d'interactions, attractives ou répulsives (van der Waals, électrostatique, magnétique) existant entre une pointe et la surface à analyser. La pointe est fixée à l'extrémité d'un levier flexible très sensible, et doit être la plus fine possible afin que l'interaction soit locale. Elle se déplace au voisinage ou au contact de la surface de l'échantillon. L'ensemble levier - pointe est appelé « cantilever ». Le levier permet d'amplifier les mouvements de la pointe. Une photodiode sensible à la position mesure la déflexion d'un faisceau laser se réfléchissant sur la surface libre du levier, celui-ci agissant comme bras de levier optique [31] (Figure I-8). La photodiode possède quatre quadrants afin de détecter à la fois les déplacements latéraux et transversaux du microlevier.

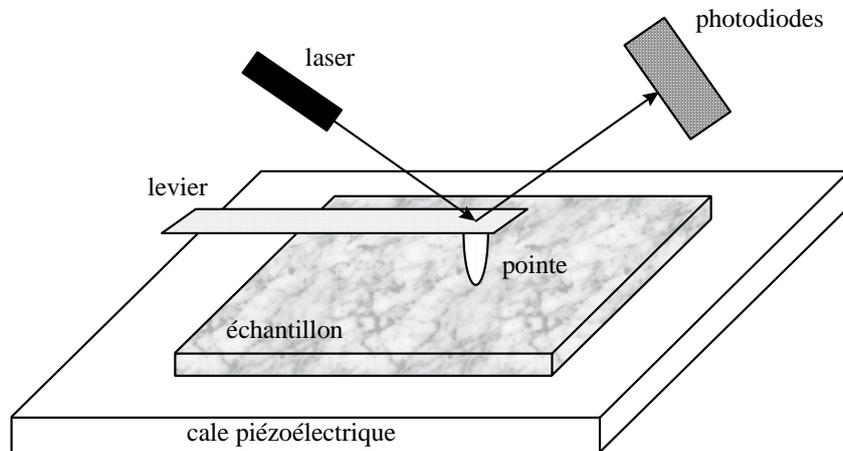


Figure I-8 : Représentation schématique du principe de fonctionnement d'un AFM.

Ainsi, en évaluant en tout point la déflexion du laser, il est possible de constituer une cartographie de haute résolution des forces qui s'exercent entre les atomes de la pointe et ceux

de la surface. La représentation en code de couleur de ces forces permet d'obtenir une image de la surface.

L'AFM peut opérer selon deux modes spécifiques : le mode « contact » et le mode « vibrant » (encore appelé mode « contact intermittent »).

En *mode contact*, les interactions influençant la déflexion du levier sont essentiellement l'attraction de van der Waals et la répulsion due au contact de la pointe avec la surface. Néanmoins, des effets plus complexes de friction et d'adhésion influencent le comportement du ressort et sont à l'origine d'une dégradation plus ou moins lente de la pointe et de la surface.

En *mode vibrant (tapping mode)*, le levier vibre à une fréquence proche de sa fréquence de résonance, à une distance de la surface de l'ordre de 10 nm. Lors du balayage, on mesure les variations de l'amplitude et de la phase dues aux forces. L'amplitude de vibration du levier est alors fixée. Ce mode ne permet plus d'atteindre la résolution atomique. Cependant, le contact intermittent entre la pointe et la surface limite le risque de dégradation ou de destruction des objets étudiés.

2.1.2 Appareillage

Les expériences de microscopie à force atomique ont été réalisées en mode tapping, à l'air et en solutions aqueuses sur un AFM MultiMode équipé d'un contrôleur Nanoscope IIIa (Digital Instruments). L'échantillon est collé sur une pastille magnétique, puis posé sur la cale piézo-électrique. Le mouvement horizontal de la cale permet à la pointe de balayer l'échantillon.

Afin de réaliser une image, il est nécessaire d'approcher l'échantillon de la pointe. La distance entre la cale piézoélectrique d'une part et l'ensemble pointe-système optique d'autre part est d'abord diminuée à l'aide des vis manuelles, puis l'approche finale se fait au moyen d'une vis motorisée commandée à distance par un ordinateur.

Des pointes de tapping en silicium, de rayon de courbure inférieur à 10 nm ont été utilisées. La fréquence de résonance est de 300 kHz environ pour les pointes spécifiques aux analyses dans l'air, et de 75 kHz (à l'air) pour les pointes utilisées dans des études en solutions.

Les films de PEMA étudiés sont déposés sur une pastille de mica fraîchement clivée de diamètre environ 15mm et d'épaisseur 0,5mm collées à l'aide de résine Epikote 1004

(SHELL) sur des lamelles couvre-objets en verre de même diamètre. Les études en solutions sont réalisées grâce à la cellule liquide fournie par le fabricant. Avant et après chaque utilisation, la cellule est nettoyée à l'eau bouillante, frottée avec une brosse à dent souple pour ôter d'éventuels dépôts, rincée à l'éthanol et séchée sous jet d'azote pur.

2.1.3 Analyse des images

Les images obtenues par AFM sont traitées afin d'estimer les grandeurs géométriques moyennes et de déterminer la position des centres de gravité des objets adsorbés pour ensuite calculer la fonction de distribution radiale qui indique une corrélation de position éventuelle entre ces structures.

- *Traitement des images*

Le traitement des images a été réalisé à l'aide du logiciel Visilog (Noesis) et a pour but d'extraire des informations qualitatives et quantitatives d'une image ou d'un ensemble d'images. Dans les études réalisées dans le cadre de cette thèse, il s'agit de détecter des maxima locaux de l'image, correspondant aux structures adsorbées, puis de déterminer les centres de gravité des objets.

Les analyses ont été réalisées sur les images de phase car il s'est avéré que pour notre système celles-ci sont mieux résolues et plus nettes que les images de topographie. Les étapes successives de l'analyse des images sont présentées en Figure I-9. L'ensemble des opérations est décrit de manière détaillée en annexe. L'image initiale, en couleurs, est coupée afin de ne conserver que la partie de 512x512 pixels correspondant à l'image AFM (c'est-à-dire sans les échelles, les paramètres expérimentaux...). Elle est alors convertie en niveaux de gris (2^8 soit 256 niveaux de gris) et filtrée par la médiane. Un seuillage est ensuite réalisé pour obtenir les objets. L'image résultante est une image binaire. L'analyse numérique de l'image est enfin menée, pour déterminer les grandeurs géométriques moyennes de l'ensemble des particules (nombre, aire moyenne, diamètre des particules...) et une image des barycentres des objets est également obtenue afin de déterminer la fonction de corrélation de paire de ces objets adsorbés.

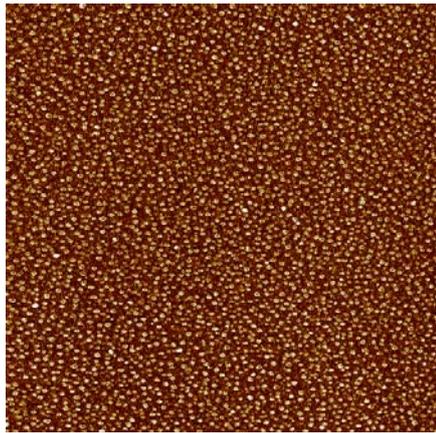


Image initiale

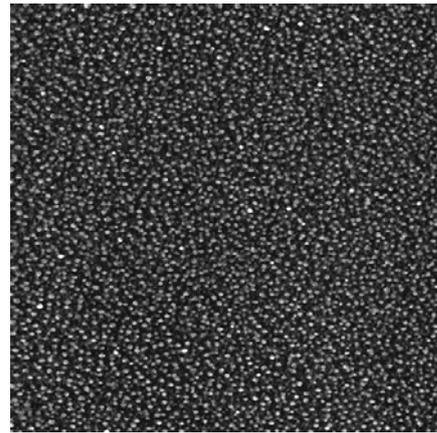


Image convertie en
niveaux de gris et filtrée

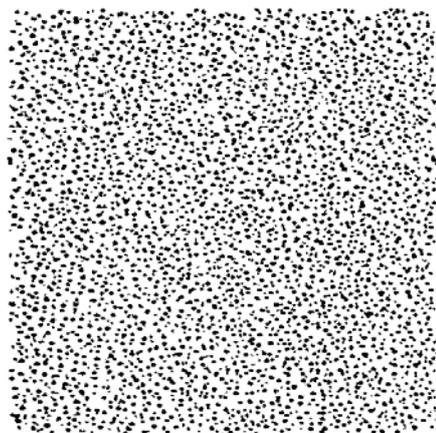


Image seuillée

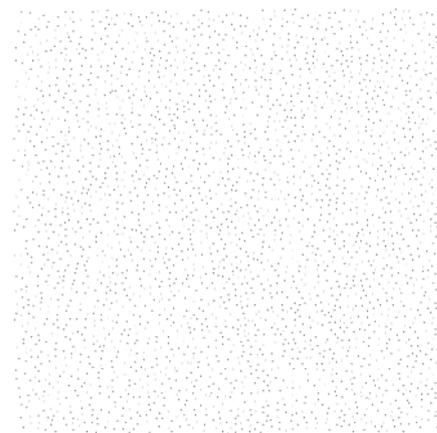


Image des barycentres

Figure I-9 : Etapes successives de l'analyse d'images AFM.

- *Fonction de distribution radiale*

La fonction de distribution radiale $g(r)$ qui traduit les corrélations spatiales entre les particules, permet de caractériser la manière dont les particules occupent l'espace, de renseigner sur le mécanisme de dépôt de particules sur une surface...

D'un point de vue théorique, elle est calculée en établissant l'histogramme du nombre de particules qui se situent dans une couronne sphérique à la distance r d'une particule donnée. La moyenne est ensuite calculée sur toutes les particules et la normalisation par le nombre de particules à la distance r si le milieu est complètement aléatoire, soit $\rho 4\pi r^2 dr$, où ρ est la densité de particules, est réalisée. Ainsi,

$$g(r) = \frac{1}{\rho 4\pi r^2} \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N N_i(r) \right) \quad (\text{I-2})$$

où $N_i(r)$ est le nombre de particules à la distance r de la particule i et N le nombre total de particules.

La détermination de $g(r)$ à partir des images traitées selon le protocole décrit en amont est réalisée par le logiciel Image J dans lequel un plugin adéquat créé par François Schloesser a été ajouté. Le schéma de principe est présenté en Figure I-10.

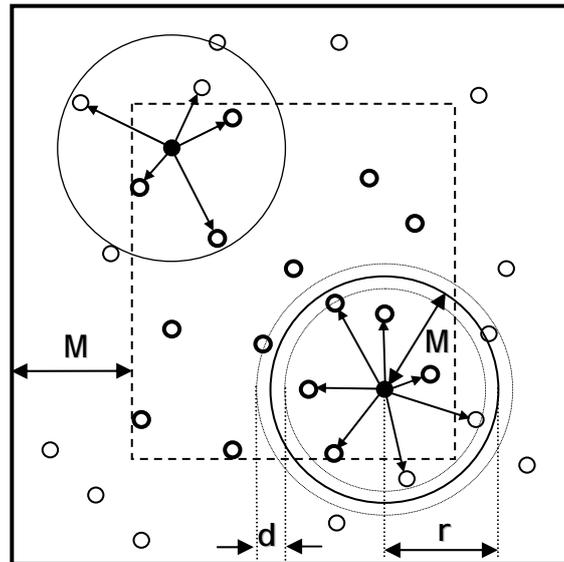


Figure I-10 : Principe de la détermination de la fonction de distribution radiale $g(r)$ à partir des images AFM ayant subi le traitement d'image décrit au paragraphe précédent.

L'histogramme des distances entre les particules est construit après avoir découpé une marge de largeur M au-delà de laquelle les particules ne sont plus considérées. Il y a i classes de l'histogramme de largeur dr . On a alors :

$$g(r) = \frac{N_i}{\rho A_i N_{réf}} \quad (\text{I-3})$$

où N_i est le nombre de distances dans la classe i , c'est-à-dire le nombre de particules adsorbées à une distance r du centre d'une autre particule adsorbée telle que $i.dr < r < (i+1).dr$, ρ la densité de particules adsorbées, $N_{réf}$ le nombre de particules de références et A_i l'aire de l'anneau entre les disques de rayon $i.dr$ et de rayon $(i+1).dr$.

2.2 Mesures de forces de surfaces

2.2.1 Buts des dispositifs de mesures de forces entre deux surfaces solides

Les dispositifs de mesures des forces entre deux surfaces solides permettent d'obtenir essentiellement deux informations : la force d'interaction et la distance entre les deux corps. Des forces attractives et/ou répulsives peuvent être mesurées à partir de la déflexion d'un levier ou d'un ressort par des techniques électroniques, optiques ou interférométriques. La détermination expérimentale additionnelle du rayon de courbure local de la surface, R , est généralement nécessaire, car F varie très souvent avec R . Le paramètre caractéristique n'est donc pas la force F , mais l'énergie libre d'interaction E qui peut être déduite de la force normalisée F/R . La mesure directe de la force entre deux surfaces macroscopiques solides en fonction de leur séparation permet d'obtenir le profil d'interaction complet.

Ces techniques permettent de mesurer des forces, généralement faibles, qui apparaissent lorsque les deux corps sont très proches. Ces forces peuvent varier considérablement lorsque la distance de séparation change, et c'est cette variation qui est à déterminer. Il est par conséquent indispensable de déterminer la séparation exactement et d'avoir un équilibre extrêmement stable, requérant des conditions de sensibilité, stabilité et rapidité de réponse qui ne sont pas aisées à concilier.

2.2.2 Historique de la machine de force

Les premières expériences de mesures de forces avaient pour but de mesurer de manière directe les forces attractives de van der Waals et ainsi de vérifier la validité de la théorie correspondante. En 1954, Derjaguin et Abrikosova mesurent pour la première fois les forces attractives de van der Waals entre deux surfaces macroscopiques de verre dans le vide [32]. La géométrie des surfaces est celle d'une sphère contre un plan, la distance de séparation est mesurée par interférométrie et la force par un système de microbalance. Néanmoins, les distances inférieures à 100 nm n'ont pas pu être investiguées, la rugosité du verre ne leur permettant pas de rapprocher davantage les surfaces. La mise en évidence du régime non retardé des forces de van der Waals nécessite des surfaces de rugosité moindre, voire quasi-nulle.

En 1969, Tabor et Winterton créent un dispositif expérimental permettant de mesurer quantitativement les forces de van der Waals dans les régimes retardé et non retardé en fonction de la séparation entre les deux surfaces étudiées [33]. Des feuillets de mica, un minéral plan à l'échelle atomique grâce au clivage, ont été montés sur des cylindres en vis-à-vis dont les axes sont croisés à 90°, permettant la mesure des forces à des séparations inférieures au nanomètre. Les mesures ont été réalisées dans l'air et dans le vide et ont notamment légitimé la théorie de Lifschitz.

La machine de force, également appelée SFA (de l'acronyme anglais surface force apparatus), a connu dès lors de multiples évolutions [34][35]. En 1978, Israelachvili a étendu les possibilités de cette technique à des environnements aqueux [36][37]. Il a également posé les bases technologiques des appareils actuels.

2.2.3 Schéma de principe du SFA

Le SFA mesure la force en fonction de la séparation entre deux surfaces macroscopiques, dans l'air ou immergées dans des solutions ou des liquides. La séparation entre les surfaces est déterminée par interférométrie optique et la force est lue à partir de la déflexion d'un double micro-levier (cantilever) sur lequel est montée l'une des surfaces et qui peut être déplacé jusqu'à une séparation donnée. L'approche fine des surfaces est réalisée par un dispositif piézoélectrique. Le schéma de principe du SFA est illustré en Figure I-11.

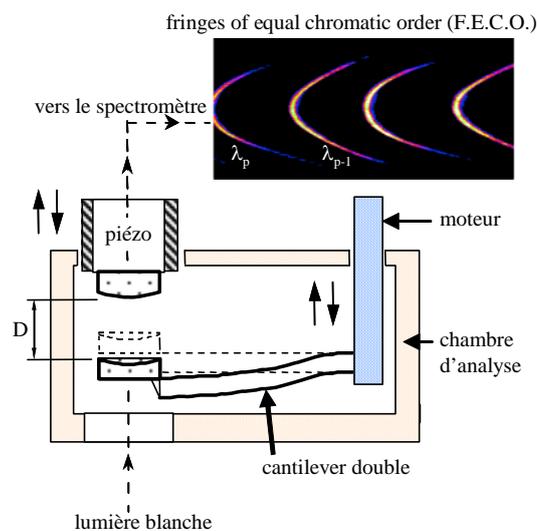


Figure I-11 : Schéma de principe de la machine de force.

2.2.4 Surfaces utilisées

La préparation de paires de surfaces utilisables pour des expériences de SFA n'est pas triviale, plusieurs conditions devant être remplies. Les surfaces doivent être fines (1–3 μm), lisses à l'échelle moléculaire, optiquement transparentes, et dénuées de toute contamination (débris, poussières...).

Le substrat le plus fréquemment employé et qui répond plutôt bien à ces exigences est le mica muscovite, un matériau argileux naturel de formule chimique $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ appartenant à la classe des phyllosilicates. Il se forme dans des zones de très forte compression géologique (des plissements montagneux par exemple), et cristallise dans un système monoclinique à bases centrées, comme indiqué sur la Figure I-12.

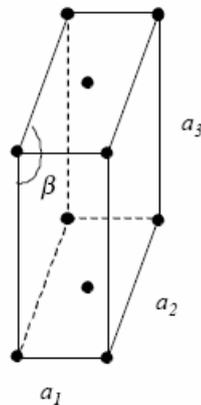


Figure I-12 : Réseau monoclinique à bases centrées (d'après réf. [38]).

Les paramètres de mailles sont :

$$a_1 = 5,189 \pm 0,010 \text{ \AA}$$

$$a_2 = 8,995 \pm 0,020 \text{ \AA}$$

$$a_3 = 20,097 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

$$\beta = 95^\circ 11' \pm 5'$$

Le mica employé est un mica muscovite brun provenant d'Inde.

Le mica muscovite est constitué d'un assemblage régulier de deux types de feuillets, l'un à structure tétraédrique (coordination 4), l'autre à structure octaédrique (coordination 8), reliés entre eux par l'intermédiaire d'un ion potassium (Figure I-13).

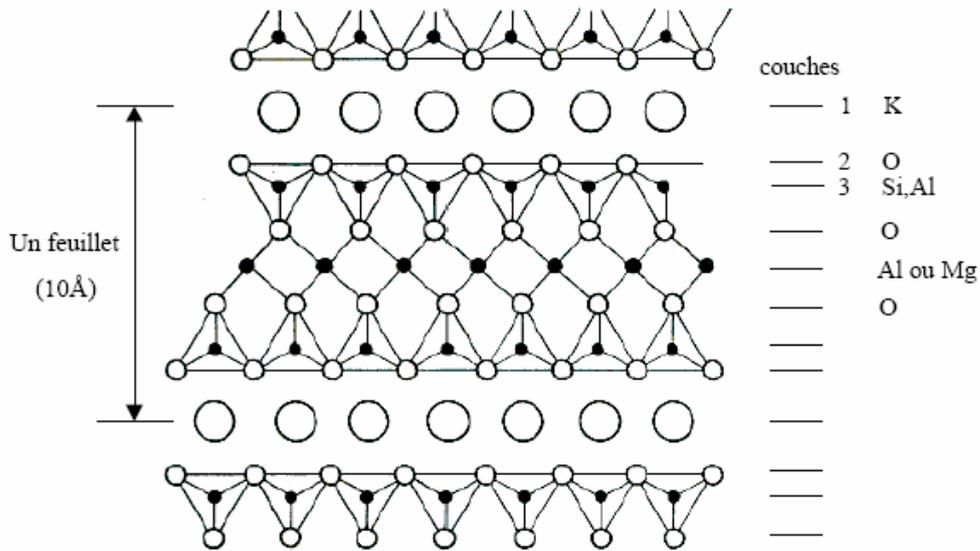


Figure I-13 : Structure d'un feuillet de la muscovite (d'après réf [38]).

L'agencement tétraédrique possède des ions Si^{4+} situés au centre de la maille et des atomes d'oxygène aux sommets, tandis que l'agencement octaédrique est composé d'ions Al^{3+} au centre et d'atomes d'oxygène et de groupes hydroxyles au sommets. Les atomes à l'intérieur de chaque feuillet sont liés par des liaisons covalentes $\text{Si} - \text{O}$ et $\text{Al} - \text{O}$ [39]. L'unité de base du mica est ainsi constituée de la superposition successive de couches tétraédrique/ octaédrique/ tétraédrique, et les unités de base sont empilées de sorte que les couches tétraédriques se font face (Figure I-14).

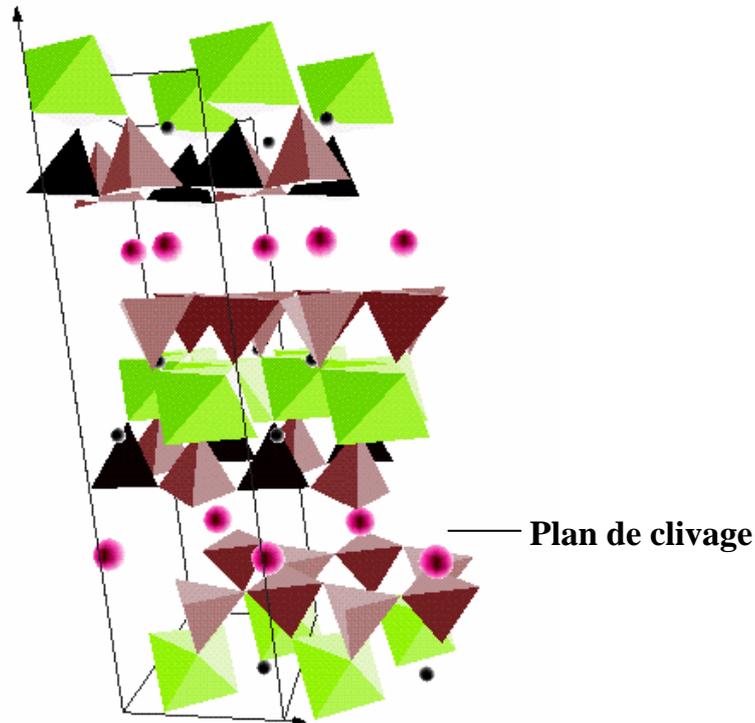


Figure I-14 : Structure du mica muscovite (d'après réf [38]). Les sphères roses correspondent aux atomes de potassium.

Lors de la genèse du mica muscovite, en fonction des conditions du milieu, il y a substitution isomorphe d'environ un quart des ions Si^{4+} par des ions Al^{3+} [40]. De ce fait, la charge globale des feuillets tétraédriques n'est pas nulle, mais négative – une charge tous les 48\AA^2 correspondant à $33,6\mu\text{C}/\text{cm}^2$ [41][42] - et se répartit sur les oxygènes situés aux sommets externes tétraédriques (oxygènes apicaux). Des ions K^+ permettent d'assurer la cohésion des unités de base et de compenser le déficit de charge (Figure I-14 ci-dessus). La liaison K - O est faible car il s'agit d'interactions faibles électrostatiques et d'interactions de van der Waals. Les forces de cohésion intracouches sont donc plus fortes que les forces de cohésion intercouches, ce qui permet de briser ces liaisons facilement et de séparer les feuillets mécaniquement. Après clivage, les ions potassiums sont répartis à égalité entre les deux surfaces. Ainsi, il est possible d'obtenir des grandes zones (environ 10 cm^2) d'épaisseur constante et de rugosité atomique (0,1 nm).

La maille cristalline étant anisotrope, le mica est biréfringent. Dans le cas du mica muscovite, les indices de réfractions sont donnés par les relations empiriques suivantes [36] :

$$\begin{aligned}\mu_{\beta} &= 1,5794 + \frac{4,76 \cdot 10^5}{\lambda^2} \\ \mu_{\gamma} &= 1,5846 + \frac{4,76 \cdot 10^5}{\lambda^2}\end{aligned}\tag{I-4}$$

où λ , la longueur d'onde considérée, est en Angströms.

Le mica est également résistant à l'égard de tous les agents chimiques, à l'exception de l'acide fluorhydrique [43] et des pH extrêmes (<2 et >12, qui favorisent le relargage d'ions trivalents Al^{3+}). Il permet ainsi la réalisation d'expériences dans un grand nombre d'environnements chimiques.

2.2.5 Les étapes d'une expérience en SFA

Une expérience de SFA se réalise en trois temps : la préparation des surfaces, le montage des surfaces dans l'appareil, et les mesures d'interaction.

En vue de s'affranchir de problèmes liés à la présence de particules ou de débris sur les surfaces, qui rendraient l'expérience impossible, les deux premières étapes sont réalisées sous une hotte à flux laminaire horizontal (ADS Laminaire) située dans une salle blanche. L'air de la salle blanche est filtré avant son entrée dans le circuit de ventilation afin de limiter au maximum la densité de particules dans la pièce, cette densité étant contrôlée annuellement pour s'assurer du bon fonctionnement du système. En outre, la hotte à flux laminaire horizontal permet de rejeter vers l'extérieur de celle-ci les particules qui tenteraient de s'y introduire. Son débit est contrôlé (environ $0,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) et ses filtres vérifiés annuellement et éventuellement remplacés. L'endommagement du filtre même sur une très petite zone (de l'ordre du cm) provoque une augmentation de la densité de particules sous la hotte empêchant toute expérience. Le mica étant une surface de haute-énergie, il adsorbe très facilement l'eau, les contaminants organiques ou autre gaz de l'atmosphère. Il est donc crucial de travailler dans des conditions de propreté extrêmes.

La première étape concerne la préparation du mica. Le SFA utilisant le principe de l'interférométrie, il est nécessaire d'élaborer la cavité optique qui consiste en deux surfaces de mica argentées, avec les faces de mica en vis-à-vis et un faisceau incident de lumière blanche passant par l'une des faces argentées. Le mica doit tout d'abord être clivé pour obtenir des surfaces de rugosité et d'épaisseur ($1-3 \mu\text{m}$) faibles. Le clivage est initié en introduisant la pointe d'une fine aiguille dans un coin d'une plaque épaisse de mica et en détachant une fine

feuille³. Les aires d'épaisseurs constantes sont identifiées par la clarté et l'uniformité des couleurs de Newton observées en lumière réfléchiée. Les marches (c'est-à-dire les variations d'épaisseur) sont repérées par des changements brutaux de couleurs. Des pièces de 1cm x 1cm environ sont alors découpées à l'aide d'un fil de platine de diamètre 0,1mm chauffé à blanc de sorte que sa température soit supérieure à la température de fusion du mica ($T_f = 1320^\circ\text{C}$ [44]). Lorsque la feuille est découpée, elle est aussitôt retournée et placée contre un feuillet de mica de grande taille et de plus grosse épaisseur (typiquement 15cm x 15cm pour 0,5mm d'épaisseur) fraîchement clivé. La feuille adhère immédiatement, sauf au niveau des bords où la fonte du mica lors de la découpe a créé une surépaisseur, permettant avantageusement un détachement ultérieur des feuilles plus aisé. La face de la feuille en contact avec le grand feuillet est alors protégée de toute contamination. L'ensemble « feuillet + petites feuilles » est ensuite argenté. L'opération est réalisée par déposition sous vide (10^{-6} à 10^{-8} torr) d'une couche d'argent très pur (Good Fellow 99,999%) d'épaisseur 50 nm, ce qui correspond à une réflectivité de l'ordre de 97% dans la région verte du spectre visible [35]. L'évaporation terminée, le feuillet est conservé dans un dessiccateur jusqu'au moment de l'expérience.

Une expérience débute par le collage des surfaces de mica argentées sur des supports hémicylindriques de verre poli⁴. Ces supports ont un rayon de courbure de 2 cm et une section de 1cm². La colle utilisée doit posséder trois propriétés indispensables : l'inertie chimique, la transparence optique, et le maintien d'un volume constant quand elle durcit afin d'éviter toute tension dans le mica collé. La résine Epikote 1004 de Shell Chemical Co. correspond bien à ces attentes⁵. Le collage est réalisé à chaud, la colle devenant liquide vers 80 – 100°C⁶. Des feuilles de mica de même épaisseur sont alors détachés du grand feuillet et déposés sur les supports encollés, la face argentée étant orientée vers le support (Figure I-15).

³ La manipulation des micas lors du clivage et ultérieurement est réalisée à l'aide de pinces en inox nettoyées préalablement à l'éthanol afin de les dégraisser. De plus, seuls les bords sont manipulés afin de ne pas endommager la partie centrale, qui sera étudiée.

⁴ Les supports sont préalablement nettoyés à l'éthanol et séchés sous jet d'azote pur.

⁵ Cependant, cette colle se déforme plastiquement lorsque l'on atteint des valeurs de force normalisée par le rayon de courbure supérieures à 20mN/m. Il n'est donc pas possible de réaliser des expériences au-delà de ce seuil. Elle est également dissoute par certains solvants.

⁶ Les supports sont déposés sur une plaque chauffante préalablement nettoyée à l'éthanol. Un morceau d'Epikote d'environ 1 mg est déposé sur chaque support. Lorsque la colle est devenue liquide, elle est distribuée et étalée sur les hémicylindres à l'aide d'une pince propre, en prenant soin de faire disparaître les bulles d'air éventuelles.

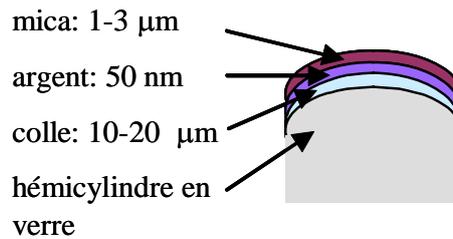


Figure I-15 : Disposition des micas argentés sur les hémicylindres en verre.

Après refroidissement, les surfaces sont montées dans leurs supports respectifs. La chambre d'analyse du SFA est alors fermée hermétiquement. Une vue d'ensemble du SFA est présentée sur la Figure I-16.

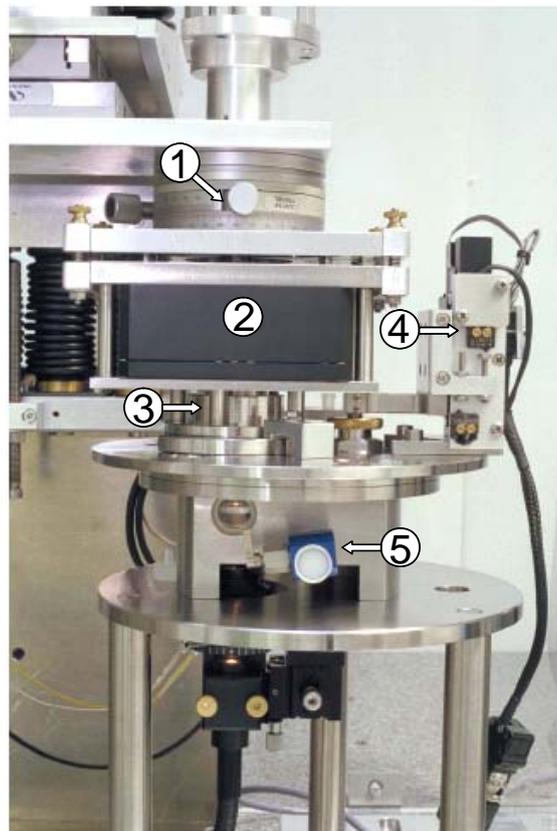


Figure I-16: Vue d'ensemble du SFA. (1) rotation de la surface supérieure, (2) cristal piézoélectrique pour la translation fine de la surface supérieure, (3) support de la surface supérieure, (4) moteur pour la translation grossière de la surface inférieure, (5) embout d'injection des solutions immergeant les surfaces.

La surface supérieure est solidaire de l'actuateur piézoélectrique (Physik Instrument). Le support de la surface inférieure est situé à l'extrémité d'un ressort bilame en inox (cantilever)

de constante de raideur K calibrée⁷ (25 - 50 N/m). Toutes les parties internes de la chambre d'analyse, d'un volume de 45 cm³, sont réalisées en inox, inerte chimiquement, afin de ne pas contaminer les surfaces ou les solutions/ liquides.

Les surfaces peuvent être translatées grâce à deux dispositifs. Une approche grossière des surfaces est réalisée à l'aide d'un vérin électrique relié à un ordinateur qui déplace la surface inférieure (précision 0,1µm). L'approche fine est réalisée grâce au cristal piézoélectrique qui translate la surface supérieure. Sa course est de 100µm et sa précision de 0,5nm.

Lorsque les surfaces sont à grande distance l'une de l'autre, il n'y a pas de force et l'on se retrouve dans une situation d'équilibre. La distance parcourue par les surfaces correspond donc au pas effectué par le cristal piézoélectrique. Lorsque les surfaces sont suffisamment rapprochées, les forces d'interactions apparaissent, et le cantilever subit une déflexion par rapport à sa position d'équilibre. Le pas du cristal piézoélectrique ne correspond plus à la distance parcourue par les surfaces. La valeur de la déflexion du cantilever, Δz , est déduite par mesure interférométrique de la séparation absolue et la force est déterminée à partir de la loi de Hooke :

$$F = K \Delta z \quad (I-5)$$

2.2.6 Les principes physiques de la machine de force

- *La géométrie des cylindres croisés*

Les surfaces sont montées dans la chambre d'analyse selon une géométrie dite de « cylindres croisés », c'est-à-dire en plaçant les axes des cylindres à angle droit. Ce dispositif a plusieurs avantages. Il permet d'aligner de manière précise les deux plans d'interaction et d'éviter les effets de bords. Lorsqu'une région de contact est endommagée ou contaminée (par exemple à cause des propriétés adhésives des surfaces ou de la présence d'un débris quelconque), la simple translation (en X et/ou Y) de l'une des surfaces parallèlement ou perpendiculairement à l'axe de l'autre surface permet d'accéder à une nouvelle aire de

⁷ La valeur exacte de la constante de raideur du cantilever est déterminée à la fin de chaque expérience avec une précision de l'ordre de 1% en plaçant un faible poids (inférieur à 2g) de masse connue précisément et en mesurant la déflexion du ressort par rapport à sa position d'équilibre par contact électrique. La loi de Hooke permet alors d'extraire K directement, puisque $F=mg$ et Δz sont connus.

contact. Il est ainsi possible de réaliser des changements successifs et répétés de points de contact durant une expérience, ce qui permet de réaliser une statistique des données mesurées et de tester la reproductibilité des résultats obtenus. En outre, cette géométrie permet d'appliquer l'approximation de Derjaguin et de comparer expérience et théorie. En effet, selon ce dernier, la force entre deux cylindres croisés d'égal rayon R , où R est le rayon géométrique moyen, c'est-à-dire la courbure gaussienne inverse des surfaces ($R = \sqrt{R_1 R_2}$), correspond à la force entre une sphère de rayon R et un plan, ou entre deux sphères de rayons $2R$. Il relie également la force à une énergie d'interaction par unité de surface E entre deux surfaces planes et parallèles du même matériau [45][46] :

$$\frac{F}{R} = 2\pi E \quad (\text{I-6})$$

Par conséquent, ce n'est pas la force $F(D)$ mesurée avec le SFA entre deux cylindres croisés de rayon de courbure R qui est généralement tracée mais plutôt F/R , ce qui relie implicitement les valeurs obtenues à $E(D)$.

Il est à noter que cette relation n'est valide que dans certaines limites : le rayon de courbure R doit être très supérieur à la séparation D entre les surfaces ($R \gg D$), cette condition étant toujours remplie en SFA grâce au dispositif expérimental ($R \sim 2\text{cm}$ et $D \sim 0,1\text{ nm}$ à quelques μm). Le rayon de courbure doit aussi être indépendant de la distance, les surfaces ne devant pas se déformer lorsqu'elles se rapprochent. Ceci n'est pas toujours le cas car les surfaces peuvent être déformées si les forces en présence sont fortes. Enfin, pour chaque valeur de D il ne doit exister qu'une seule valeur de $F(D)$ et $F(D)$ doit être intégrable.

- *Mesure de la distance : interférométrie et cavité optique*

La séparation entre les surfaces est mesurée par interférométrie à ondes multiples [47]. Cette méthode permet de mesurer la distance de manière absolue. Les faces argentées des feuilles de mica forment une cavité optique (qui équivaut à un interféromètre de Fabry-Pérot) dont une représentation schématique est donnée en Figure I-17 :

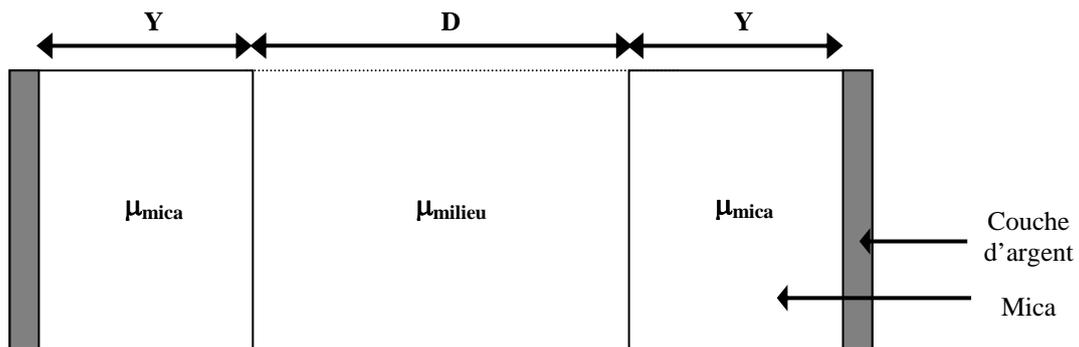


Figure I-17 : Interféromètre à trois couches constitué de deux surfaces de mica argentées de même épaisseur Y et d'indice de réfraction μ_{mica} , et d'un milieu d'indice de réfraction μ_{milieu} .

Les différents éléments optiques du SFA employé sont présentés en Figure I-18.

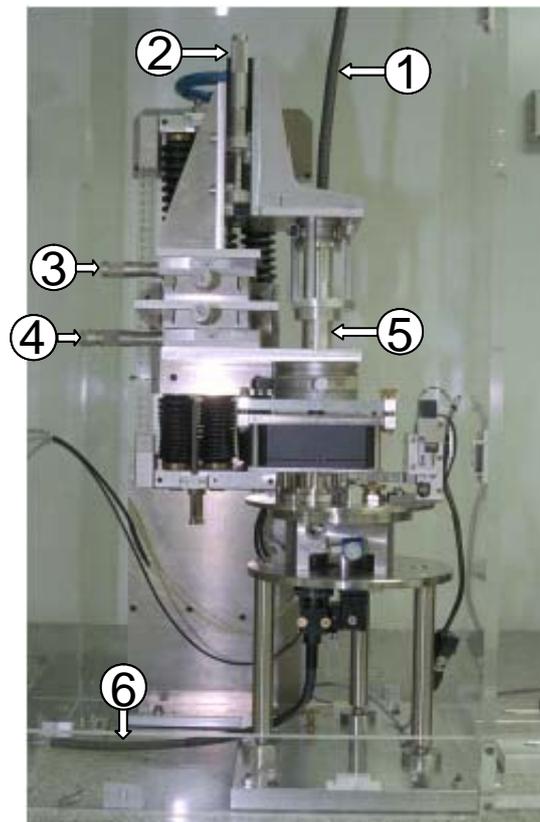


Figure I-18 : Eléments optiques de la machine de force. (1) fibre optique imageuse, (2) translation z de l'objectif, (3) translations x, y de l'objectif, (4) translations x, y de la surface supérieure, (5) support de l'objectif apochromatique (16x), (6) fibre optique pour la lumière blanche incidente.

Un faisceau incident de lumière blanche est produit par une lampe halogène de 150 W. Le faisceau incident est acheminé par une fibre optique à cœur liquide d'une longueur de 1m

qui en absorbe la composante infra-rouge et prévient l'échauffement de la solution ou du liquide situé dans la chambre d'analyse. Lorsque le faisceau arrive au niveau des surfaces, il subit de multiples réflexions entre les deux films d'argent. Les interférences constructives, obtenues pour les longueurs d'onde résonnantes, traversent la cavité optique et forment pour une position donnée sur la sphère un spectre de maximums d'intensités. La figure d'interférence obtenue est grossie à l'aide d'un objectif apochromatique (16 x), puis est acheminée par une fibre optique imageuse composée de 120 000 fibres corrélées en entrée et en sortie. Cette fibre possède une ouverture optique qui est adaptée à l'ouverture du spectromètre imageur (Jobin- Yvon) de focale 460 nm par deux doublets (x 2). L'ensemble de ce dispositif permet d'éviter les aberrations géométriques et chromatiques du signal recueilli. Le signal est dispersé sur un réseau échelle (600 ou 1200 traits/mm) qui sépare les franges en fonction de leur longueur d'onde, puis analysé par une caméra CCD 2048 x 512 pixels, chaque pixel faisant 13,5 μ m. Le CCD est refroidi à l'azote liquide puis par deux étages Peltier afin de limiter le bruit quantique et limiter la charge parasite du CCD. Ce signal est converti en signal digital pour être traité. L'ensemble spectromètre-caméra CCD est piloté par ordinateur via un bus IEEE, ce qui permet de visualiser et d'analyser les images des franges d'interférence. Pour chaque ordre de résonance, il existe un ensemble de longueurs d'onde. Représenté dans un spectromètre imageur, cet ensemble forme une frange parabolique appelée frange d'égal ordre chromatique (FECO). Leur analyse permet de mesurer l'épaisseur optique du film et de déterminer simultanément l'épaisseur et l'indice de réfraction de chaque couche de l'interféromètre⁸.

La détermination de la séparation des surfaces et des indices de réfraction a été abondamment décrite dans la littérature de la machine de force. Les premiers calculs ont été réalisés dans le cas d'un interféromètre symétrique à trois couches [35] tel que celui présenté sur la Figure I-17, puis ont été étendus à des cas plus généraux ([49] par exemple).

L'interféromètre à trois couches symétriques est considéré dans un premier temps. La mesure de la séparation nécessite au préalable une mesure de référence pour la séparation nulle, c'est-à-dire lorsque les micas sont en contact. Pour cette mesure de références, les longueurs d'onde au contact sont relevées et notées λ_n^0 où n est un nombre entier positif, et

⁸ L'interférométrie à ondes multiples ne nécessite que la présence de deux films fins hautement réflecteurs séparés par un ou plusieurs matériaux diélectriques, dont l'épaisseur totale est supérieure à la longueur d'onde de la lumière visible [48].

l'exposant 0 précise qu'il s'agit de franges au contact. La Figure I-19 présente les franges obtenues lorsque les deux surfaces sont au contact.

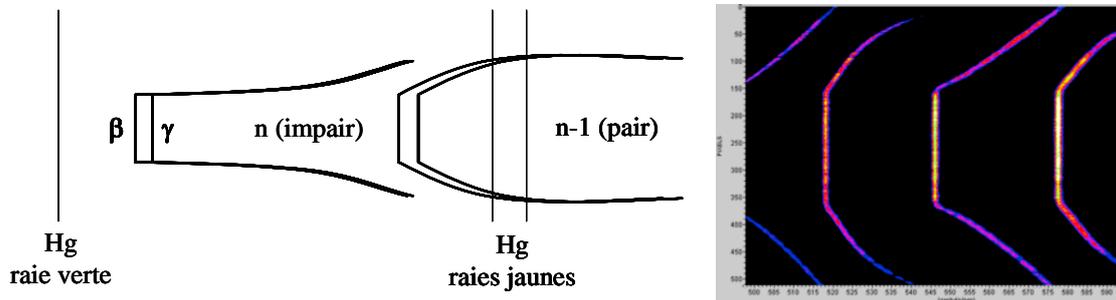


Figure I-19 : La représentation schématique de gauche représente deux franges dédoublées (β et γ) au contact des surfaces. Les raies de référence du mercure sont indiquées. Le sens de courbure des franges est différent selon la parité de la frange considérée. La partie centrale aplatie est due à l'adhésion entre les surfaces de mica qui les déforme localement. L'image de droite est une image expérimentale de franges au contact réalisée à l'aide d'un polariseur, afin d'éliminer l'une des composantes, la γ dans ce cas. Les couleurs des franges sont ici de fausses couleurs qui n'illustrent que des variations d'intensité.

Les franges présentées sur la figure ci-dessus sont dédoublées du fait de la biréfringence du mica (voir 2.2.4). Le décalage en longueur d'onde entre les deux doublets dépend de l'orientation cristallographique relative des micas. Lors d'une expérience, un polariseur est placé à la sortie de la fibre optique acheminant le faisceau incident afin de faire disparaître l'une des composantes⁹.

Pour les mesures de séparation, ce n'est pas l'image complète des franges qui est utilisée mais le profil correspondant au sommet de la frange. Le profil des franges est obtenu en choisissant sur une image des franges l'axe de symétrie c'est-à-dire la ligne en ordonnées dont les points ont la plus faible longueur d'onde, comme indiqué sur la Figure I-20 :

⁹ Nous avons choisi de travailler uniquement avec les franges β , et par conséquent de faire disparaître grâce au polariseur les franges γ .

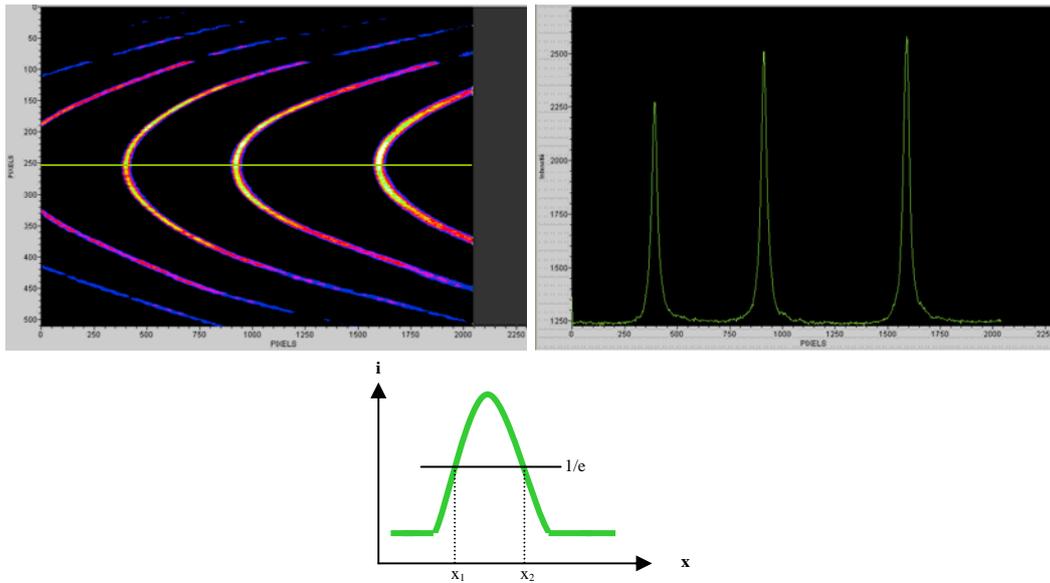


Figure I-20 : Origine, obtention et représentations expérimentale et schématique d'un profil de franges. La ligne verte sur l'image des franges correspond à la ligne choisie pour obtenir le profil des franges.

L'obtention de la longueur d'onde centrale à laquelle se trouve la frange est réalisée par la méthode dite « du barycentre ». Un seuil est tout d'abord fixé arbitrairement à une hauteur égale à $1/e$ (modèle gaussien). Seules les valeurs de la fonction au dessus de ce seuil seront intégrées. La formule suivante est alors appliquée :

$$x_{central} = \frac{\sum ix}{\sum i} \quad (I-7)$$

La droite $y=x_{central}$ divise l'aire du sommet en deux parties égales. La dernière étape concerne la conversion de la valeur obtenue en pixel en longueur d'onde. Ceci est obtenu par calibration du spectromètre à l'aide de plusieurs raies spectrales. La position du réseau échelle est contrôlée avant le début de chaque expérience par calibration de son centre avec la raie verte 546,075 nm du mercure.

Pour des surfaces séparées à une distance D , les franges d'interférences se décalent vers des longueurs d'ondes plus élevées, notées λ_n^D . La relation suivante [35] permet de mesurer la séparation D entre les surfaces lorsque les longueurs d'ondes des franges au contact sont connues¹⁰ :

¹⁰ En d'autres termes, la séparation mesurée sera une valeur absolue relative à la séparation « zéro » déterminée auparavant.

$$\tan \frac{2\pi\mu_{\text{milieu}} D}{\lambda_n^D} = \frac{2\mu \sin \frac{1 - \lambda_n^0 / \lambda_n^D}{1 - \lambda_n^0 / \lambda_{n-1}^0} \pi}{(1 + \mu^2) \cos \frac{1 - \lambda_n^0 / \lambda_n^D}{1 - \lambda_n^0 / \lambda_{n-1}^0} \pi \pm (\mu^2 - 1)} \quad (\text{I-8})$$

où $\mu = \mu_{\text{mica}} / \mu_{\text{milieu}}$, μ_{mica} étant l'indice de réfraction du mica et μ_{milieu} celui du milieu situé entre les deux feuilles de mica (cf. Figure I-17). Le caractère \pm au dénominateur s'applique aux franges impaires et paires respectivement. La détermination de l'ordre n d'une frange est réalisée à l'aide de la relation suivante :

$$\frac{1}{n} = 1,021 \frac{\lambda_{n-1}^0 - \lambda_n^0}{\lambda_{n-1}^0} \quad (\text{I-9})$$

Le facteur 1,021 permet de tenir compte de la dispersion du mica [35]. Ainsi, la connaissance des positions en longueurs d'ondes de deux franges consécutives est suffisante pour déterminer l'ordre de frange.

Lorsque la séparation entre les surfaces est faible, l'équation (I-8) se simplifie par développement des fonctions cosinus et sinus, et les relations suivantes sont obtenues :

– pour les franges d'ordre n *impair* :

$$D \cong n \frac{\lambda_n^D - \lambda_n^0}{2\mu_{\text{mica}}} \quad (\text{I-10})$$

– pour les franges d'ordre n *pair* :

$$D\mu_{\text{milieu}}^2 \cong n\mu_{\text{mica}} \frac{\lambda_n^D - \lambda_n^0}{2} \quad (\text{I-11})$$

Il apparaît clairement sur ces équations que le décalage spectral d'une frange d'ordre impair est indépendant de l'indice de réfraction du milieu, et permet donc d'obtenir directement la valeur de D puisque la valeur de μ_{mica} est connue. La position des franges paires par contre est dépendante de l'indice du milieu situé entre les deux feuilles de mica. Ainsi, en calculant D avec une frange impaire, la valeur de μ_{milieu} peut être déterminée en utilisant une frange paire. La détermination de D et μ_{milieu} peut donc se faire simultanément en étudiant deux franges de parités différentes.

Cependant, l'utilisation de calculs basés sur le modèle d'un interféromètre symétrique à trois couches n'est pas toujours adaptée aux réalités expérimentales. Cela est notamment le cas lorsque l'interaction étudiée ne concerne plus deux surfaces de mica nues, mais deux surfaces

de mica recouvertes d'un même matériau optiquement transparent (couche adsorbée, film). Les relations précédentes doivent donc être réexaminées dans le cas d'un interféromètre à cinq couches tel que celui présenté dans la Figure I-21.

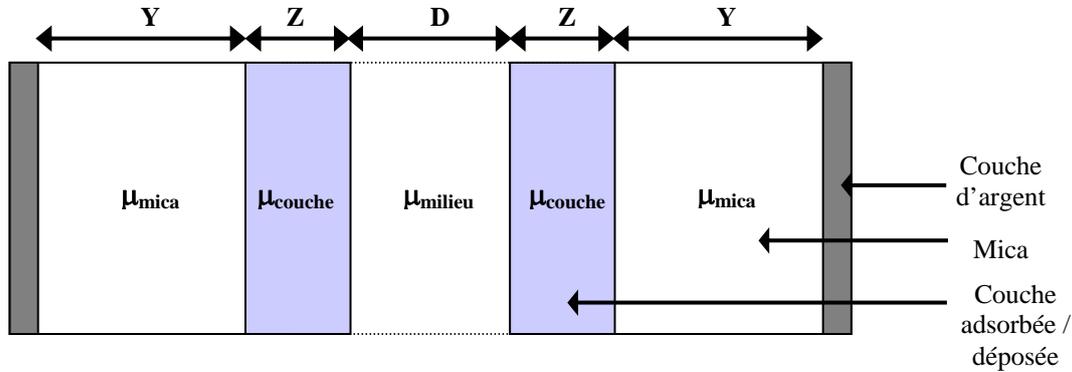


Figure I-21 : Interféromètre à cinq couches constitué de deux surfaces de mica argentées de même épaisseur Y et d'indice de réfraction μ_{mica} , de deux couches adsorbées/ déposées d'un autre matériau optiquement transparent d'indice μ_{couche} et d'un milieu d'indice de réfraction μ_{milieu} .

En utilisant les mêmes notations que celles employées dans la figure ci-dessus, les équations approchées précédentes (I-10) et (I-11) deviennent :

– pour les franges d'ordre n impair :

$$D + 2Z \cong n \frac{\lambda_n^D - \lambda_n^0}{2\mu_{mica}} \quad (\text{I-12})$$

– pour les franges d'ordre n pair :

$$D\mu_{milieu}^2 + 2Z\mu_{couche}^2 \cong n\mu_{mica} \frac{\lambda_n^D - \lambda_n^0}{2} \quad (\text{I-13})$$

Ainsi, lorsque les deux couches adsorbées sont mises au contact (donc quand $D=0$), l'épaisseur Z peut être mesurée en déterminant le décalage en longueur d'onde d'une frange impaire et l'indice de réfraction de la couche adsorbée μ_{couche} en suivant une frange paire.

Une méthode de détection multifranges de la séparation est disponible sur la machine de force utilisée. Cette méthode consiste à calculer la séparation pour l'ensemble des couples de franges relevées et à comparer ces valeurs entre elles. L'intérêt de cette méthode est également la détermination directe de l'ordre de frange¹¹. La détermination des longueurs

¹¹ La méthode de détermination de la séparation à partir d'une seule frange nécessite la détermination préalable de l'ordre de frange.

d'ondes des franges lorsque les micas sont en contact est toujours nécessaire. A partir d'une série de longueurs d'ondes relevées pour une position donnée hors contact ($\lambda_q, \lambda_{q-1}, \lambda_{q-2}, \dots$) et repérées par leur ordre de frange ($q, q-1, q-2, \dots$), et les franges relevées au contact numérotées ($\lambda_p^0, \lambda_{p-1}^0, \lambda_{p-2}^0, \dots$), la séparation est mesurée pour les couples ($p^0, q-1$), ($p^0-1, q-2$), comme illustré sur la Figure I-22.

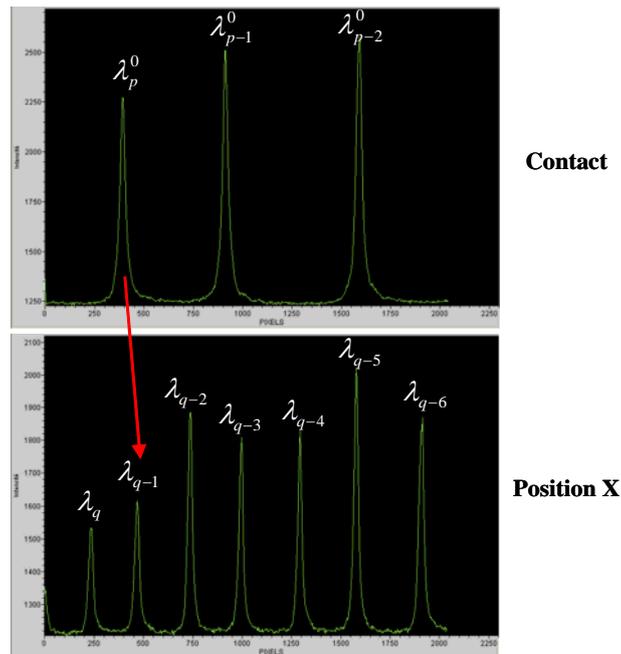


Figure I-22 : Protocole de détermination par la méthode de détection multifranges de la séparation des surfaces lorsque les longueurs d'onde des franges d'interférences des micas au contact sont connues.

La variance est calculée pour l'ensemble de ces séparations. L'opération est répétée avec des franges au contact d'ordres supérieurs (λ_{p+1}^0, \dots), en générant si besoin des valeurs de longueurs d'onde pour des franges au contact par extrapolation, jusqu'à ce que la variance passe par un minimum. Ce minimum correspond à l'ordre de frange optimal et c'est la séparation calculée pour cet ordre de frange qui est retenue. Cette méthode de détermination de l'ordre de frange est valide pour des ordres de franges allant jusqu'à 100 environ.

Le SFA permet également d'observer des discontinuités de la valeur de μ_{milieu} , c'est-à-dire de détecter la présence d'objets ou de phases d'indices de réfractifs différents entre les surfaces. Un exemple de discontinuité de μ_{milieu} est la cavitation. La cavitation se produit, par exemple, lorsque la pression à laquelle est soumise un liquide entre deux surfaces est supérieure à la pression de vapeur du liquide. Il se forme alors des cavités de vapeur, dont

l'indice de réfraction est différent de celui du liquide. Selon les équations (I-10) et (I-11), ainsi que (I-12) et (I-13), les franges d'ordres pairs, contrairement aux franges d'ordres impairs, sont dépendantes de l'indice de réfraction du milieu. Ainsi, si une discontinuité spatiale de μ_{milieu} apparaît, l'allure des franges d'interférences paires sera modifiée, comme indiqué en exemple sur la Figure I-23 :

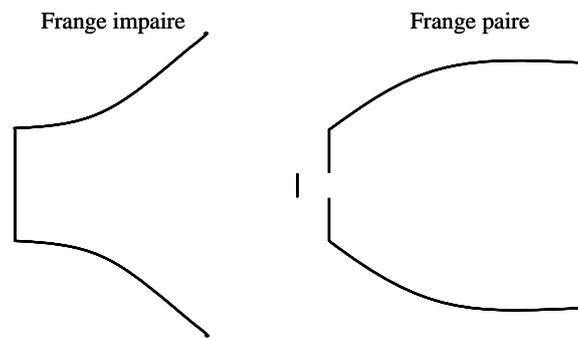


Figure I-23 : Modification de l'allure des franges d'interférences paires en présence de cavitation liées à la discontinuité de μ_{milieu} entre les surfaces. Dans ce cas, la discontinuité se situe au centre de la zone de contact entre les surfaces, correspondant à un indice de réfraction inférieur (par exemple cavité d'air dans un continuum d'eau)

- *Mesure de la force*

La mesure précise de forces nécessite un contrôle exact de la distance entre les deux surfaces. Ceci peut être réalisé de manière mécanique (par exemple avec un système de micromètres et de ressorts) ou à l'aide de dispositifs piézoélectriques. C'est cette dernière possibilité qui a été retenue sur la machine de force utilisée, car ils ont l'avantage de déplacer les surfaces facilement et sans causer de vibrations. En effet, les vibrations peuvent introduire des forces de cisaillement, et le mouvement des surfaces dans ce cas n'est plus linéaire. Cependant, des effets de non linéarité, d'hystérèse et de fluage sont tout de même présents dans les positionnements piézoélectriques, limitant la gamme utilisable pour le contrôle de la distance. Ces inconvénients peuvent néanmoins être surmontés par l'emploi de dispositifs électroniques appropriés¹². Le dispositif piézoélectrique utilisé est une platine de translation piézoélectrique à 3 axes (Z, θ_x, θ_y) dont la course en boucle ouverte sur Z est de 100 μm sous

¹² En effectuant une mesure capacitive de la position, on peut corriger l'hystérèse et le fluage dans des gammes nanométriques.

100V et $\pm 0,56$ mrad pour θ_x , θ_y . La résolution est de 0,5 nm en Z et 50 nrad en θ_x , θ_y . Il est asservi par des capteurs capacitifs intégrés et la linéarité en boucle fermée est précise à 0,03% près.

L'utilisation d'un cantilever double (constitué de deux lames) est préférable à celle d'un ressort simple. La torsion en est moins aisée, évitant aux surfaces de rouler l'une sur l'autre lorsqu'elles sont au contact, et la surface reste horizontale en permanence, même en présence de forces.

Une mesure de force débute avec les surfaces suffisamment éloignées de sorte qu'aucune force n'intervient, et le cristal piézoélectrique fait avancer progressivement l'une des surfaces vers l'autre. Après chaque déplacement, les surfaces sont laissées au repos afin que l'hydrodynamique ait relaxé de sorte qu'un état d'équilibre soit atteint, et la distance réelle est alors mesurée par interférométrie. Ce processus est répété et le profil de séparation mesuré comme une fonction du déplacement est enregistré. Une ligne droite de pente 1 est obtenue pour de larges séparations où aucune force n'est présente. Cette calibration du contrôle du mouvement est utilisée pour déduire la déflexion du cantilever à des séparations où les forces existent.

Dans cette méthode statique, les forces entre les surfaces sont lues à partir de la déflexion du cantilever, et calculées par la loi de Hooke connaissant la constante de raideur. Les forces répulsives sont vues comme une déflexion continue loin du contact et ne sont limitées que par le début de déformation des surfaces (cf. note 5). Cette technique de déflexion n'est cependant pas souhaitable pour des mesures de forces fortement attractives à cause de l'instabilité mécanique qui se produit lorsque le gradient de la force $\frac{\partial F}{\partial D}$ est supérieur à la constante de raideur du cantilever K . Ainsi, seules des parties de la courbe de force sont directement accessibles et le profil force- distance apparaît comme étant discontinu, avec des sauts des positions instables (où $\frac{\partial F}{\partial D} > K$) vers les prochaines positions stables (où $\frac{\partial F}{\partial D} \leq K$). L'utilisation d'un cantilever plus rigide augmente la gamme de stabilité, mais la sensibilité de la mesure de force est diminuée.

- Détermination du rayon de courbure des micas

La forme des FECO renseigne sur la topographie locale des surfaces. La déformation éventuelle des surfaces, comme cela est par exemple le cas lorsque deux surfaces de mica sont au contact (cf. Figure I-19), peut être observée, et le rayon de courbure local des surfaces obtenu.

Les forces mesurées sont renormalisées par rapport au rayon de courbure R des surfaces en interaction. Le rayon des hémisphères de verre est de 2 cm, mais le rayon de courbure local à l'endroit où est mesuré l'interaction peut varier suivant l'épaisseur du film de colle situé entre le mica et la surface de verre poli. Il doit de ce fait être déterminé avec une grande précision, afin que les forces F/R mesurées en différents points de la surface ou lors de différentes expériences puissent être comparées entre elles et interprétées en terme d'énergie selon la relation de Derjaguin (cf. (I-6)). Lorsque les franges ne sont pas au contact, leur forme est approximativement parabolique, surtout en sommet de frange. La géométrie des cylindres croisés étant équivalente à celle d'une sphère contre un plan, le profil des sommets de franges qui ne sont pas au contact permet de mesurer le rayon de cette sphère équivalente.

La Figure I-24 représente la géométrie équivalente et le profil associé d'une frange.

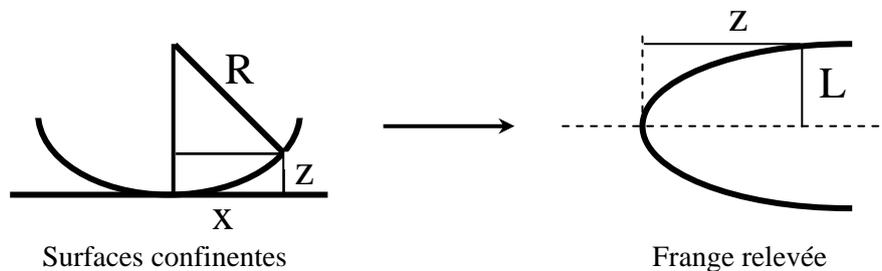


Figure I-24 : Rayon de courbure et FECO.

Le rayon R est relié aux distances x et z selon :

$$R^2 = x^2 + (R - z)^2 \quad (\text{I-14})$$

Comme $R \gg x > z$, R est donné par la relation suivante :

$$R \cong \frac{x^2}{2z} = \frac{(L/M)^2}{2z} \quad (\text{I-15})$$

où M représente le grossissement optique ($\sim 31,20$) et L la demi-largeur de la frange en z telle qu'elle est définie sur la figure précédente. Pour éviter les erreurs de mesures liées à

l'alignement imparfait des cylindres (les axes des cylindres peuvent ne pas être parfaitement croisés), les rayons de courbure de cette sphère équivalente sont mesurés dans deux directions perpendiculaires ($R = \sqrt{R_1 R_2}$) par rotation de l'image de 90° [50]. Cette opération est facilement réalisable à l'aide de la fibre optique imageuse qui est montée sur un support rotatif, de telle manière que la rotation de la fibre ne provoque pas la défocalisation de l'image au niveau du spectromètre.

- *Contrôle de la température*

Les fluctuations de température ont pour effet de dilater et contracter les parties mécaniques du SFA, induisant une dérive des surfaces. Dans le domaine des observations nanométriques, les phénomènes de dilatation et de contraction peuvent être rédhibitoires et une attention particulière doit être portée au contrôle de la température. Notre installation permet une stabilisation de la température à $\pm 0,0015^\circ\text{C}$ du « cœur » de l'appareil. Cette régulation comprend trois niveaux :

- i. La température du local est régulée à $\pm 0,5^\circ\text{C}/24\text{h}$
- ii. La température de l'enceinte en plexiglas est régulée à $\pm 0,05^\circ\text{C}/24\text{h}$
- iii. La température du couvercle de la chambre d'analyse est régulé à $\pm 0,005^\circ\text{C}/24\text{h}$ ($\pm 0,001^\circ\text{C}/\text{h}$).

Le système se compose d'un contrôleur de température de type « PID » (Lakeshore 340) qui possède deux canaux de mesure (un pour l'air ambiant dans l'enceinte, l'autre pour le couvercle), une sortie de puissance (100W) qui alimente un radiateur électrique développé spécialement. Celui-ci assure une circulation régulière de l'air chauffé dans l'enceinte grâce à un ventilateur cylindrique à très faible bruit mécanique. La température du local est fixée à trois degrés en dessous de celle du SFA pour permettre une régulation optimale.

La température usuelle de fonctionnement du SFA est de 25°C . Le local étant climatisé, il est possible de réaliser des expériences entre 18 et 30°C . Les masses métalliques de l'appareil lui confèrent une inertie thermique élevée (le temps de retour à l'équilibre thermique est d'environ deux heures après un arrêt complet du système, et de quelques minutes après une intervention à l'intérieur de l'enceinte).

Asservir la température au niveau des surfaces étant techniquement très complexe, celle-ci peut varier notamment en fonction de la source lumineuse incidente. Des mesures in situ ont permis d'observer une augmentation de la température entre les surfaces de 100mK .

Ainsi, $T_{\text{réelle entre les surfaces}} = T_{\text{cuve}} + 0,1^{\circ}\text{C}$. Pour pallier à ce problème, l'illumination est maintenue constante durant les expériences.

2.2.7 Résolution de la technique du SFA

Le contrôle précis de la température dans la pièce et dans la chambre d'analyse du SFA, ainsi que la minimisation des dérives liées aux dispositifs mécaniques permettent d'atteindre des valeurs de dérive des surfaces inférieures à $1\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$.

Grâce aux mesures interférométriques, une résolution de $0,1\text{nm}$ pour les mesures de distance est typiquement obtenue pour des séparations entre surfaces supérieures à 5nm . Cependant, la méthode est imprécise pour des films minces ($< 1-3\text{ nm}$), à cause des incertitudes sur les expressions empiriques utilisées pour le changement de phase à l'interface diélectrique (mica) - argent [51].

Lorsque le gradient de la force mesurée $\frac{\partial F}{\partial D}$ excède la constante de raideur K du cantilever, la situation est instable mécaniquement [36]. Les surfaces « sautent » alors vers une position d'équilibre stable mécaniquement, qui est la prochaine séparation pour laquelle la pente de la force reste inférieure à la constante de raideur. Ainsi la totalité du profil de la force en fonction de la séparation n'est pas toujours accessible, et il est nécessaire de faire la mesure à l'approche puis à la séparation des surfaces afin de combler certaines parties du profil force-distance. Les mesures à la fois à l'approche et à la séparation des surfaces permettent également de mettre en évidence des hystérèses éventuelles entre les deux mouvements.

Si la dérive (thermique ou mécanique) des surfaces est négligeable durant le déroulement de l'expérience, la force peut être déterminée avec une résolution de 10^{-8}N . Pour des surfaces dont le rayon de courbure est de l'ordre de 2cm , cela correspond à une résolution approchant $0,005\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ pour la valeur de la force normalisée par le rayon de courbure (F/R), et d'environ $10^{-6}\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ pour la valeur de l'énergie libre d'interaction. L'incertitude sur la mesure du rayon de courbure des surfaces étant d'environ 10% (cette incertitude provient des variations locales de rayon de courbure qui sont importantes), la force est également mesurée à cette incertitude près.

2.3 Fluorescence

2.3.1 Principes ([52]-[54])

La fluorescence est la propriété d'un atome ou d'une molécule à émettre un photon à la suite de l'absorption d'un autre photon. Dans le cadre de cette thèse, nous examinons plus particulièrement la fluorescence moléculaire. Les énergies mises en jeu sont dans le domaine de l'UV et du visible, le domaine des énergies des orbitales atomiques.

- *Transitions électroniques et processus de relaxation*

L'absorption d'un photon (d'énergie $h\nu$) par une espèce n'est possible que si elle possède au moins deux états d'énergie, dont le plus bas est peuplé, et pour lesquels la différence d'énergie est exactement égale à l'énergie de la lumière incidente. L'absorption du photon porte l'espèce dans un état excité. A ce stade, l'espèce excitée peut soit réagir avec une autre espèce, soit retourner à l'état fondamental. Plusieurs processus eux-mêmes constitués de plusieurs étapes peuvent conduire au retour de la molécule excitée à l'état fondamental. Ces processus sont en compétition les uns vis-à-vis des autres, le plus rapide étant le processus de désexcitation dominant. Les transitions radiatives et non radiatives qui mènent à l'observation de luminescence (fluorescence et/ou phosphorescence) et au retour de la molécule excitée dans son état fondamental sont typiquement illustrées par un diagramme de niveaux d'énergies appelé diagramme de Jablonski. Un tel diagramme est présenté en Figure I-25.

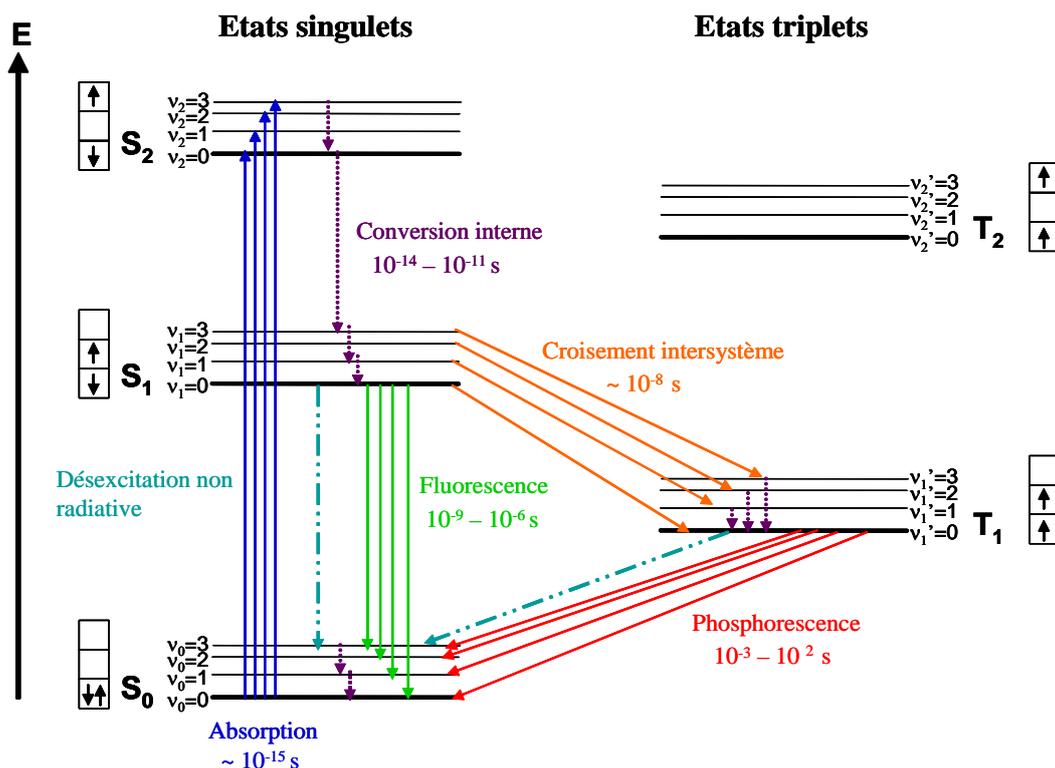


Figure I-25 : Diagramme de Jablonski. Les états S_n et T_n, où n est un entier nul ou positif, correspondent aux niveaux d'énergies électroniques de multiplicité de spin singulet et triplet respectivement. Les états v représentent les niveaux d'énergie vibrationnels. L'indice 0 indique les niveaux fondamentaux, tandis que les indices d'ordres supérieurs désignent les états excités.

La multiplicité de spin d'un état électronique donné peut être soit un singulet (électrons associés par paires), soit un triplet (électrons non appariés). L'état électronique fondamental est le plus souvent un singulet¹³ et est représenté sur la figure ci-dessus par S₀. Les états électroniques excités sont des singlets (S₁, S₂, ...) ou des triplets (T₁, T₂, ...).

Lorsque la molécule absorbe un photon d'énergie adéquate, un électron est porté de l'état fondamental vers un état électronique excité qui possède la même multiplicité de spin que l'état fondamental. De ce fait, l'état triplet ne peut pas être l'état final d'une absorption électronique car les règles de sélection spécifient que l'état de spin doit être maintenu lors de l'excitation. Ce processus est très rapide, de l'ordre de 10^{-15} s. De nombreux processus non radiatifs (sans émission de lumière) et radiatifs (avec émission de lumière) se produisent à la suite de l'absorption d'un photon.

¹³ Il existe de nombreuses exceptions à cette affirmation, notamment l'oxygène moléculaire dont l'état électronique fondamental est un triplet.

Les principaux processus non radiatifs de retour à l'état fondamental sont la conversion interne, le croisement intersystème et la désexcitation non radiative.

La conversion interne : si une molécule est excitée jusqu'à un niveau singulet d'énergie supérieur à S_1 , une relaxation non radiative rapide se produit jusqu'à S_1 , le niveau singulet excité de plus basse énergie. Ce processus de relaxation entre des états électroniques de même multiplicité de spin est appelé conversion interne, et se produit typiquement en 10^{-12} s.

Le croisement intersystème : la relaxation non radiative entre niveaux excités n'est pas limitée aux états de même multiplicité de spin. Le processus dans lequel la relaxation se produit entre des états excités de différentes multiplicités de spin est appelé croisement intersystème. La relaxation de S_1 vers T_1 dans la Figure I-25 en est un exemple. Le croisement intersystème est en général un processus moins probable que la conversion interne car la multiplicité de spin n'est pas conservée. Du fait de cette plus faible probabilité, le croisement intersystème se produit moins rapidement ($\sim 10^{-8}$ s) que la conversion interne. Ce processus est plus présent dans des molécules contenant des atomes lourds tels que l'iode ou le brome dans les molécules organiques, ou des ions métalliques dans les molécules inorganiques (des complexes de métaux de transition par exemple). L'interaction entre le moment angulaire de spin et le moment angulaire orbitalaire (couplage spin-orbite) devient plus important en présence d'atomes lourds, et par conséquent, un changement de spin devient plus favorable. En solution, la présence d'espèces paramagnétiques telles que l'oxygène moléculaire augmente la probabilité d'un croisement intersystème.

La désexcitation non radiative : selon la loi de conservation de l'énergie, l'énergie d'excitation acquise par les molécules après l'absorption d'un photon doit être dissipée. Les mécanismes de désexcitation non radiatifs cités plus haut se produisent très rapidement et ne permettent de disperser qu'une très faible quantité d'énergie. Le reste de l'énergie stockée sera perdue soit de manière radiative (luminescence), soit de manière non radiative, en cédant de l'énergie thermique. Cette dernière possibilité, permettant à la molécule de retourner dans son état fondamental sans émettre de photon, est appelée désexcitation non radiative. Ce processus consiste en la libération de quantités infinitésimales de chaleur qui ne peuvent être mesurées expérimentalement. La preuve expérimentale de ce processus de désexcitation non radiative est l'extinction (quenching en anglais) de luminescence. Le principal chemin de désexcitation non radiative est le transfert d'énergie au solvant ou aux espèces non luminescentes présentes dans la solution.

La fluorescence et la phosphorescence sont les deux processus radiatifs de retour à l'état fondamental. Les règles de sélection pour les transitions électroniques (à la fois l'absorption et l'émission) dictent que les transitions dites « autorisées » sont celles conservant la multiplicité de spin entre les états électroniques initial et final. Ainsi, ces transitions ont une plus grande probabilité de se produire que les transitions dites « interdites ».

La fluorescence se réfère à l'émission de lumière associée à la transition radiative d'un état électronique excité ayant la même multiplicité de spin que l'état fondamental. Selon la règle de Kasha [55], l'état excité duquel la fluorescence se produit est très majoritairement S_1 ¹⁴. Elle est représentée par la transition radiative $S_1 \rightarrow S_0$ sur la Figure I-25. Comme cette transition est autorisée, elle se produit très rapidement et les temps de vie moyens des espèces excitées responsables de la fluorescence sont inférieurs à 10^{-6} s.

La phosphorescence est l'émission de lumière associée à la transition radiative d'un état électronique excité ayant une multiplicité de spin différente de celle de l'état fondamental. Elle est illustrée sur la Figure I-25 par la transition radiative $T_1 \rightarrow S_0$. Ainsi, si l'état triplet a été au préalable peuplé par croisement intersystème, le phénomène de phosphorescence peut se produire. Comme il s'agit d'une transition « interdite », elle apparaît plus lentement que la fluorescence et les temps de vie moyens des espèces excitées sont typiquement compris entre 10^{-6} s et quelques minutes. Les facteurs favorisant la phosphorescence sont les mêmes que ceux discutés précédemment dans le cadre de la relaxation non radiative par croisement intersystème.

- *Distorsion de l'état excité, principe de Franck-Condon et décalage de Stokes*

La spectroscopie de luminescence peut être utilisée pour obtenir des informations sur la géométrie de la molécule à l'état excité. Les différences entre les propriétés des liaisons de l'état excité par rapport à l'état fondamental peuvent donc être étudiées.

L'absorption de lumière se produit en 10^{-15} s. Durant ce temps très court, les noyaux des atomes sont considérés comme immobiles. Ainsi, les transitions entre les différents niveaux électroniques sont décrits comme étant des transitions « verticales » dans le diagramme des niveaux d'énergies. L'hypothèse d'un déplacement négligeable des noyaux

¹⁴ Toute règle comportant des exceptions, de rares molécules émettent leur fluorescence à partir de S_2 . Ceci est notamment le cas de l'azulène pour lequel la différence d'énergie entre S_2 et S_1 est plus grande qu'entre S_1 et S_0 , augmentant les probabilités de fluorescence depuis S_2 .

lors des transitions électroniques est le *principe de Franck-Condon*. La Figure I-26 représente un diagramme de Morse illustrant ce principe.

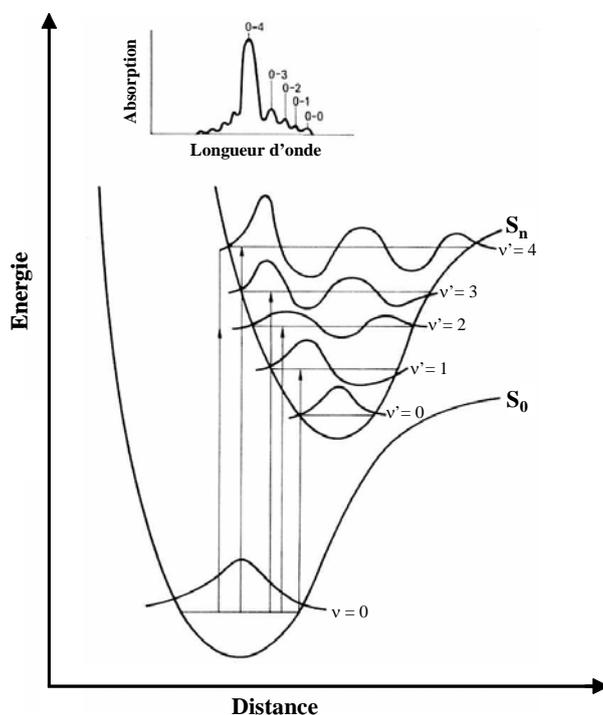


Figure I-26 : Diagramme de Morse explicitant le principe de Franck-Condon.

Dans le diagramme de Morse, les courbes limites de la distance de liaison sont représentées dans le cadre de l'hypothèse d'un oscillateur non-harmonique. Les transitions verticales représentées permettent d'expliquer le fait que l'absorption a souvent lieu vers un niveau vibrationnel excité et non pas uniquement vers $v'=0$, et qu'il n'y a pas d'excitation directe vers l'état triplet T_1 (cf. diagramme de Jablonski Figure I-25).

Du fait des pertes d'énergie lors des relaxation internes dans l'état excité, les énergies d'émission sont toujours plus faibles que celles d'excitation et donc, comme $E = h\nu = hc / \lambda$ il en résulte que la longueur d'onde d'émission sera toujours plus longue que celle d'excitation. Ce décalage vers le rouge des pics du spectre d'excitation (effet bathochrome) par rapport aux pics du spectre d'émission est appelé *décalage de Stokes* ou Stokes shift et est illustré par la Figure I-27.

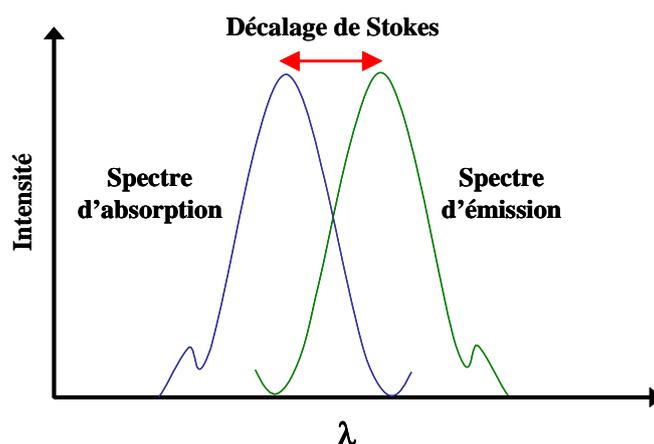


Figure I-27 : Spectres d'absorption et d'émission d'une molécule. La différence en longueur d'onde entre la position du pic du spectre d'absorption et le pic du spectre d'émission (de luminescence) de la même transition électronique correspond au décalage de Stokes.

Expérimentalement, les pics vibrationnels ne sont que rarement observés sur les spectres d'absorption et d'émission. Ceci est le cas en particulier dans les solutions de luminophores à température ambiante. Les interactions des molécules excitées du luminophore avec le solvant sont responsables de l'élargissement des pics.

Il est à noter également que le spectre d'émission de fluorescence est approximativement une image inversée (effet miroir) du spectre d'absorption.

- *Spectres d'émission et spectres d'absorption*

Les spectrophotomètres permettent d'acquérir aussi bien des spectres d'absorption que des spectres d'émission. Le spectre d'excitation est obtenu en mesurant l'intensité de l'émission à une longueur d'onde fixe en faisant varier la longueur d'onde d'excitation. Le spectre d'émission est déterminé en mesurant la variation de l'intensité de l'émission en ayant une longueur d'onde d'excitation fixe.

Lorsque l'on cherche à étudier expérimentalement la fluorescence d'un composé, un spectre d'absorption est tout d'abord acquis pour déterminer la longueur d'onde à laquelle l'absorption est maximale, puis le spectre d'émission est réalisé en utilisant la valeur trouvée précédemment comme longueur d'onde d'excitation.

Ces mesures sont réalisées en illuminant continuellement l'échantillon contenant le luminophore. Il s'agit donc d'une étude des états stationnaires car l'état excité est sans cesse renouvelé.

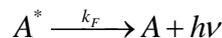
- *Rendement quantique et temps de vie de l'état excité*

En envoyant pendant un temps donné un faisceau de lumière sur un échantillon luminescent et en observant les photons réémis en fonction du temps, il est possible d'accéder au temps de vie de l'état excité. En effet, pour une molécule luminescente, la décroissance de la luminescence est exponentielle en fonction du temps et dépend principalement de deux paramètres : le rendement quantique de fluorescence et le temps de vie de l'état excité.

La caractérisation du rendement d'un mécanisme de désexcitation - radiatif ou non - par rapport à l'ensemble des phénomènes de désactivation est réalisée à l'aide du *rendement quantique* Φ , qui est le rapport du nombre de photons émis par le processus de désexcitation considéré sur le nombre de photons absorbés. De ce fait, la valeur de Φ est inférieure ou égale à 1. Ainsi, le rendement quantique de fluorescence sera déterminé par le nombre de photons de fluorescence émis sur le nombre total de photons absorbés. Si le seul chemin de désexcitation radiatif possible est la fluorescence (c'est-à-dire absence totale de phosphorescence), le rendement quantique de fluorescence peut être défini en termes de constantes de vitesse non radiatives (k_{nr}), et de fluorescence (k_F) selon l'équation suivante :

$$\Phi = \frac{k_F}{\sum_i k_i} = \frac{k_F}{k_F + \sum_i k_{nr}} \quad (\text{I-16})$$

La durée de vie à l'état excité est la durée moyenne pendant laquelle la molécule reste à l'état excité avant de retourner à l'état fondamental. Considérons tout d'abord le cas simple où une molécule A absorbe de la lumière, passe dans un état excité A* puis retourne à l'état fondamental par fluorescence:



Ce processus peut être exprimé selon une cinétique de premier ordre :

$$-\frac{d[A^*]}{dt} = k_F [A^*] \quad (\text{I-17})$$

La réciproque de la constante de vitesse de fluorescence k_F est appelée temps de vie de fluorescence τ_F ($\tau = 1/k_F$). L'intégration de (I-17) donne :

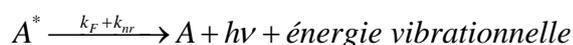
$$[A^*] = [A^*]_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_F}\right) \quad (\text{I-18})$$

Ainsi, en traçant $\ln [A^*]$ en fonction du temps (t), une ligne droite de pente $1/\tau_F$ est obtenue. La valeur de $[A^*]$ est déterminée à partir de l'intensité de fluorescence (I) grâce à la relation suivante :

$$I = \Phi I_0 (1 - \exp(-\varepsilon bc)) \quad (\text{I-19})$$

où I_0 est l'intensité de la lumière incidente, ε le coefficient d'extinction molaire (en $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), b la longueur de la cellule d'analyse et c la concentration molaire en fluorophore. A faible concentration ($\varepsilon bc < 0,05$), cette relation se simplifie et devient linéaire : $I = k\Phi I_0 \varepsilon bc$, où k est une constante. Ainsi si Φ , I_0 , ε et b restent constants, la relation entre l'intensité de fluorescence et la concentration en fluorophore est linéaire.

Considérons à présent le cas où la fluorescence n'est pas le seul chemin de désexcitation et où des mécanismes non radiatifs sont également présents :



La décroissance de A^* s'écrit :

$$-\frac{d[A^*]}{dt} = k_F [A^*] + k_{nr} [A^*] = (k_F + k_{nr}) [A^*] \quad (\text{I-20})$$

et le temps de vie devient $\tau = 1/(k_F + k_{nr})$.

En pratique, la mesure des temps de vie se fait en excitant l'échantillon à l'aide d'une source laser monochromatique pulsée. La durée du pulse (\sim ns) doit être inférieure au temps de vie de l'espèce étudiée.

- *Autres mécanismes de désactivation*

D'autres mécanismes de désactivation de l'état excité existent, les principaux étant la réaction chimique et le transfert d'énergie.

La réaction chimique : une fois excitée, la molécule possède une configuration électronique différente de l'état fondamental. Sa réactivité est alors changée, des réactions nouvelles peuvent se produire. C'est le cas par exemple des réactions photochimiques concertées qui permettent la création de cycles en synthèse organique.

Le transfert d'énergie : l'énergie absorbée par la molécule, peut aussi être transmise à une molécule qui n'absorbe pas de photon. Ce phénomène de transfert d'énergie peut se produire à distance par interaction dipôle-dipôle ou quadrupôle-quadrupôle ou lors d'une collision avec un accepteur. Les réactions qui peuvent alors se produire sont des réactions

photo-induites et les molécules absorbantes sont des photo-sensibilisateurs (et des donneurs par oppositions aux accepteurs). La mécanique quantique règle aussi les possibilités de transfert d'une molécule à une autre, en demandant à ce que les états intermédiaires entre le donneur et l'accepteur soit commun. Une forme de transfert d'énergie, le transfert d'énergie non radiatif de type Förster, a été utilisée dans le cadre de cette thèse et sera présentée en détails au chapitre IV.

- *Formation d'excimères et d'exciplexes*

Les excimères et les exciplexes sont des complexes qui ne se forment qu'à l'état excité. Les excimères sont des dimères, tandis que les exciplexes sont des complexes de stoechiométrie donnée, formés à partir d'au moins deux entités moléculaires chimiquement distinctes. La formation d'excimères peut se traduire par l'équation chimique suivante :



et la formation d'exciplexes par :



L'excimère est donc un cas particulier d'exciplexe. Ces molécules n'existent que durant le temps de vie de l'état excité, et les liaisons créées se dissocient par des désexcitations radiatives ou non radiatives. Ainsi, un exciplexe peut fluorescer.

- *L'extinction de fluorescence*

L'extinction de fluorescence correspond à la diminution de l'intensité de fluorescence. Plusieurs phénomènes peuvent en être la cause. Si l'on s'affranchit de problèmes liés à l'appareillage (variations d'intensité de la source lumineuse émettrice par exemple) et à certaines propriétés optiques (réabsorption, turbidité de la solution...), les motifs d'extinction de fluorescence peuvent être de deux types selon que le rendement quantique diminue ou reste constant.

Une diminution du rendement quantique signifie une augmentation de la dépopulation de l'état excité par des mécanismes non radiatifs. Plusieurs situations peuvent aboutir à ce phénomène. Le contact d'un fluorophore à l'état excité avec une molécule extinctrice

(quencher en anglais), généralement non fluorescente, désexcite le fluorophore sans émission de photon, augmentant la contribution non radiative à la désexcitation. La diminution de la fluorescence est fonction de la probabilité de collision entre l'extincteur et le fluorophore, qui dépend de la diffusion moléculaire de l'extincteur dans le milieu – donc de la viscosité du milieu - et de la concentration de l'extincteur. Le transfert d'énergie non radiatif de type Förster diminue également le rendement quantique (voir chapitre IV).

Lorsque le rendement quantique reste constant, la diminution de l'intensité de fluorescence est liée à une diminution du nombre de fluorophores dans le milieu étudié. Le photoblanchiment, qui correspond à la photodestruction des molécules à l'état excité, et la formation de complexes non fluorescents, en sont des exemples.

2.3.2 Dispositifs expérimentaux employés

Deux approches ont été examinées pour les expériences de fluorescence dans le cadre de cette thèse. La première utilise le transfert de fluorescence de type Förster, les études ayant été réalisées sur un spectrophotomètre Hitachi F-4010, et la seconde fait appel à la mesure de l'anisotropie de fluorescence et a été menée sur un dispositif assemblé par l'équipe du Docteur Jörg Adams de l'Université Technique de Clausthal (Allemagne).

- *Le spectrophotomètre Hitachi F-4010*

Un schéma de principe simplifié du spectrophotomètre Hitachi F-4010 est présenté sur la Figure I-28. Cet appareil est adapté à la réalisation de mesures stationnaires de fluorescence en solutions.

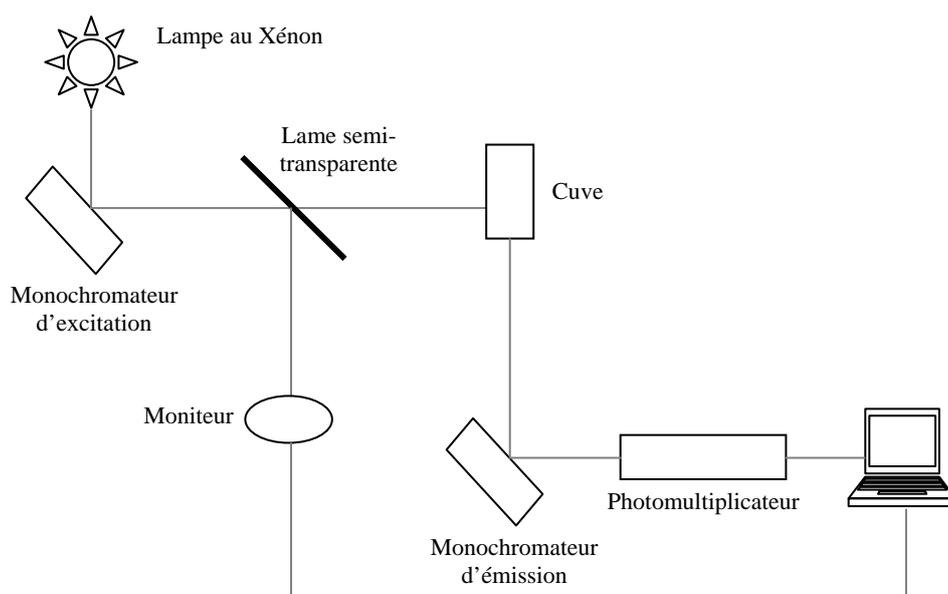


Figure I-28 : Schéma de principe simplifié du spectrophotomètre Hitachi F-4010.

La lumière émise par la lampe de xénon entre dans le monochromateur d'excitation, afin de sélectionner une gamme de longueurs d'onde la plus étroite possible à partir du faisceau lumineux incident et ainsi de choisir la longueur d'onde d'excitation. La lumière émergeant du monochromateur d'excitation est séparée en deux faisceaux par une lame semi-transparente et une fraction est dirigée vers un détecteur du moniteur. Un obturateur est situé entre le monochromateur d'excitation et l'échantillon, et peut être placé sur le chemin optique à la demande de l'opérateur pour éviter la dégradation de l'échantillon sous l'effet de l'irradiation lorsque l'expérience n'est pas en cours. La seconde partie du faisceau est acheminée sur la cuve contenant l'échantillon à analyser, et la détection du signal de fluorescence est réalisée à 90° par rapport au faisceau incident afin que celui-ci n'éblouisse pas le détecteur. Le signal de fluorescence est acheminé vers un monochromateur d'émission, puis vers un photomultiplicateur avant d'être analysé par un ordinateur. Les choix de la longueur d'onde d'excitation et de la gamme de longueurs d'onde émises analysées sont contrôlés par ordinateur. Les longueurs d'onde accessibles sur cet appareil vont de 220 à 730 nm, avec une résolution de 1,5nm. Les vitesses de balayage en longueurs d'onde sont comprises entre 2 et 600nm/min, permettant de limiter les temps d'analyse en cas d'échantillons photosensibles. En outre, les bandes passantes d'excitation et d'émission peuvent être choisies.

Les expériences en solution ont été réalisées dans des cellules en quartz (HELMA) de 0,4x1cm, afin de limiter au maximum les effets de filtre interne¹⁵. Avant chaque utilisation, les cellules sont nettoyées à l'eau MilliQ et à l'éthanol, puis séchées sous jet d'azote pur.

Les expériences sur des films de latex ont nécessité l'adaptation du dispositif du spectrophotomètre à l'étude d'échantillons solides. Pour ce faire, un goniomètre horizontal sur lequel a été placée verticalement une plaque en inox a été conçu, permettant d'analyser les films verticalement. L'angle d'analyse a été optimisé, le maximum d'intensité étant obtenu pour un positionnement selon un angle de 30° par rapport au faisceau incident.

Les contrôles de la température lors des analyses sur échantillons solides sont difficilement réalisables avec cet appareil. Néanmoins, la pièce dans laquelle il se trouve est thermostatée, permettant de réaliser les expériences dans des conditions de température assez reproductibles ($22 \pm 1^\circ\text{C}$).

- *Le dispositif de mesure d'anisotropie de fluorescence*

Le spectromètre utilisé pour mesurer l'anisotropie de fluorescence est un Spex Fluorolog2[®] équipée d'une unité de comptage de photons uniques (EG&G Ortec[®]). La source lumineuse est une lampe à arc à haute pression de Xénon (Osram, type XBO, 450 Watts). La sélection de la longueur d'onde est réalisée à l'aide d'un monochromateur à double réseau (Spex 1680) avec un réseau de 1200 traits/mm et des longueurs d'onde de blaze de 250nm et 500nm pour le monochromateur d'excitation et le monochromateur d'émission respectivement. Les polariseurs tournants utilisés pour l'excitation et l'émission sont des Glan Taylor et Glan Thomson de Hanle[®] respectivement. La lumière émise est collectée selon un angle de 90° par rapport à la lumière excitatrice afin que cette dernière n'éblouisse pas le détecteur de la lumière de fluorescence. L'échantillon est placé verticalement selon un angle de 60° par rapport au faisceau incident à l'aide d'un prisme (Figure I-29). La zone analysée sur l'échantillon est un rectangle de 5mm de hauteur et de 2mm de largeur. La température et l'humidité relative de l'enceinte dans laquelle est situé l'échantillon ne peut être contrôlée,

¹⁵ L'épaisseur de la solution traversée par la lumière incidente excitatrice doit être faible, car les photons sont absorbés au bord de la cellule, là où tape le faisceau lorsque la concentration en fluorophore augmente. La lumière de fluorescence est détectée pour les fluorophores situés au centre de la cellule, mais à cause de l'absorption massive des photons en bord de cellule moins de lumière excitatrice leur parvient, diminuant l'intensité de fluorescence.

mais le dispositif étant situé dans une pièce thermostatée, ces paramètres ne varient que très peu.

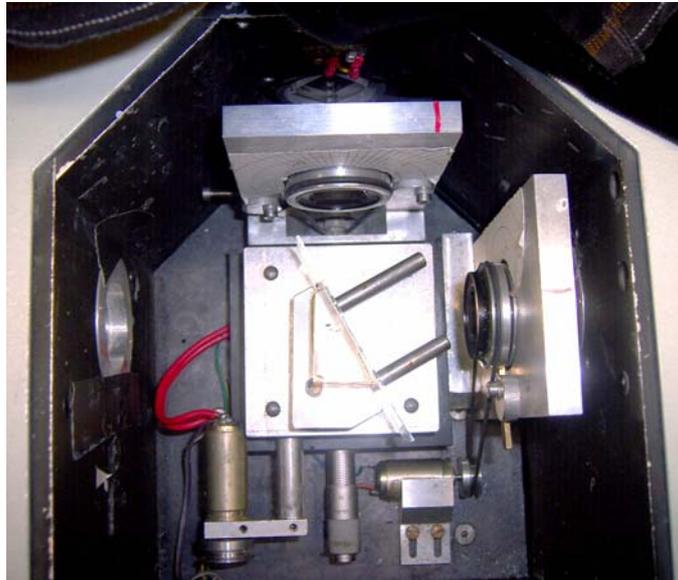


Figure I-29 : Disposition de l'échantillon pour l'analyse par anisotropie de fluorescence.

2.4 Résonateur de torsion

Le résonateur de torsion est un dispositif employé, dans notre cas, pour obtenir des informations sur la vitesse de séchage des films de latex. L'idée initiale était d'utiliser une microbalance à cristal de quartz (QCM), mais la quantité de matière nécessaire à notre étude est trop importante pour en permettre l'utilisation (les films réalisés ont plusieurs micromètres d'épaisseur). Cela implique l'emploi de gammes de fréquence différentes, d'où l'utilisation du résonateur de torsion qui possède des fréquences de résonance de l'ordre du kHz (par opposition au MHz pour la QCM).

Le résonateur de torsion en cristal de quartz employé a été élaboré par le Professeur Diethelm Johannsmann de l'Université Technique de Clausthal (Allemagne) et est présenté en Figure I-30.

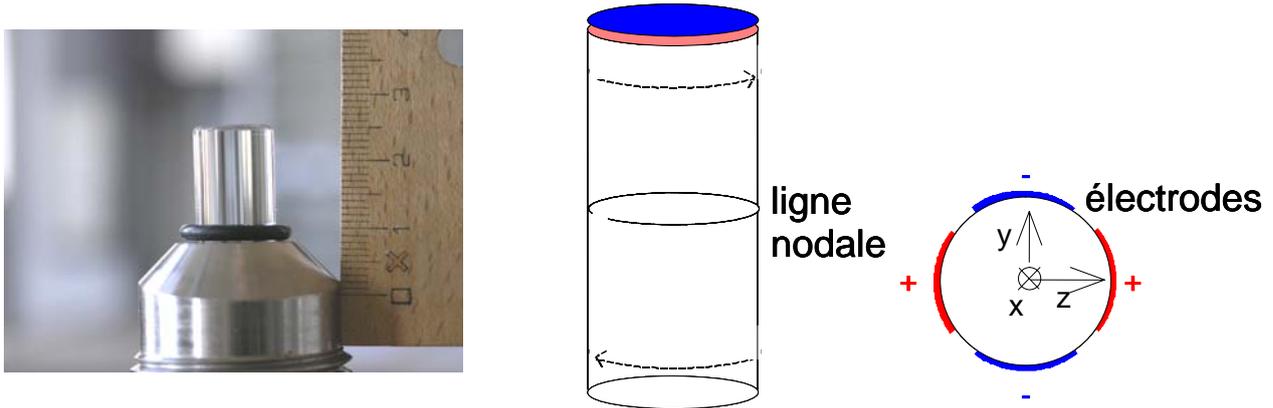


Figure I-30 : Photographie du résonateur de torsion en cristal de quartz (à gauche) et schémas du cristal et du positionnement des électrodes permettant la génération d'ondes de torsion stationnaires.

Le cristal de quartz est coupé selon l'axe X et des ondes de torsion stationnaires le traversent générées par des électrodes situées à l'une de ses extrémités. La fréquence fondamentale de ces ondes est 56kHz, et plus d'une dizaine d'harmoniques sont également utilisables pour les études. Le facteur de qualité est d'environ 30 000. Une description détaillée est disponible dans l'article de McSkimin [56]. Le dispositif est contrôlé par ordinateur à l'aide d'un programme fait maison.

L'étude du séchage de films de latex peut être menée en suivant l'évolution de la masse totale du film au cours du temps. Pour ce faire, la variation de la fréquence du cristal peut être reliée à la masse par l'équation de Sauerbrey :

$$\frac{\Delta f}{f_f} = -\frac{2nf_f}{Z_q} m_f \quad (\text{I-23})$$

où Δf est le décalage en fréquence, f_f la fréquence du fondamental, n l'ordre de l'harmonique, Z_q l'impédance acoustique du quartz et m_f la masse par unité d'aire. Quel que soit l'harmonique utilisée, $\Delta f/n$ est toujours le même, de même que l'épaisseur de Sauerbrey.

Lors de nos études, le film de latex a été déposé au centre du cristal. De ce fait, nous avons choisi de travailler, outre la fréquence fondamentale, avec le troisième harmonique, qui permet d'analyser la zone où est déposée le film, comme cela est montré sur la Figure I-31.

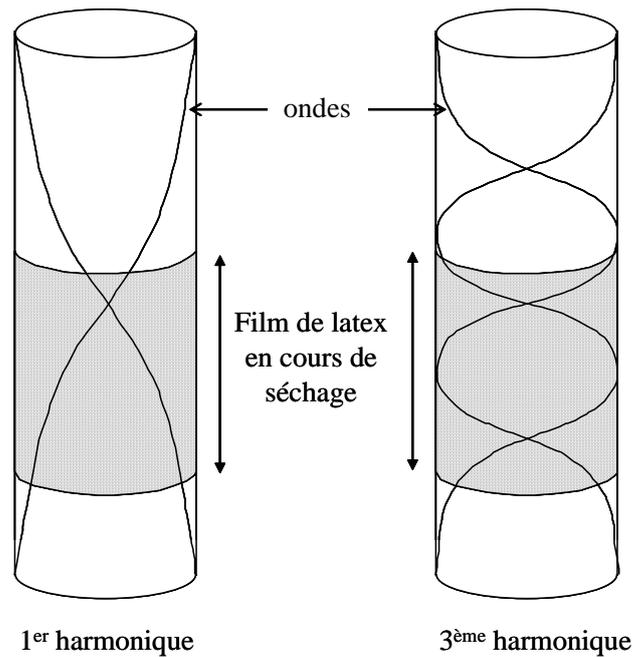


Figure I-31 : Propagation des ondes du 1^{er} et du 3^{ème} harmoniques dans le cristal de quartz du résonateur de torsion. La position du film de latex en cours de séchage est également indiquée. Le 3^{ème} harmonique apparaît plus adapté à notre étude car il permet une meilleure analyse du film.

3 Préparation des échantillons

3.1 Films de PEMA sur mica muscovite

3.1.1 Confidentialité du protocole de fabrication des films

La fabrication de films de PEMA déposés sur du mica muscovite, de faible rugosité et stables en milieu aqueux sur de longues périodes font l'objet d'un dépôt de brevet. Il n'est par conséquent impossible, pour des raisons de confidentialité, de présenter ici le protocole de fabrication. Ainsi, seules les caractéristiques des films obtenues sont présentées.

3.1.2 Caractérisation des surfaces obtenues

Les films de PEMA déposés sur du mica muscovite ont été caractérisés par SFA, AFM et mesures d'angles de contact à l'avancée et au retrait en utilisant comme liquide l'eau.

La tenue du film en solution aqueuse a été testée par SFA. Les surfaces ont été immergées dans une solution aqueuse de SDS à la CMC pendant une semaine pour s'assurer de la stabilité du film sur le substrat sur de longues périodes temporelles. Les FECO obtenues sont présentées sur la Figure I-32.

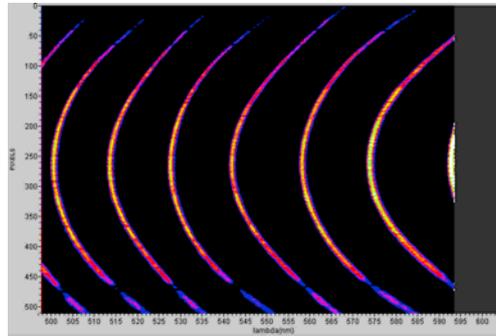


Figure I-32 : FECO (hors contact) obtenues pour deux films de PEMA recouvrant des feuillets de mica muscovite, après 4 jours d'immersion en solution aqueuse de SDS. Les FECO sont lisses et ne présentent pas de vagues, signifiant une tenue parfaite du film sur le substrat. L'allure de ces FECO n'évolue pas même après 10 jours d'immersion.

Les FECO obtenues sont parfaitement lisses, uniformes, sans fluctuations d'épaisseur et ne présentent plus de vagues. Des immersions des surfaces pour des durées supérieures à 10 jours n'altèrent pas la stabilité du film de PEMA, l'allure des FECO n'étant pas modifiée. L'épaisseur du film, également mesurée par SFA, est de 67 nm.

La topographie obtenue par AFM des films à l'air est présentée en Figure I-33.

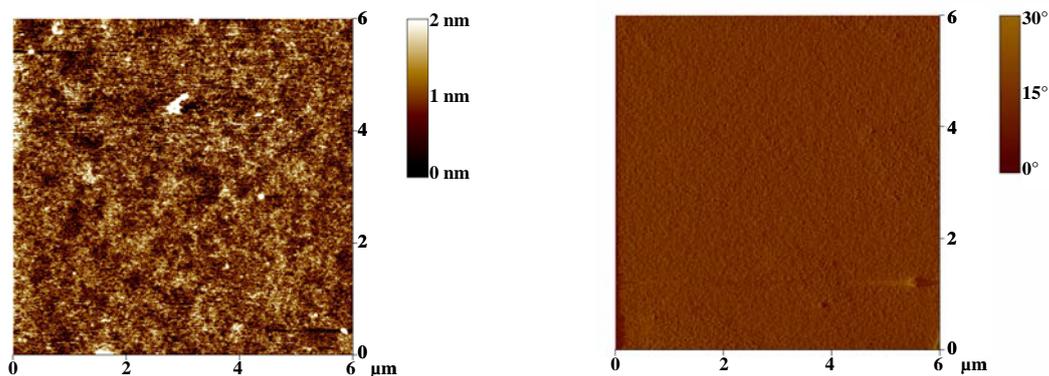


Figure I-33 : Topographie et phase AFM d'un film de PEMA sur un substrat de mica muscovite. La rugosité moyenne est de l'ordre de 0,5nm sur une zone de 400 μm^2 .

La rugosité du film de PEMA est de l'ordre de 0,5 nm sur une zone de 400 μm^2 . La rugosité des surfaces est donc suffisamment faible pour permettre l'étude des structures d'adsorption du SDS sur un film de PEMA en fonction de la concentration du SDS en solutions aqueuses. En outre, la rugosité n'augmente pas lors de l'immersion des films en solutions aqueuses de SDS (voir chapitre II).

Des mesures d'angles de contact de l'eau MilliQ sur des films de PEMA ont également été réalisées. Les valeurs moyennes obtenues pour 11 films sur lesquels une ou deux gouttes ont été déposées sont de $76 \pm 1^\circ$ pour l'angle d'avancée et de $63 \pm 1^\circ$ pour l'angle de retrait. Ces valeurs indiquent que le PEMA est un polymère hydrophobe. En outre, la faible valeur de l'hystérèse entre l'angle de retrait et l'angle d'avancée témoigne d'une grande homogénéité macroscopique de la surface, tant topographiquement que chimiquement.

3.2 Solutions de tensioactifs

3.2.1 Préparation

Toutes les solutions de tensioactifs sont réalisées en salle blanche, sous hotte à flux laminaire horizontale, avec de l'eau MilliQ dégazée, dans des fioles jaugées en verre spécifiques à chaque tensioactif, et dans le cas du SDS, spécifiques à chaque concentration. La filtration des solutions est réalisée à l'aide de seringues, d'aiguilles et de filtre Millipore de porosité 0,22 μm à usages uniques. Pour les solutions de concentrations supérieures à 5 CMC, un temps d'attente d'environ 1h est observé entre la fabrication de la solution et sa filtration pour s'assurer de la bonne dissolution du tensioactif. Les pesées des tensioactifs sont réalisées dans des godets de pesée à usage unique préalablement nettoyés à l'éthanol et séchés sous jet d'azote. La balance utilisée (Mettler Toledo) permet des mesures précises au microgramme. Avant utilisation, les solutions de tensioactifs sont mises en température dans l'enceinte du SFA pour les expériences en SFA, et dans la pièce dans laquelle se trouve l'AFM pour les études par AFM.

3.2.2 Méthodes d'injection des solutions de SDS dans la chambre d'analyse du SFA

Deux protocoles d'injection des solutions de SDS dans la chambre d'analyse ont été employés, selon que la concentration en SDS est strictement inférieure ou supérieure à 2

CMC. La chambre d'analyse est munie d'un embout d'injection pour introduire les solutions lorsqu'elle se situe dans l'enceinte du SFA. Les solutions de concentrations inférieures à 2 CMC sont injectées à l'aide d'une seringue à usage unique munie d'un filtre Millipore de porosité $0,22\mu\text{m}$. Les solutions de concentrations égale ou supérieures à 2 CMC sont injectées à l'aide d'un dispositif spécifiquement conçu consistant en un erlenmeyer muni d'un bouchon en téflon muni de deux trous, l'un permettant le passage d'un tuyau en téflon, l'autre l'introduction d'une aiguille de seringue en inox faisant office d'entrée d'air. Le bout extérieur du tuyau en téflon est raccordé au robinet de la chambre d'analyse, et la solution contenue dans l'erlenmeyer est acheminée vers la chambre d'analyse par gravité. Ce dispositif nécessite la filtration préalable des solutions, mais a pour avantage de limiter la formation de bulles d'air dans la chambre d'analyse et sur les surfaces car l'injection de solutions concentrées par seringue forme généralement de la mousse, et donc des bulles d'air.

Lors d'une expérience, le remplacement d'une solution par une autre (typiquement plus concentrée) est réalisée en séparant les surfaces d'environ $300\mu\text{m}$ à l'aide du moteur, et en ôtant la solution initiale à l'aide d'une seringue. Un ménisque de solution reste présent entre les surfaces pour éviter qu'elles ne sèchent. La nouvelle solution est injectée selon les protocoles définis ci-dessus, et plusieurs cycles d'approche et de séparation des surfaces à l'aide du moteur sont réalisés afin d'homogénéiser la solution.

3.3 Synthèse et formation des films de latex

3.3.1 Généralités sur la polymérisation en émulsion

En polymérisation en émulsion, le milieu réactionnel est constitué par de l'eau, un ou plusieurs monomères, un ou plusieurs émulsifiants (tensioactifs) et un générateur de radicaux libres, également appelé amorceur. Les émulsifiants et l'amorceur sont solubles dans l'eau, et la génération de radicaux libres est réalisée par décomposition thermique (réversible) de l'amorceur qui permet d'obtenir deux radicaux. Il se forme alors trois phases :

- l'eau, dans laquelle est dissoute une faible quantité de monomère, généralement très peu ou peu soluble dans l'eau, une fraction de l'émulsifiant et l'initiateur.
- les gouttelettes de monomère, dans lesquelles la majeure partie du monomère est située, et dont la taille est typiquement de l'ordre du micron.

- les micelles d'émulsifiant lorsque celui-ci est présent à une concentration supérieure à la CMC, et des gouttelettes de monomères stabilisées par de l'émulsifiant.

Le partage du ou des monomères entre ces trois phases est contrôlé par l'équilibre thermodynamique et dépend de nombreuses variables : structure chimique du monomère, sa solubilité dans l'eau, structure et propriétés de l'émulsifiant... Les propriétés colloïdales du latex obtenu (nombre, taille, distribution en taille et structure des particules notamment) sont fonction des mécanismes de formation et de croissance des particules.

- *Mécanismes de nucléation des particules*

Deux principales théories décrivent les mécanismes de la nucléation des particules en polymérisation en émulsion : la nucléation micellaire et la nucléation homogène.

La théorie de la *nucléation micellaire* a été développée en 1945 par Harkins ([57]-[59]), puis complétée par Smith et Ewart ([60][61]) et Gardon ([62]). Le processus de polymérisation se déroule en trois stades.

Le premier stade correspond à la phase de nucléation, où la vitesse de polymérisation et le nombre de particules croissent continuellement. La décomposition de l'amorceur forme des radicaux qui réagissent avec le monomère présent dans la phase aqueuse pour former des oligoradicaux amphiphiles, qui sont captés par les micelles d'émulsifiant (10^{17} - 10^{18} micelles.ml⁻¹). Ces micelles activées deviennent des particules de polymère dans lesquelles se produit la réaction de propagation. La surface des micelles activées augmente, leur stabilité étant assurée par l'adsorption d'émulsifiant provenant de micelles ou des gouttelettes de monomère. L'alimentation en monomère des particules de polymère est assurée par diffusion depuis les gouttelettes de monomère à travers la phase aqueuse, car la pression osmotique est plus élevée dans la particule. L'entrée d'un second radical dans la particule stoppe la réaction de polymérisation, désactivant la particule jusqu'à l'entrée d'un nouveau radical qui va la réactiver. Ainsi, la polymérisation au sein d'une particule est réalisée par intervalle de temps régulier.

Le deuxième stade correspond à un état stationnaire où la vitesse de polymérisation et le nombre de particules sont constants car toutes les micelles ont été consommées soit pour devenir des particules de polymère, soit pour stabiliser les particules en croissance. La taille des particules augmente. Ce stade se termine lorsque les particules ne sont plus alimentées à

saturation en monomère, à cause de la disparition par épuisement des gouttelettes de monomère.

Le troisième stade est caractérisé par le fait que tout le monomère résiduel est dans les particules. Sa concentration est inférieure à sa concentration d'équilibre et décroît continuellement quand la conversion avance. Ainsi, la vitesse de polymérisation diminue car le monomère s'épuise, jusqu'à conversion quasi-totale. Pendant ce temps, la phase aqueuse continue à alimenter les particules en radicaux. Trois cas limites sont considérés par la théorie : le cas 1 où $n \ll 1$, le cas 2 où $n=0,5$ et le cas 3 où $n \gg 1$. Le cas 2 est vu comme étant le plus fréquent. La vitesse de polymérisation y est donnée par :

$$R_p = 0,5K_p [M] N_p \quad (\text{I-24})$$

où K_p est la constante de vitesse de propagation, $[M]$ la concentration en monomère dans la particule et N_p le nombre de particules par unité de volume de latex. Le nombre de particules est lié à la concentration en émulsifiant et est donné par :

$$N_p = F \left(\frac{\rho}{\mu} \right)^{\frac{2}{5}} / (a_s [S])^{\frac{3}{5}} \quad (\text{I-25})$$

où F est une constante comprise entre 0,37 et 0,53, ρ la vitesse de formation des radicaux par décomposition de l'amorceur dans la solution aqueuse, μ la vitesse de croissance des particules, a_s l'aire interfaciale occupée par une molécule d'émulsifiant et $[S]$ la concentration initiale en émulsifiant.

La théorie de la *nucléation homogène* a été développée par Fitch ([63]) et Roe ([64]), pour lesquels elle s'applique en cas de concentrations en émulsifiant inférieures à la CMC ou lorsque la solubilité des monomère dans l'eau est supérieure à $10^{-2} \text{mol.l}^{-1}$. Néanmoins, d'autres travaux ont montré que ce mécanisme peut également s'appliquer en cas de monomères peu solubles ou de concentrations en émulsifiant supérieures à la CMC.

Le modèle de nucléation est similaire à celui de la nucléation micellaire, mais les radicaux libres ne pénètrent pas dans les micelles. Ils réagissent avec le monomère dissous dans la phase aqueuse, et forment des oligomères dont la croissance se poursuit dans cette phase aqueuse. Ces oligomères précipitent sur eux-mêmes pour former une particule de polymère, stabilisée par l'émulsifiant. La réaction de polymérisation se poursuit à l'intérieur de ces particules par l'entrée de nouveaux radicaux et par la diffusion du monomère présent dans les gouttelettes réservoirs. Les micelles d'émulsifiants, si elles sont présentes, ne constituent pas un site de réaction, mais ont pour rôle de fournir de l'émulsifiant pour stabiliser les particules en croissance. Dans cette théorie, le radical oligomère peut soit précipiter sur lui-même pour

former une particule de polymère, soit pénétrer dans une particule de polymère antérieurement formée.

- *Principaux procédés de polymérisation en émulsion*

Trois procédés de polymérisation en émulsion sont envisageables.

Le procédé en *réacteur fermé (batch)* consiste à introduire la totalité des réactifs dans le réacteur dès le début de la polymérisation. Ce procédé possède deux inconvénients : la réaction est exothermique à cause de l'introduction de la totalité de l'amorceur dès le début de la synthèse, pouvant auto-accélérer la réaction, et des dérives de compositions des copolymères peuvent être observées en cas de différences de réactivité des différents monomères.

Le procédé *semi-continu (semi-batch)* est un procédé en plusieurs étapes, dans lequel une partie des monomères et d'autres réactifs (amorceur, émulsifiant) sont additionnés de manière contrôlée au cours de la polymérisation. Si la vitesse d'addition des monomères est inférieure à la vitesse de polymérisation, la croissance des particules est réalisée par « couches » successives, formant des particules de type cœur-écorce, et la composition instantanée du copolymère est identique à celle du mélange de monomères ajouté. Ainsi, si la composition du mélange de monomère est constante, la microstructure des particules sera toujours identique. Ce procédé permet d'atteindre des taux de solides (ou extraits secs) élevé et permet d'ajuster la polydispersité des taille des particules par le contrôle de l'addition de l'amorceur et de l'émulsifiant.

Le procédé *batch corrigé* est un dérivé du procédé semi-continu développé pour la synthèse de macromolécules de microstructure constante en évitant les dérives de compositions observées avec le procédé batch. Le monomère le moins réactif et une partie du monomère le plus réactifs son introduits dans le pieds de cuve, le reste de monomère le plus réactif étant ajouté de manière continue afin de maintenir contant de rapport molaire des deux monomères dans le réacteur.

3.3.2 Synthèse et caractérisation

Nous avons choisi de synthétiser les latex acrylate de butyle/méthacrylate de méthyle contenant 4% d'acide acrylique (latex Abu/MMA 4). Le protocole de synthèse ainsi que la caractérisation de ces latex a été étudiée précédemment et est bien connue [65].

- *Appareillage*

Les synthèses sont réalisées dans un réacteur en verre à double paroi de 1 litre. La préémulsion est contenue dans un réacteur en verre de 1 litre à paroi simple. Une pompe permet d'ajouter la préémulsion selon le débit voulu dans le pied de cuve. Le chauffage est assuré par la circulation d'eau chaude depuis un bain thermostaté et la température du milieu réactionnel est contrôlée à l'aide d'un thermocouple placé dans un tube en inox dans le réacteur. L'agitation est réalisée à l'aide d'agitateurs type ancre à une vitesse de 200 tours.min⁻¹ dans le réacteur principal et 400 tours.min⁻¹ dans le réacteur à préémulsion. L'espace de tête est balayé par un flux d'azote pour éviter toute présence d'oxygène dans le réacteur qui inhiberait la réaction en réagissant avec les radicaux libres. Le gaz s'échappe au travers d'un réfrigérant à eau, qui ramène les produits condensables dans le réacteur. L'amorceur est introduit en continu dans le réacteur principal à l'aide d'une pompe pousse-seringue, dont le débit est également contrôlé.

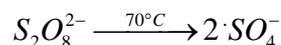
- *Réactifs*

L'acrylate de butyle et le méthacrylate de méthyle (Merck) ont été utilisés sans purification préalable bien qu'ils contiennent tous deux 15ppm d'éther monoéthylique de l'hydroquinone pour en assurer la stabilité. Ils auraient cependant pu être purifiés par passage sur une colonne d'alumine basique qui retient l'inhibiteur.

L'acide acrylique (Merck) est ajouté en tant que co-monomère ionogène. Un co-monomère ionogène est une molécule insaturée possédant un groupement ionisable qui s'intercale entre les monomères principaux dans les chaînes de polymère. Ces co-monomères introduisent sur les chaînes des groupements carboxyliques ayant un caractère hydrophile et

se disposant préférentiellement à la surface des particules, permettant d'en améliorer la stabilité.

L'émulsifiant est le SDS (Prolabo), et l'amorceur est le persulfate d'ammonium (Merck), qui se dissocie thermiquement selon la réaction :



- *Méthodes de caractérisation des latex*

Les latex Abu/MMA 4 ayant été caractérisés de manière approfondie lors de travaux antérieurs [65], seules les caractérisations permettant de s'assurer du bon déroulement de la synthèse et celles nécessaires à la purification des latex ont été effectuées.

Détermination et modifications de l'extrait sec : elle est réalisée en pesant exactement 2g de latex dans une barquette en aluminium également pesée au préalable. Le tout est placé dans une étuve ventilée jusqu'à ce que le poids soit constant (au bout d'environ 5h). L'ensemble est à nouveau pesé et l'extrait sec est déterminé à partir de la formule :

$$ES = \frac{P_s - P_b}{P_l} \quad (I-26)$$

où P_s est la masse de l'ensemble latex-barquette aluminium après séchage, P_b la masse de la barquette en aluminium et P_l la masse de latex introduite initialement.

L'ajustement de la valeur de l'extrait sec est réalisée par ajout d'eau MilliQ pour le diminuer, ou par évaporation de l'eau à l'aide d'un évaporateur rotatif relié à une pompe à membrane pour créer le vide pour l'augmenter. L'eau du bac de l'évaporateur rotatif n'est que très peu chauffée ($T < 30^\circ C$) pour éviter l'agrégation voire la coalescence des particules de latex.

Détermination de la taille et de la polydispersité des particules (granulométrie) : elle est réalisée par spectroscopie de corrélation des photons (SCP), une méthode rapide et simple qui se base sur la mesure du coefficient de diffusion des particules à partir de la variation de l'intensité de la lumière diffusée par les particules sous l'effet du mouvement brownien. Le mouvement brownien des particules permet de mesurer un coefficient de diffusion qui est ensuite converti en diamètre hydrodynamique (diamètre de la particule et de l'épaisseur de la couche de solvatation qui l'entoure) par la loi de Stokes-Einstein :

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad (I-27)$$

où $d(H)$ est le diamètre hydrodynamique, k la constante de Boltzmann, T la température, η la viscosité dynamique et D le coefficient de diffusion. L'analyse des fluctuations en fonction du temps de la lumière diffusée par les particules en mouvement est réalisée selon un angle de 90° par rapport au faisceau laser incident par un photomultiplicateur. Le courant du photomultiplicateur passe dans un autocorrélateur qui analyse la dépendance des fluctuations en fonction du temps, et détermine la fonction d'autocorrélation qui est définie par $C(t) = I(t)I(t-t')$ où $I(t)$ et $I(t-t')$ sont les intensités diffusées au temps t et au temps $t-t'$. $C(t)$ est obtenue simultanément pour plusieurs valeurs de t' . La fonction $C(t)$ est exprimée par une exponentielle simple pour des latex monodisperses :

$$C(t) = A \exp(-2DK^2t) \quad (\text{I-28})$$

et par une somme d'exponentielles pour des latex polydisperses :

$$C(t) = a \sum_{i=1}^m f_i \exp(-D_i K^2 t) \quad (\text{I-29})$$

où $K = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$ est l'intensité du vecteur de diffusion, n l'indice de réfraction du solvant, θ l'angle de diffusion, m le nombre de population de particules de même diamètre, f_i le poids de la population i , D_i le coefficient de diffusion (cf. (I-29)) de la population i et a et A des constantes.

Les mesures ont été réalisées sur un Malvern Zéta Sizer 3000. Le logiciel de traitement fourni avec l'appareil affiche directement le(s) diamètre(s) et la polydispersité des particules.

Purification des latex : les latex sont purifiés pour éliminer les résidus de synthèse hydrosolubles (amorceur, émulsifiant, ...). Dans le cadre de cette thèse, cela a surtout permis d'ôter l'émulsifiant nécessaire à la synthèse, afin de pouvoir ajouter ultérieurement des quantités de tensioactif (identique ou non à celui employé pour la synthèse) contrôlées. La purification est réalisée par dialyse. Le latex est placé dans une membrane semi-perméable et immergé dans une grande quantité d'eau MilliQ. La membrane n'est perméable qu'aux molécules de petites tailles (solvant, émulsifiant, ...). Les latex étant fortement concentrés en petites molécules, celles-ci vont diffuser vers l'eau jusqu'à ce que les potentiels chimiques de part et d'autre de la membrane soient égaux. La membrane semi-perméable (tubes à dialyse Nadir®, Roth), est rincée trois fois à l'eau bouillante, puis le latex y est placé et le tube est scellé à l'aide de pinces magnétiques alourdies et placé dans un cristalliseur rempli d'eau MilliQ. L'ensemble est placé sur un agitateur magnétique afin d'augmenter la vitesse de dialyse par rotation de la poche dans le solvant. L'eau est changée toutes les 24 heures et sa

conductivité mesurée. La dialyse est terminée lorsque la conductivité de l'eau après 24h est très proche de celle de l'eau MilliQ ($0,9\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)¹⁶.

- *Protocole de synthèse*

Les quantités de réactifs utilisés dans la synthèse sont présentées dans le Tableau I-6.

¹⁶ Cette méthode n'est possible que pour des espèces ioniques. Si, par exemple, le tensioactif employé pour la synthèse est neutre, la conductivité, qui est liée à la concentration d'espèces ioniques dans la solution, ne pourra être utilisée pour suivre l'évolution de la dialyse.

Pied de cuve	Eau (g)	100,00
dégazé 30 min	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ * (g)	0,91
puis mis à T°	SDS (g)	0,50
<hr/>		
Addition	Eau (g)	291,60
semi-continue	SDS (g)	3,08
sur 3,5 h	Abu (g)	89,04
	MMA (g)	58,56
	AA (g)	6,12
<hr/>		
Solution	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (g)	0,7
d'amorceur		
addition sur 3,5h	Eau (g)	15
<hr/>		
* additionné une fois la température de réaction atteinte		

Tableau I-6 : Réactifs utilisés dans la synthèse des latex Abu/MMA 4.

Préparation du pied de cuve : l'eau et le SDS sont introduits dans le réacteur principal. La température intérieure est amenée à 75°C et le réacteur est mis sous flux d'azote.

Préparation de la préémulsion : tous les réactifs de la préémulsion sont introduits dans le réacteur à préémulsion. L'agitation est en fonctionnement pour préémulsionner le mélange. Une agitation de 30 minutes au moins avant le début de la polymérisation est nécessaire pour avoir une préémulsion de bonne qualité. Au bout de ce temps, 10% en est isolé. Le débit de la pompe à préémulsion est réglé à 102g.h⁻¹.

Préparation de la solution d'amorceur : le persulfate de potassium est dissous dans l'eau et est introduit dans une seringue placée sur une pompe pousse-seringue dont le débit est préréglé à 4,3ml.h⁻¹.

Polymérisation : le réacteur étant mis à température, du persulfate d'ammonium (à l'état solide, cf. tableau ci-dessus) et les 10% de la préémulsion isolés précédemment sont introduits dans le réacteur principal. On observe un pic endothermique, puis un pic exothermique. Au maximum de l'exotherme (définie comme étant t=0), on démarre l'introduction simultanée de

la préémulsion et de la solution d'amorceur sur une durée totale de 3,5 heures. A t=3h, la température dans le réacteur principal est montée à 77°C, et à t=3,25h, à 82°C. A t=3,5h, les pompes sont arrêtées et une cuisson du mélange est réalisée pendant 1h30 à 82°C. On laisse alors refroidir le réacteur à 40°C et le mélange est transféré dans un récipient de stockage.

Les caractéristiques des latex obtenus sont présentées dans le Tableau I-7.

Extrait sec expérimental	~ 26%
Diamètre des particules	94 ± 1 nm
Polydispersité	< 1.1
pH	~ 2
Taux de conversion	98,4% ^(*)
T _g	15°C ^(*)

Tableau I-7 : Caractéristiques physico-chimiques des latex Abu/MMA 4. (*) d'après réf. [65].

Les latex obtenus sont très peu polydisperses. Il a également été montré [65] que 50% de l'acide acrylique est situé à la surface ou à la subsurface des particules, constituant en quelque sorte une écorce hydrophile aux particules.

3.3.3 Films de latex : substrats et fabrication

Des lames de microscope en verre (76x26x1mm, Marienfeld) ont servi de substrat aux films de latex. Les lames sont nettoyées à l'aide d'un chiffon non pluchant KimWipes humecté d'éthanol afin de les dégraisser et de le rendre légèrement hydrophiles.

Les films sont réalisés à l'aide d'un applicateur cubique de 25mm (Labomat), possédant des ouvertures de 37 et 75µm et permettant de réaliser des films de 16mm de largeur. Le cube est placé en positionnant le côté dont l'ouverture correspond à l'épaisseur choisie sur la lame de microscope, et le latex est introduit dans le cylindre creux central. Le film est formé en déplaçant le cube à vitesse constante de long de la lame de microscope.

Dans le cadre des mesures réalisées par résonateur de torsion, le film à été déposé directement que le cristal de quartz préalablement nettoyé à l'acétone et à l'éthanol, en

l'immergeant dans la solution de latex. Pour éviter que des gouttes de latex ne se forment au bout du cylindre, le surplus est ôté délicatement à l'aide d'un coton-tige.

Références

- [1] NUYKEN, O., dans Handbook of Polymer Synthesis second edition, chapitre 4 : « Polymers of acrylic acids, methacrylic acid, maleic acid and their derivatives, Editeur Marcel Dekker, 2005, p. 241.
- [2] Handbook of thermoplastics, edited by OLABISI, O., Marcel Dekker Inc., 1997, p. 209.
- [3] WULF, M., GRUNDKE, K., NEUMANN, A.W., *J. Appl. Polym. Sci.* **77**, 2493, 2000.
- [4] DOUGLAS FRINK, L.J., van SWOL, F., *Colloids and Surfaces A* **162**, 25, 2000.
- [5] van OS, N.M., HAAK, J.R., RUPERT, L.A.M., Physico-chemical properties of selected anionic, cationic and nonionic surfactants, Chapitre I.1: Alkylsulphonates, Ed. Elsevier, p. 41, 1993.
- [6] CABANE, B., DUPLESSIX, R., ZEMB, T., *J. Physique* **46**, 2161, 1985.
- [7] DUPLATRE, G., FERREIRA MARQUES, M.F., da GARCA MIGUEL, M., *J. Phys. Chem.* **100**, 16608, 1996.
- [8] VAUTIER-GIONGO, C., BALES, B.L., *J. Phys. Chem. B* **107**, 5398, 2003.
- [9] ROSEN, M.J., *J. Colloid Interface Sci.* **79**, 587, 1981.
- [10] CARROLL, B.J., *J. Colloid Interface Sci.* **86**, 586, 1982.
- [11] ROSEN, M.J., *J. Colloid Interface Sci.* **86**, 587, 1982.
- [12] MYSELS, K.J., *Langmuir* **2**, 423, 1986.
- [13] LUNKENHEIMER, K., CZICHOCKI, G., *J. Colloid Interface Sci.* **160**, 509, 1993.
- [14] HINES, J.D., *J. Colloid Interface Sci.* **180**, 488, 1996.
- [15] TURNER, S.F., CLARKE, S.M. RENNIE, A.R., THIRTLE, P.N., COOKE, D.J., LI, Z.X., THOMAS, R.K., *Langmuir* **15**, 1017, 1999.
- [16] HALL, D.G, *Langmuir* **15**, 3483, 1999.
- [17] PERSSON, C.M., CLAEISSON, P.M., LUNKENHEIMER, K., *J. Colloid Interface Sci.* **251**, 182, 2002.
- [18] BELAROUÏ, F., HIRN, M.P., GROHENS, Y., MARIE, P., HOLL, Y., *J. Colloid Interface Sci.* **261**, 336, 2003.
- [19] BELAROUÏ, F., CABANE, B., DORGET, M., GROHENS, Y., MARIE, P., HOLL, Y., *J. Colloid Interface Sci.* **262**, 409, 2003.
- [20] KEKICHEFF, P., CABANE, B., RAWISO, M., *J. Colloid Interface Sci.* **102**, 51, 1984.

- [21] van OS, N.M., HAAK, J.R., RUPERT, L.A.M., Physico-chemical properties of selected anionic, cationic and nonionic surfactants, Chapitre I.3: Alkylarenesulphonates, Ed. Elsevier, p. 83, 1993
- [22] BROWN, W., PU, Z., RYMDEN, R., *J. Phys. Chem.* **92**, 6086, 1988.
- [23] KATO, T., ANZAI, S.-I., SEIMIYA, T., *J. Phys. Chem.* **94**, 7255, 1990.
- [24] FENG, J., YEKTA, A., Winnik, M.A., *Chem. Phys. Lett.* **260**, 296, 1996.
- [25] NAKASHIMA, K., TANAKA, I., *Langmuir* **9**, 90, 1993.
- [26] MAY, W.E., WASIK, S.P., FREEMAN, D.H., *Anal. Chem* **50**, 997, 1978.
- [27] MYUNG- AE HAN CHUNG, M.S., Thèse “Analyse des Microemulsionspolymerisation von Acrylamid mittels Fluoreszenztechniken”, Université Technique de Clausthal (Allemagne), 1997.
- [28] STATHATOS, E., LIANOS, P., DEL MONTE, F., LEVY, D., TSIOURVAS, D., *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **10**, 83, 1997.
- [29] <http://probes.invitrogen.com/handbook/sections/1403.html>
- [30] BINNIG, G., QUATE, C., GERBER, G., *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930, 1986.
- [31] JANDT, K.J., *Surf. Sci.*, **491**, 303, 2001.
- [32] DERJAGUIN, B.V., ABRIKOSOVA, I.I., *Disc. Faraday Soc.* **18**, 33, 1954.
- [33] TABOR, D., WINTERTON, R.H.S., *Proc.Roy. Soc. A* **312**, 435, 1969.
- [34] ISRAELACHVILI, J.N., TABOR, F.R.S., *Proc. R. Soc. Lond. A* **331**, 19 1972.
- [35] ISRAELACHVILI, J.N., *J. Colloid Interface Sci.* **44**, 259, 1973.
- [36] ISRAELACHVILI, J.N., ADAMS, G.E., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.I* **74**, 975, 1978.
- [37] HORN, R.G., ISRAELACHVILI, J.N., *J. Chem. Phys.* **75**, 1400, 1981.
- [38] DOREL, S., Thèse “ Nanostructuration de la muscovite : Une étude par diffraction d'électrons lents en mode oscillant ”, Université de Paris Sud, Centre d'Orsay, 2000.
- [39] CLAESSION, P.M., CHO, D.L., GOLANDER, C.G., KISS, E., PARKER, J.L., *Progr. Colloid Polym. Sci.* **82**, 330, 1990.
- [40] PARKER, J.L., CLAESSION, P.M., CHO, D.L., AHLBERG, A., TIDBLAD, J., BLOMBERG, E., *J. Colloid Interface Sci.* **134**, 449, 1990.
- [41] GAINES, G.L., TABOR, D., *Nature (London)* **178**, 1304, 1956.
- [42] SHUBIN, V.E., KEKICHEFF, P., *J. Colloid Interface Sci.* **155**, 108, 1993.
- [43] ANTON, A., STEINLE, J.L., *Techniques de l'ingénieur*, référence **D 2360**, 1997.
- [44] KOHONEN, M.M., MELDRUM, F.C., CHRISTENSON, H.K., *Langmuir* **19**, 975, 2003.

- [45] DERJAGUIN, B., *Kolloid Z.* **69**, 11, 1934.
- [46] WHITE, L.R., *J. Colloid Interface Sci.* **95**, 286, 1983.
- [47] TOLANSKY, S., Multiple-beam interferometry of surfaces and films, Oxford University Press (Clarendon), London, 1948.
- [48] QUON, R.A., LEVINS, J.M., VANDERLICK, T.K., *J. Colloid Interface Sci.* **171**, 474, 1995.
- [49] HORN, R.G., SMITH, D.T., *Appl. Opt.* **30**, 59, 1991.
- [50] STEWART, A.M., *J. Colloid Interface Sci.* **170**, 287, 1995.
- [51] FARRELL, B., BAILEY, A.I., CHAPMAN, D., *Appl. Opt.* **34**, 2914, 1995.
- [52] Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry (3 volumes), edited by LINDON, J.C., TRANTER, G.E., HOLMES, J.L., Academic Press, 2000, p. 1186.
- [53] <http://fmrc.pulmcc.washington.edu/DOCUMENTS/FMRC299.pdf>
- [54] <http://mounier.univ-tln.fr/projet/meef/>
- [55] KASHA, M., *Faraday Discuss. – Chem. Soc.* **9**, 14, 1950.
- [56] McSKIMIN, H.J., *J. Acoust. Soc. Amer.* **24**, 355, 1952.
- [57] HARKINS, W.D., *J. Phys. Chem.* **13**, 381, 1945.
- [58] HARKINS, W.D., *J. Phys. Chem.* **14**, 47, 1946.
- [59] HARKINS, W.D., *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 1428, 1947.
- [60] SMITH, W.V., EWART, R.H., *J. Phys. Chem.* **16**, 592, 1948.
- [61] SMITH, W.V., *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 3695, 1948.
- [62] GARDON, J.L., *J. Polymer Sci.* **9**, 2763, 1971.
- [63] FITCH, R.M., *Br. Polym. J.* **5**, 467, 1973.
- [64] ROE, C.P., *Ind. Eng. Chem.* **60**, 20, 1968.
- [65] BELAROUÏ, F., Thèse “ Distribution d’espèces de faibles masses moléculaires, hydrosolubles et tensioactives dans les films de latex acryliques”, Université de Haute Alsace, Mulhouse, 2002.

CHAPITRE II

ADSORPTION DU SDS SUR DES FILMS DE PEMA :

ETUDE PAR AFM

1 Rappels sur la thermodynamique de l'auto-association des amphiphiles en solutions

Les amphiphiles, outre la propriété de diminuer les tensions aux interfaces en s'y adsorbant, s'assemblent en solution pour former des agrégats à partir d'une concentration seuil appelée concentration micellaire critique (CMC). Ces agrégats peuvent présenter des formes variées – micelles, bicouches, ... - suivant les conditions de la solution. Les forces qui maintiennent les molécules amphiphiles ensemble dans ces agrégats ne sont pas le résultat de liaisons fortes de types covalente ou ionique, mais proviennent d'interactions plus faibles telles que les forces de dispersion (van der Waals), l'interaction hydrophobe, la liaison hydrogène ou les interactions d'écrantage électrostatique.

1.1 Thermodynamique de l'autoassemblage

L'équilibre thermodynamique nécessite que dans un système de molécules contenant des molécules sous forme agrégée ou isolée (monomères), le potentiel chimique de toutes les molécules identiques dans les différents agrégats ou sous forme monomère soit le même. Ceci peut s'exprimer ainsi [1] :

$$\mu = \mu_1^0 + kT \log X_1 = \mu_2^0 + \frac{1}{2} kT \log \frac{1}{2} X_2 = \mu_3^0 + \frac{1}{3} kT \log \frac{1}{3} X_3 = \dots \quad (\text{II-1})$$

monomères

dimères

trimères

ou

$$\mu = \mu_N = \mu_N^0 + \frac{1}{N} kT \log \frac{X_N}{N} \quad (\text{II-2})$$

où μ_N est le potentiel chimique moyen d'une molécule dans un agrégat de nombre d'agrégation N , μ_N^0 la partie standard du potentiel chimique d'une molécule dans l'agrégat de N molécules (ce qui correspond à une énergie libre d'interaction moyenne par particule), et X_N est l'activité (ou la concentration) de molécules dans l'agrégat comportant N molécules.

En utilisant la loi d'action de masse, on peut écrire

$$\text{vitesse d'association} = k_1 X_1^N \quad (\text{II-3})$$

$$\text{vitesse de dissociation} = k_N \frac{X_N}{N} \quad (\text{II-4})$$

où la constante d'équilibre K , définie par le rapport des deux vitesses de réactions, est :

$$K = \frac{k_1}{k_N} = \exp \left[-N \frac{(\mu_N^0 - \mu_1^0)}{kT} \right] \quad (\text{II-5})$$

La combinaison de cette équation avec (II-2) permet de l'écrire sous une forme plus utile :

$$X_N = N \left\{ \frac{X_M}{M} \exp \left[M \frac{\mu_M^0 - \mu_N^0}{kT} \right] \right\}^{\frac{N}{M}} \quad (\text{II-6})$$

où M est un état arbitraire d'agrégation de référence avec un nombre d'agrégation M . En posant $M=1$:

$$X_N = N \left\{ X_1 \exp \left[\frac{\mu_1^0 - \mu_N^0}{kT} \right] \right\}^N \quad (\text{II-7})$$

Les équations (II-6) et (II-7) doivent également obéir à la loi de conservation de la matière :

$$C = X_1 + X_2 + X_3 + \dots = \sum_{N=1}^{\infty} X_N \quad (\text{II-8})$$

Relativement aux unités des énergies libres (μ_N^0), les concentrations C et X peuvent être exprimées en fraction volumique ou en fraction molaire. Cependant C et X_N ne peuvent être supérieurs à 1.

L'équation (II-5) s'applique à un mélange idéal, et n'est donc applicable qu'aux systèmes dilués dans lesquels les interactions entre les agrégats peuvent être ignorées.

1.2 Conditions nécessaires à la formation des agrégats

Les agrégats ne se forment que lorsqu'il existe une différence entre l'énergie de cohésion des molécules dans un agrégat et l'énergie de cohésion des molécules sous leur forme dispersée. Si les molécules dans des agrégats de tailles variées (incluant les monomères) subissent les mêmes interactions avec les molécules voisines quelle que soit leur taille, alors la valeur de μ_N^0 sera identique pour les différents agrégats. L'équation (II-7) devient :

$$X_N = NX_1^N \quad (\text{II-9})$$

Puisque $X_1 < 1$, il vient $X_N \ll X_1$, ce qui signifie que presque toutes les molécules sont dans l'état monomère ($N=1$). Si μ_N^0 varie en fonction de N , l'équation (II-7) montre que la présence de gros agrégats (grandes valeurs de N) devient peu probable.

La condition nécessaire pour la formation de gros agrégats stables est $\mu_N^0 < \mu_1^0$ pour certaines valeurs de N . Cette condition est remplie si par exemple μ_N^0 diminue progressivement lorsque N augmente pour atteindre une valeur minimum ou une valeur constante. La variation de μ_N^0 avec N va ainsi déterminer certaines propriétés physiques des agrégats telles que la taille et la polydispersité.

1.3 La concentration micellaire critique

La détermination de la concentration à laquelle les molécules amphiphiles s'agrègent peut être réalisée à partir de la condition pour la formation d'agrégats.

Considérons à nouveau l'équation (II-7) :

$$X_N = N \left\{ X_1 \exp \left[\frac{\mu_1^0 - \mu_N^0}{kT} \right] \right\}^N$$

Pour des concentrations en molécules isolées (X_1) suffisamment faibles, la valeur :

$$X_1 \exp \left[\frac{\mu_1^0 - \mu_N^0}{kT} \right]$$

est bien inférieure à 1. Ainsi pour de faibles concentrations la quasi-totalité des molécules se retrouve sous forme de monomères, c'est-à-dire $X_1=C$. Cependant, puisque X_N est toujours inférieur à 1, il découle de l'équation (II-7) que lorsque la valeur de X_1 approche

$\exp\left[-\frac{\mu_1^0 - \mu_N^0}{kT}\right]$, elle ne peut augmenter davantage. La concentration en monomères (X_1) à laquelle cette situation se produit est appelée concentration micellaire critique (CMC), et peut donc s'exprimer ainsi :

$$CMC \approx \exp\left[-\frac{\mu_1^0 - \mu_N^0}{kT}\right] \quad (\text{II-10})$$

Cette concentration représente le seuil au-delà duquel l'ajout de molécules résulte en la formation d'agrégats, la concentration de monomère demeurant quasi constante.

2 Adsorption des tensioactifs à l'interface solution de tensioactif-substrat : étude bibliographique

L'adsorption de tensioactifs aux interfaces est déterminée par plusieurs types de forces impliquant notamment l'attraction électrostatique, les liaisons covalentes, hydrogènes, et hydrophobes ainsi que la solvation et la désolvation d'espèces variées. L'étendue et les types de forces impliquées varient en fonction du substrat et des molécules s'y adsorbant, ainsi que suivant les caractéristiques du solvant et des composés annexes (sel...) qui y sont dissous.

2.1 Aspects thermodynamiques de l'adsorption des tensioactifs

L'adsorption est essentiellement une partition sélective de molécules de tensioactifs sur la région interfaciale. Ceci résulte d'interactions énergétiquement plus favorables entre les espèces adsorbées et les espèces chimiques situées à l'interface qu'entre les molécules de tensioactif et la phase aqueuse continue. Le moteur de l'adsorption, l'énergie libre d'adsorption ΔG_{ads}^0 , est la somme de diverses contributions et peut être écrite comme [2] :

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta G_{elec}^0 + \Delta G_{chem}^0 + \Delta G_{C-C}^0 + \Delta G_{C-S}^0 + \Delta G_H^0 + \Delta G_{H_2O}^0 + \dots \quad (\text{II-11})$$

où les différents termes sont définis par :

- ΔG_{elec}^0 : terme d'interaction électrostatique
- ΔG_{chem}^0 : terme lié à la formation éventuelle de liaisons covalentes

- ΔG_{C-C}^0 : terme représentant les interactions latérales cohésives entre les chaînes hydrocarbonées des molécules de tensioactif
- ΔG_{C-S}^0 : terme d'interaction entre les chaînes hydrocarbonées des tensioactifs et les sites hydrophobes de la surface
- ΔG_H^0 : terme de contribution des liaisons hydrogène
- $\Delta G_{H_2O}^0$: terme représentant la modification d'énergie consécutive au changement de solvation de la surface et des espèces adsorbées sous l'effet de l'adsorption.

Cette représentation de l'énergie libre d'adsorption permet d'illustrer les différentes contributions à l'adsorption. Ces termes sont interdépendants et leur importance respective sera fonction des conditions dans lesquelles se produit l'adsorption : nature du substrat, concentration du tensioactif, pH, présence de sel...

2.1.1 Les interactions électrostatiques

Le terme représentant les interactions électrostatiques, ΔG_{elec}^0 , correspond aux contributions de l'interaction coulombienne et d'une interaction dipolaire éventuelle. Ainsi :

$$\Delta G_{elec}^0 = \Delta G_{coul}^0 + \Delta G_{dip}^0 \quad (\text{II-12})$$

avec [2] :

$$\Delta G_{coul}^0 = zF\psi_\delta \quad (\text{II-13})$$

où z est la valence des espèces adsorbées, F la constante de Faraday et ψ_δ le potentiel dans la couche de Stern, et [3] :

$$\Delta G_{dip}^0 = \sum_j \Delta n_j \mu_j E_{ads} \quad (\text{II-14})$$

où Δn_j est la variation du nombre de molécules (dipôles) adsorbés j , μ_j le moment dipolaire de l'espèce j , et E_{ads} l'intensité du champ électrique dans la couche de Stern.

Si la contribution dipolaire est négligeable, ΔG_{elec}^0 ne comprend plus que les interactions d'origine coulombienne et trois cas d'adsorption peuvent être distingués :

- Le tensioactif est de signe opposé au potentiel de la surface. Ceci est notamment le cas lors de l'adsorption d'un tensioactif anionique sur une surface de charge positive, et inversement. Ainsi, $zF\psi_\delta < 0$, favorisant le processus d'adsorption.

- Le tensioactif est de même signe que le potentiel de la surface. Ainsi, $zF\psi_\delta > 0$ et ΔG_{elec}^0 s'oppose à l'adsorption¹.
- Lorsque le point isoélectrique de la surface a été dépassé, l'adsorption de tensioactif peut se poursuivre alors que la surface est devenue de signe identique à celui du tensioactif. Ceci s'explique par l'implication d'autres contributions à l'adsorption, notamment hydrophobes.

Les interactions électrostatiques influent sur l'adsorption dans les premiers stades, lorsque la concentration en tensioactif en solution est faible. Les mécanismes entrant en jeu dans l'adsorption sont l'appariement et l'échange d'ions. L'appariement d'ions correspond à l'adsorption du tensioactif sur des sites de la surface non occupés par des contre-ions, tandis que l'échange d'ions consiste à remplacer un contre-ion sur la surface par un tensioactif.

2.1.2 Les interactions inter-chaînes

Les interactions chaîne-chaîne sont à l'origine de l'augmentation brutale de la quantité de tensioactif adsorbé sur une surface à partir de la concentration d'agrégation en surface critique (CSAC), qui est la concentration seuil pour la formation d'agrégats de surface et qui dépend du système étudié et des conditions (pH, force ionique...). L'origine de la formation de ces agrégats est identique à celle de la formation des micelles en solutions : les interactions hydrophobes favorables entre les chaînes hydrocarbonées des tensioactifs permettent aux tensioactifs de s'organiser en structures bidimensionnelles sur la surface. Ces structures peuvent être de plusieurs natures : hémimicelles (demi-micelles adsorbées) [4], admicelles (micelles complètes adsorbées) [5][6], monocouches, bicouches [7] ... Il est cependant à noter que les chaînes doivent posséder au moins huit atomes de carbone pour que les interactions hydrophobes puissent intervenir dans les mécanismes de physisorption des tensioactifs ioniques [5].

¹ A noter que même si ΔG_{elec}^0 s'oppose à l'adsorption, d'autres termes de ΔG_{ads}^0 peuvent la favoriser.

2.1.3 Les interactions chimiques

Des interactions de nature chimique peuvent également intervenir dans le processus d'adsorption :

- *Liaisons covalentes* : cela est surtout le cas sur des surfaces minérales.
- *Liaisons hydrogène* : elles se forment surtout pour des interactions entre des surfaces hydrophiles minérales (la silice par exemple) possédant des groupements hydroxyles et des tensioactifs possédant des groupes donneurs d'électrons (groupes phénoliques, carboxyliques...) [8].
- *Polarisation d'électrons π* : il a été montré [8] que l'adsorption de certains groupes se produit par polarisation d'électrons p ou π sur une surface possédant une forte charge positive.

2.2 Mécanismes et modèles d'adsorption à l'équilibre : caractérisation par des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption représentent la quantité de tensioactif adsorbé sur une interface (également appelée excès de surface) en fonction de la concentration de tensioactif en solution aqueuse et sont très largement employés pour étudier l'adsorption des tensioactifs aux interfaces et plus particulièrement à l'interface solution-surface solide. Ils ont été réalisés pour une grande variété de systèmes tensioactif-substrat (surfaces hydrophiles, hydrophobes, chargées ou non... et tensioactifs ioniques, non ioniques, de longueurs de chaîne hydrocarbonée et de structures variées...) et pour différentes conditions de solution (pH, force ionique...). Des modèles d'adsorption ont été proposés à partir de la forme de ces isothermes pour expliquer les comportements observés. Les deux modèles principaux, le modèle d'adsorption à 4 régions et le modèle d'adsorption à 2 étapes, sont présentés. Ces modèles traitent de l'adsorption de tensioactifs sur des surfaces hydrophiles.

2.2.1 Le modèle d'adsorption à quatre régions

Le modèle d'adsorption à quatre régions (ou « reverse orientation model ») a été proposé par Somasundaran et Fuerstenau [6] et décrit l'allure des isothermes d'adsorption

lorsqu'ils sont tracés en échelle log-log. Il a été déterminé expérimentalement que cette analyse s'applique avec succès pour modéliser les comportements d'adsorption sur l'alumine et la rutile [9][10] notamment. Un tel isotherme est présenté sur la Figure II-1 :

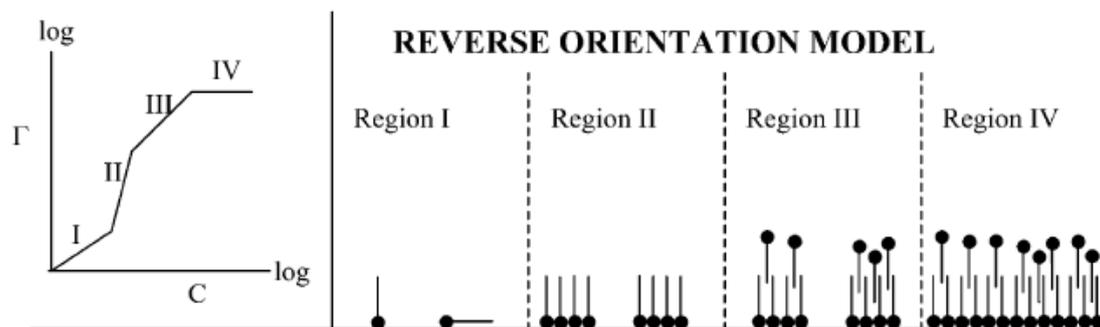


Figure II-1 : Isotherme d'adsorption et schémas d'adsorption explicatifs du modèle à quatre régions tel qu'il est envisagé par Somasundaran et Fuerstenau [6]. Schéma tiré de [9].

La décomposition de l'isotherme en quatre régions est réalisée ainsi :

- *Région I* : lorsque la concentration en tensioactif en solution est faible, les monomères (les molécules de tensioactif) s'adsorbent individuellement de manière électrostatique sur la surface. Les interactions entre les tensioactifs adsorbés sont inexistantes. Les têtes polaires s'adsorbent contre la surface [11][12], les chaînes hydrocarbonées étant de ce fait tournées vers la solution. Des chaînes hydrocarbonées peuvent néanmoins interagir avec des régions hydrophobes éventuelles de la surface [9]. La pente de l'isotherme est égale à 1.
- *Région II* : des interactions latérales fortes apparaissent, conduisant à la formation d'agrégats sur la surface appelés hémimicelles. Cette association a pour effet d'augmenter la quantité de tensioactif adsorbée et se traduit sur l'isotherme d'adsorption par une pente plus élevée. Les chaînes hydrophobes étant orientées vers la solution, des patches hydrophobes sont présents sur la surface.
- *Région III* : les agrégats primaires croissent sans que leur nombre ne varie, une bicouche asymétrique est formée, et la présence de têtes hydrophiles pointant vers la solution augmente le caractère hydrophile de la surface. La transition entre les régions II et III serait due à la neutralisation de la charge de la surface [9]. La pente de l'isotherme est plus faible qu'elle ne l'est dans la région II.

- *Région IV* : la CMC est atteinte et la quantité adsorbée reste constante. La surface est supposée former une bicouche complète. Toute augmentation de la concentration de la solution de tensioactif n'accroît pas la quantité de tensioactif adsorbé.

2.2.2 Le modèle d'adsorption à deux étapes

Le modèle d'adsorption à deux étapes découle de la représentation en échelle linéaire de l'isotherme d'adsorption, qui présente deux plateaux séparés par un accroissement élevé de l'adsorption à proximité de la CMC. De nombreuses descriptions d'isothermes à deux étapes s'intéressant à divers types de systèmes tensioactif-substrat sont présentés dans la littérature (par exemple [13][14]). Dans les travaux présentés avant l'utilisation de l'AFM pour imager les structures adsorbées sur des substrats, la forme de ces isothermes a été fréquemment interprétée comme indiquant la formation d'une monocouche hydrophobe (premier plateau) puis d'une bicouche (second plateau) [9]. Des exceptions notables à ce mécanisme ont été proposées et sont présentées sur la Figure II-2.

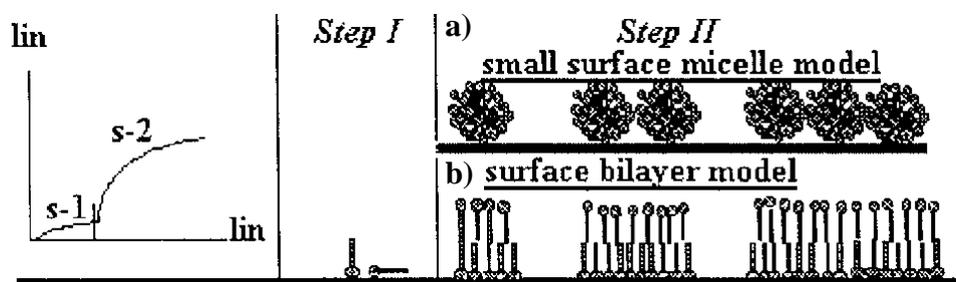


Figure II-2 : Isotherme d'adsorption et a) schéma décrivant les étapes de l'adsorption pour un modèle d'adsorption à deux étapes tel qu'il est envisagé par Gao, Gu *et al.* [16] ; b) schéma décrivant les étapes de l'adsorption pour un modèle d'adsorption à deux étapes tel qu'il est envisagé par Harwell *et al.* [4] et Yeskie et Harwell [15] . Schéma tiré de [11].

L'une d'entre elle a été suggérée par Harwell *et al.* [4][15] pour l'adsorption de tensioactifs cationiques sur la silice. L'isotherme d'adsorption et le schéma décrivant les étapes de l'adsorption sont présentés en Figure II-2b. Selon ce modèle, nommé « surface bilayer model », des structures locales bicouches forment des patches sur la surface solide à la CSAC, appelées admicelles. Elles se forment dans la région II. Par croissance en nombre et en taille

elles peuvent éventuellement former une bicouche plus ou moins complète lorsque la concentration en tensioactifs dans la solution augmente.

Une autre interprétation de l'adsorption pour ce modèle à deux étapes a été proposée par Gao, Gu *et al.* [16] pour l'adsorption d'halogénures d'alkylpyridinium sur la silice. L'isotherme d'adsorption et le schéma décrivant les étapes de l'adsorption sont présentés en Figure II-2a. Ce modèle est également nommé « small surface micelle model ». Dans la première étape, les tensioactifs sont adsorbés par des interactions avec la surface solide identiques à celles postulées pour la région I du modèle d'adsorption à quatre régions. Dans la seconde étape, les tensioactifs s'adsorbent via des interactions entre les tensioactifs adsorbés pour former des admicelles.

2.2.3 Comparaison des deux modèles d'adsorption

Les différences majeures entre les deux modèles proposés pour interpréter l'adsorption de tensioactifs à l'interface solution-substrat résident dans la concentration à partir de laquelle les agrégats se forment – cette concentration étant plus élevée dans le modèle à deux étapes que dans le modèle à quatre régions – et dans la structure des agrégats obtenus – formation d'hémimicelles de type bicouche pour le modèle à quatre régions, et admicelles pour le modèle à deux étapes postulé par Gao, Gu *et al.* Les expériences réalisées montrent que chacun de ces modèles présente une part de vérité.

2.3 Agrégation à l'interface solution de tensioactifs-substrat

2.3.1 Paramètres influençant l'adsorption

Un grand nombre de systèmes solution de tensioactifs-substrat sous différentes conditions expérimentales ont été étudiés dans la littérature.

Il apparaît que les facteurs affectant l'adsorption des tensioactifs à l'interface solution-substrat solide sont de plusieurs natures. Ainsi, Piirma *et al.* [17] ont noté qu'une augmentation de la température hausse légèrement les quantités de tensioactif adsorbé. L'ajout d'un électrolyte produit le même effet car plus la concentration en électrolyte est

élevée, plus les charges des tensioactifs sont écrantées, limitant les répulsions électrostatiques entre les têtes polaires. En outre, plus la chaîne alkyle est longue, plus l'aire par molécule diminue, et donc plus la quantité de tensioactif adsorbée croît. Velegol *et al.* [18] ont analysé plus en détails l'effet de contre-ion sur les isothermes, la cinétique et les structures d'adsorption. En utilisant des contre-ions ayant des affinités différentes avec la tête polaire du tensioactif étudié, les structures d'adsorption peuvent se modifier. Ainsi, les agrégats de bromure d'hexadecyltriméthylammonium (CTAB) sur une surface de silice sont passés d'une forme circulaire à une forme de ver en modifiant les contre-ions du Cl⁻ au Br⁻. A noter que ces observations sont surtout valables, selon les auteurs, pour des concentrations supérieures à la CMC, l'effet du contre-ion étant minime pour les concentrations inférieures à la CMC. Chorro *et al.* [19] ont étudié l'état de la surface sur l'adsorption (silice brute et silice traitée), et Harwell *et al.* [4] ont observé que les agrégats se forment sur les hétérogénéités de la surface et que la charge de la surface, fonction du pH de la solution, influe sur l'adsorption du tensioactif.

2.3.2 Adsorption sur des surfaces hydrophobes

L'adsorption sur des surfaces hydrophiles de tensioactifs notamment cationiques [18]-[23], anioniques [24] et neutres [25][26] représente une forte proportion des études ayant été menées, dans lesquelles différentes structures ont été observées pour les tensioactifs adsorbés à l'interface solution-substrat : hémimicelles [24], monocouches, bicouches incomplètes [22] ou continues [26]...

Les études qui nous concernent plus directement s'intéressent à l'adsorption d'un tensioactif anionique sur un substrat hydrophobe de polymère amorphe, comme cela est le cas dans le cadre de cette thèse pour l'adsorption du SDS sur un substrat de PEMA. L'adsorption du SDS sur divers substrats hydrophobes a fait l'objet de quelques investigations [27]-[32]. Ainsi, des examens de l'adsorption du SDS (quantité adsorbées et/ou structures des agrégats de surface) ont été réalisées sur des monocouches hydrophobes déposées sur un substrat par silanisation ou déposition de monocouches hydrophobes auto-organisées (SAMs) sur de l'or par exemple [27][28][30][31], et où des hémimicelles de surface ont notamment été observées [30]. Des surfaces hydrophobes cristallines de graphite ont également été étudiées, notamment par AFM [33], et ont permis d'observer des hémicylindres de SDS à l'interface solution de SDS-graphite. Une étude à l'aide d'une méthode spectroscopique a permis de vérifier

expérimentalement l'hypothèse selon laquelle les tensioactifs s'adsorbent sur une surface hydrophobe en présentant leur partie hydrocarbonée contre la surface, la tête polaire étant orientée vers la solution [34]. Warr [35] a précisé que la structure adsorbée est clairement sensible aux détails de la surface hydrophobe, alors que cela est moins le cas pour des surfaces hydrophiles. Cependant très peu d'investigations ont été menées concernant le SDS (ou tout autre tensioactif) sur des surfaces de polymère amorphe. Une étude de Turner *et al.* [32] s'est attachée à analyser la structure et la quantité adsorbée de SDS sur un film de polystyrène (PS) déposé par spin-coating sur un substrat de silicium (épaisseur du film : 27,5-50nm et rugosité : $1\pm 0,1$ nm) par réflectivité des neutrons et par IR-ATR. Les isothermes d'adsorption obtenus montrent qu'à la fois l'épaisseur et la fraction volumique de la couche de SDS adsorbée sur le film de PS augmentent jusqu'à atteindre une valeur plateau au-dessus de la CMC, où l'aire par molécule est d'environ 42\AA^2 . Ils ont en outre observé une diminution de la quantité totale de SDS adsorbée au-dessus de la CMC. Ce phénomène singulier a été interprété comme étant dû à la présence de dodécanol issu de l'hydrolyse du SDS qui est une espèce tensioactive. Ainsi, le dodécanol s'adsorberait également sur le film de PS à faible concentration, mais est solubilisé dans les micelles de SDS à plus haute concentration. La couche adsorbée obtenue a une épaisseur de $1,5\pm 0,2$ nm ce qui correspond à la longueur de la molécule de SDS étendue. Les auteurs indiquent également l'absence d'indications permettant de supposer la présence de plus d'une monocouche de SDS sur le film de PS, bien que la présence d'une monocouche complètement formée ne soit pas explicitement exprimée. L'adsorption du SDS sur des latex a également été étudiée [14][17]. Les travaux menés par Piirma *et al.* [17] se sont attachés à analyser l'adsorption du SDS sur les particules de latex de PS, poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) et de leurs copolymères en fonction entre autre de la taille de la particule de latex et de la nature du polymère. Il apparaît que le taux de saturation en tensioactif de la surface augmente linéairement avec la taille des particules au-delà d'une taille seuil de 50nm, ce qui est interprété comme étant un effet de courbure de la surface, et que l'aire à saturation du polymère est fortement dépendante de la nature du polymère. Ainsi, l'aire par molécule du SDS augmente lorsque la proportion de méthacrylate de méthyle augmente dans le copolymère PS-PMMA pour atteindre une valeur maximale de 152\AA^2 pour le latex de PMMA, contre 47\AA^2 pour le latex de PS. Les auteurs ont interprété ce résultat en arguant que lorsque la polarité de la surface augmente (le PMMA étant plus polaire que le PS), l'affinité entre le tensioactif et la surface de la particule n'est plus aussi forte que celle entre les molécules de tensioactif elles-mêmes. Donc plus la polarité du polymère est forte, plus l'aire à saturation est grande. Brown et Zhao [14] ont étudié l'adsorption du SDS

en fonction de la concentration en SDS sur des particules de PS de charge négative faible. Le modèle d'adsorption obtenu suit le modèle à deux étapes : à faibles concentrations en SDS, des molécules isolées d'adsorbent par interaction hydrophobe sur la surface, augmentant la valeur du potentiel zéta². La force motrice initiale est la force hydrophobe puisque la charge du SDS et la charge de la surface de la particule de latex sont identiques, et les tensioactifs s'adsorbent probablement parallèlement à la surface, c'est-à-dire les chaînes alkyles contre la surface ; lorsque la concentration en SDS augmente, les molécules s'adsorbent de manière coopérative et forment des agrégats de surface. La charge négative de la surface diminue ainsi progressivement car l'ensemble des contre-ions ne sont pas dissociés du tensioactif.

L'AFM est employé depuis 1994 dans l'investigation des structures d'adsorption des tensioactifs à l'interface solution de tensioactifs-substrat par les travaux initiaux de Manne *et al.* [36], et est depuis largement exploité [26][33][35][37][38]. Cette technique est adaptée à la détection des structures, particulièrement des structures périodiques, d'une couche adsorbée. Cependant, l'absence de structure latérale dans une image AFM ne signifie pas nécessairement qu'il n'y en a pas : des couches faiblement adhérentes peuvent être affectées voire détruites par la pointe lors de son passage [35]. Trois sources d'incertitudes sont en outre spécifiques à l'AFM : la forme de la pointe, la morphologie de l'agrégat sur la surface de la pointe fortement courbée (car des tensioactifs s'adsorbent également sur la pointe), et les propriétés mécaniques, en particulier la déformabilité, des couches d'agrégats aux forces employées pour l'imagerie [37].

3 Films de PEMA dans l'eau pure

Les premières études menées par AFM ont consisté à étudier le film de PEMA dans l'eau MilliQ dégazée. Cela permet de s'assurer du bon ancrage du film de PEMA sur le substrat de mica (cf CHAPITRE I 3.1.4), au moins sur quelques micromètres carrés, et une telle investigation peut éventuellement permettre de déceler de possibles inhomogénéités chimiques sur la surface lorsqu'elle est immergée dans l'eau. En effet, Chen *et al.* [39] ont observé par SFG (sum frequency generation vibrational spectroscopy) que les chaînes latérales de l'ester d'éthyle sur la surface de PEMA dans l'eau se réorientent pour s'incliner

² Le potentiel zéta traduit la charge de la surface au niveau du plan d'Helmholtz (limite entre la couche de Stern et la couche diffuse).

davantage vers la surface, tout en restant ordonnées, ce phénomène de restructuration de la surface de PEMA dans l'eau étant réversible.

Les résultats obtenus pour le film de PEMA immergé dans l'eau sont présentés sur la Figure II-3.

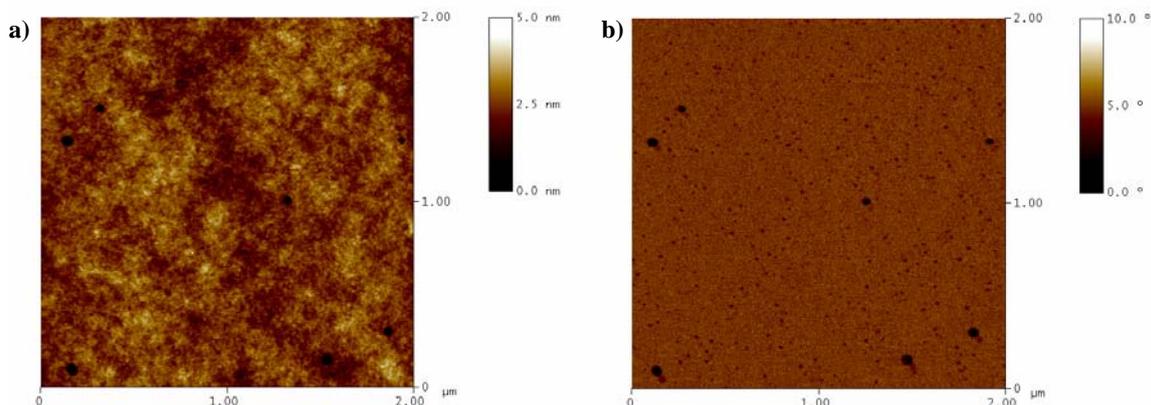


Figure II-3 : Etude par AFM du film de PEMA dans l'eau pure. a) topographie et b) phase. La présence de points sombres en phase, absents de l'image de topographie (à l'exception des gros points noirs qui correspondent à des défauts du film) sont interprétés comme étant dus à des inhomogénéités chimiques de la surface de PEMA lorsqu'elle est immergée dans l'eau. De telles inhomogénéités sont absentes des images du film de PEMA réalisé dans l'air, la phase étant alors parfaitement homogène.

Dans l'air, la topographie et la phase des films de PEMA sont parfaitement homogènes (cf. Figure I-36). Dans l'eau pure, la topographie du film de PEMA est similaire à celle obtenue dans l'air, la rugosité n'étant pas accrue en milieu aqueux. Cependant, la phase présente, outre les défauts de la surface également présents sur la topographie, une multitude de domaines approximativement circulaires de dimensions assez restreintes (quelques dizaines de nanomètres) apparaissant en noir sur l'image ci-dessus. Ils ont été interprétés comme provenant d'inhomogénéités chimiques apparaissant lors de l'immersion du PEMA dans l'eau, ces inhomogénéités donnant lieu à des réponses en phase différentes.

Cependant, il n'est pas toujours possible de détecter de telles inhomogénéités. En effet, l'immersion du PEMA, hydrophobe, dans l'eau, génère habituellement la formation de bulles à la surface du film polymère, comme cela est montré sur la Figure II-4.

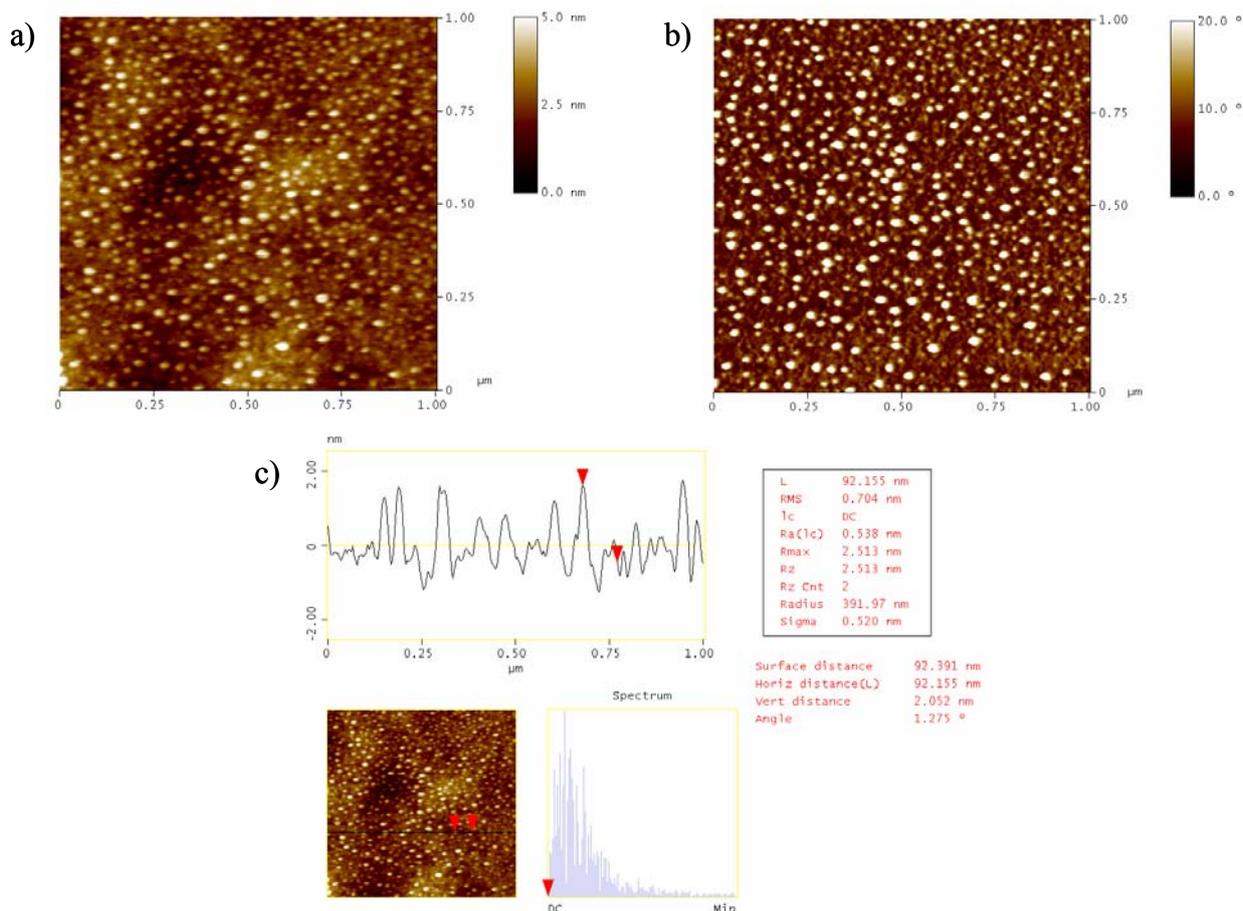


Figure II-4 : Etude par AFM du film de PEMA dans l'eau pure. a) topographie, b) phase, c) analyse d'une section de l'image en topographie pour rendre compte de la hauteur des objets présents sur le film de PEMA. Les points blancs apparaissant tant en topographie qu'en phase représentent des bulles d'air adsorbées à la surface du film et sont dues à l'hydrophobicité du PEMA. L'analyse de section (c) montre que ces bulles sont de dimension submicrométriques ($\sim 0,1\mu\text{m}$).

Les nombreux objets présents sur le film de PEMA, représentés en blanc sur les images, ne correspondent pas à des inhomogénéités chimiques mais ont été interprétés comme étant des nanobulles d'air adsorbées à la surface du PEMA du fait du caractère hydrophobe de celui-ci (cf. valeurs d'angles d'avancée et de retrait des angles de contact de l'eau sur le film de PEMA présentés au CHAPITRE I 3.1.4), et apparaissent même après un dégazage très poussé de l'eau MilliQ³. La présence de bulles sur des surfaces hydrophobes immergées dans l'eau a déjà été observée par plusieurs études (des exemples sont fournis dans la revue [40]). Nous nous sommes néanmoins assurés, avant de présenter cette interprétation, que la cellule permettant les études par AFM dans l'eau ou en solutions aqueuses n'est pas contaminée par

³ Le dégazage de l'eau à l'aide d'une pompe à palette à piège froid a notamment été testé.

des traces d'expériences précédentes (résidus éventuels de tensioactifs, polyélectrolytes...). Les surfaces de PEMA sur lesquelles une goutte d'eau est déposée (sans employer la cellule pour les analyses liquides) présentent également ces bulles. Enfin, il ne s'agit pas d'une contamination liée à l'eau MilliQ, de l'eau provenant d'autres systèmes de purification disponibles au laboratoire donnant des résultats identiques. L'analyse de section de la figure ci-dessus indique clairement que ces bulles ont une largeur de quelques dizaines de nanomètres (à noter que l'AFM ne permet pas d'obtenir des diamètres de particules réels car les tailles des structures sont convoluées par la pointe) et une hauteur de l'ordre de 1 à 2 nanomètres.

Ces nanobulles sont très aisées à imager, et plusieurs passages sur une même zone à des forces d'appui importantes ne perturbent pas les nanobulles.

La présence de ces nanobulles sur le film de PEMA lors de son immersion dans l'eau a des conséquences sur certaines expériences en SFA qui sont présentées au Chapitre III 4.

4 Structures d'adsorption du SDS sur le PEMA : étude en fonction de la concentration de SDS en solution aqueuse

4.1 Introduction

L'étude de l'adsorption du SDS sur le film de PEMA en fonction de la concentration a été menée dans le but de déterminer les structures d'adsorption et la densité de tensioactif susceptibles de se désorber lors du rapprochement des surfaces dans une expérience de SFA et permettre ainsi d'interpréter certains résultats en termes de structures et/ou de couverture de la surface.

Les analyses par AFM sont réalisées en prenant soin de se placer dans les mêmes conditions expérimentales que lors des investigations par SFA (voir chapitre III), la seule différence étant la géométrie des surfaces, hémicylindriques dans une expérience de SFA, et planes lors des études par AFM, les études sur les surfaces courbées employées en SFA n'étant pas réalisables dans la cellule pour les analyses en solutions de l'AFM du fait de l'encombrement stérique dans la cellule AFM de petite taille. Ainsi, un temps d'adsorption

d'une nuit est observé avant d'imager les surfaces afin de s'assurer avec certitude que l'équilibre soit atteint⁴.

Plusieurs facteurs rendent l'obtention d'images de bonne qualité et reproductibles extrêmement délicate :

- L'interaction entre les molécules de SDS et le PEMA est assez faible, et chaque passage de la pointe tend à déplacer et/ou détruire les agrégats de surface. De ce fait, chaque zone de la surface ne peut être balayée qu'une, voire deux fois.
- Les structures observées sont « molles », donc déformables par la pointe, et les agrégats sont fréquemment « étirés » dans le sens du balayage.
- Pour une même concentration, certaines expériences présentent des densités de structures de SDS adsorbées jusqu'à 100 fois plus faibles que d'autres. Ceci a été explicité comme étant issu de plusieurs effets. Tout d'abord, suivant la courbure de la pointe, à force d'appui constante, la pression exercée sur le système n'est pas équivalente. La pression étant une force par unité de surface, si la surface de la pointe diminue, à force constante, la pression augmente et inversement. Lorsque la pression exercée localement est trop importante, les agrégats peuvent être déplacés (voire détruits), diminuant de fait le nombre, et donc la densité d'agrégats. En outre, une très faible variation de la constante de raideur entre deux leviers différents peut avoir les mêmes conséquences sur de si petites échelles de taille. Enfin, la pointe n'est pas neutre vis-à-vis de l'adsorption de tensioactifs. Ainsi, des agrégats peuvent également se former sur la pointe, donnant lieu à la présence de « répliques », c'est-à-dire de structures dédoublées sur la surface, augmentant artificiellement la densité des structures adsorbées. Ainsi, l'emploi d'un même type de pointe pour toutes les expériences ne permet pas de garantir la reproductibilité des mesures.

Par conséquent, les images présentées sont celles pour lesquelles ces différents artefacts sont inexistantes ou extrêmement faibles.

Ainsi, bien que bon nombre de concentrations en SDS aient été étudiées, seules certaines investigations à 1/10 CMC, à la CMC et 10 CMC ont permis d'obtenir des images probantes.

⁴ Une image du système juste après injection de la solution de SDS est néanmoins réalisée pour s'assurer du bon fonctionnement du dispositif : état de la pointe, de la surface...

4.2 Adsorption du SDS sur le PEMA en fonction de la concentration en SDS en solution aqueuse

Les images obtenues pour l'adsorption du SDS sur le PEMA pour une concentration de SDS en solution aqueuse de 1/10 CMC sont présentées en Figure II-5. L'injection de ces solutions de SDS, contrairement à l'injection d'eau pure, ne conduit pas à la formation de bulles sur le film de PEMA. Ceci est lié à la présence du SDS sur la surface de PEMA qui diminue le caractère hydrophobe de la surface. La présence d'agrégats approximativement circulaires ressort très clairement sur les images, tant en phase qu'en topographie. Un effet cinétique d'apparition de ces structures est à noter, celles-ci n'étant pas observées dans l'heure suivant l'injection de la solution de SDS. L'analyse de la section d'une de ces images indique que ces agrégats ont une hauteur d'environ 2,1nm. Cette dimension est de l'ordre de celle de la longueur de la molécule de SDS étendue ([32] par exemple). Les structures formées correspondent donc à des « galettes », que nous nommerons par commodité hémimicelles dans la suite même si les dimensions latérales sont très largement supérieures à la taille d'une micelle. L'AFM ne permet pas de déterminer précisément les dimensions latérales des objets à cause de la courbure de la pointe ; cependant la taille des agrégats convolués par la courbure de la pointe est d'environ 30nm. Ainsi, pour une concentration en volume de 1/10 CMC, le SDS ne recouvre pas totalement la surface de PEMA. Des analyses d'images ont montré que le taux de couverture de la surface est de l'ordre de 4%.

Les images obtenues pour l'adsorption du SDS sur le PEMA pour une concentration de SDS correspondant à la CMC sont présentées en Figure II-6. Les structures observées sont équivalentes à celles obtenues à plus faible concentration, et leurs dimensions latérales et la hauteur sont également identiques. En outre, la densité de ces objets n'est pas supérieure à celle à 1/10CMC, le taux de couverture de la surface étant de l'ordre de 2%. Il est à noter que ces valeurs sont à considérer comme une indication qualitative du taux de couverture de la surface et non comme une valeur quantitative. L'analyse de ce type d'image est extrêmement délicate du fait de la petite taille des objets (typiquement quelques pixels), et il est quelques fois difficile de différencier ce qui représente un objet de ce qui correspond à du bruit de fond.

Les images obtenues pour l'adsorption du SDS sur le PEMA pour une concentration de SDS en solution aqueuse à 10 CMC sont présentées en Figure II-7. La concentration étant 100 fois plus élevée que la plus faible des concentrations étudiées, la percolation des agrégats voire la formation d'une couche continue faisait partie des hypothèses envisagées. Les structures d'adsorption sont, à l'opposé de ce qui est observé à 1/10 CMC, visibles dès

l'injection de la solution de SDS à 10 CMC, et correspondent comme précédemment à des hémimicelles, dont les dimensions n'ont pas varié par rapport à ce qui a été observé à plus faible concentration. Cependant leur nombre s'est accru et le taux de couverture de la surface avoisine désormais les 20%. Ainsi, la structure d'adsorption du SDS ne varie ni latéralement ni en hauteur entre 1/10 CMC et 10 CMC ; à 1/10CMC et à la CMC, le taux de couverture de la surface par les agrégats reste faible et constant, tandis qu'à 10CMC il est multiplié par plus de cinq.

En appliquant une force d'appui très élevée, une zone de la surface pour une concentration de 10CMC a été grattée avec la pointe pour vérifier que les hémimicelles s'adsorbent directement sur le polymère et non sur une éventuelle monocouche (voire bicouche) de SDS adsorbée sur le PEMA. La Figure II-8 présente le résultat obtenu. L'analyse de la section de l'image en topographie ne montre aucune variation de hauteur significative (c'est-à-dire traduisant une adsorption quelconque de SDS) entre la zone grattée et le reste de la surface, hormis là où se situent les hémimicelles. Ces structures sont donc adsorbées directement sur le PEMA. La même opération réalisée sur des surfaces de PEMA immergées dans du SDS à 1/10CMC donne un résultat identique.

Un phénomène surprenant est l'impression de la présence d'un « creux » au centre des micelles sur certaines des images obtenues, comme cela est illustré par exemple pour la concentration de 10CMC sur la Figure II-9. Ce creux ne semble pas correspondre à un effondrement de l'agrégat en son centre, les analyses de section ne mettant pas en évidence un tel fait. La présence de creux au centre de micelles de surface a déjà été observée par AFM dans le cas d'alcane semi-fluorés déposés par Langmuir-Blodgett sur des substrats de silicium [41]. Les structures analysées sont moins fragiles que celles de notre étude et l'imagerie est de ce fait beaucoup plus aisée. Les agrégats ont une taille comprise entre 20 et 35nm, similaire à celle des hémimicelles de SDS. Les auteurs ont interprété la présence de ces creux comme résultant de la subdivision de micelles allongées de plus grandes dimensions pour former des cercles. Cependant, cette interprétation est à prendre avec précaution dans notre cas, les expériences réalisées ici étant à la limite de la résolution de la technique, il n'est pas possible de conclure quoi que ce soit à ce sujet. Il serait nécessaire de réaliser des images de structures d'adsorption du SDS sur le PEMA sur des dimensions plus restreintes ($<1\mu\text{m}^2$), mais de telles investigations détruisent les structures adsorbées et il n'est de ce fait pas possible d'accéder à l'information recherchée.

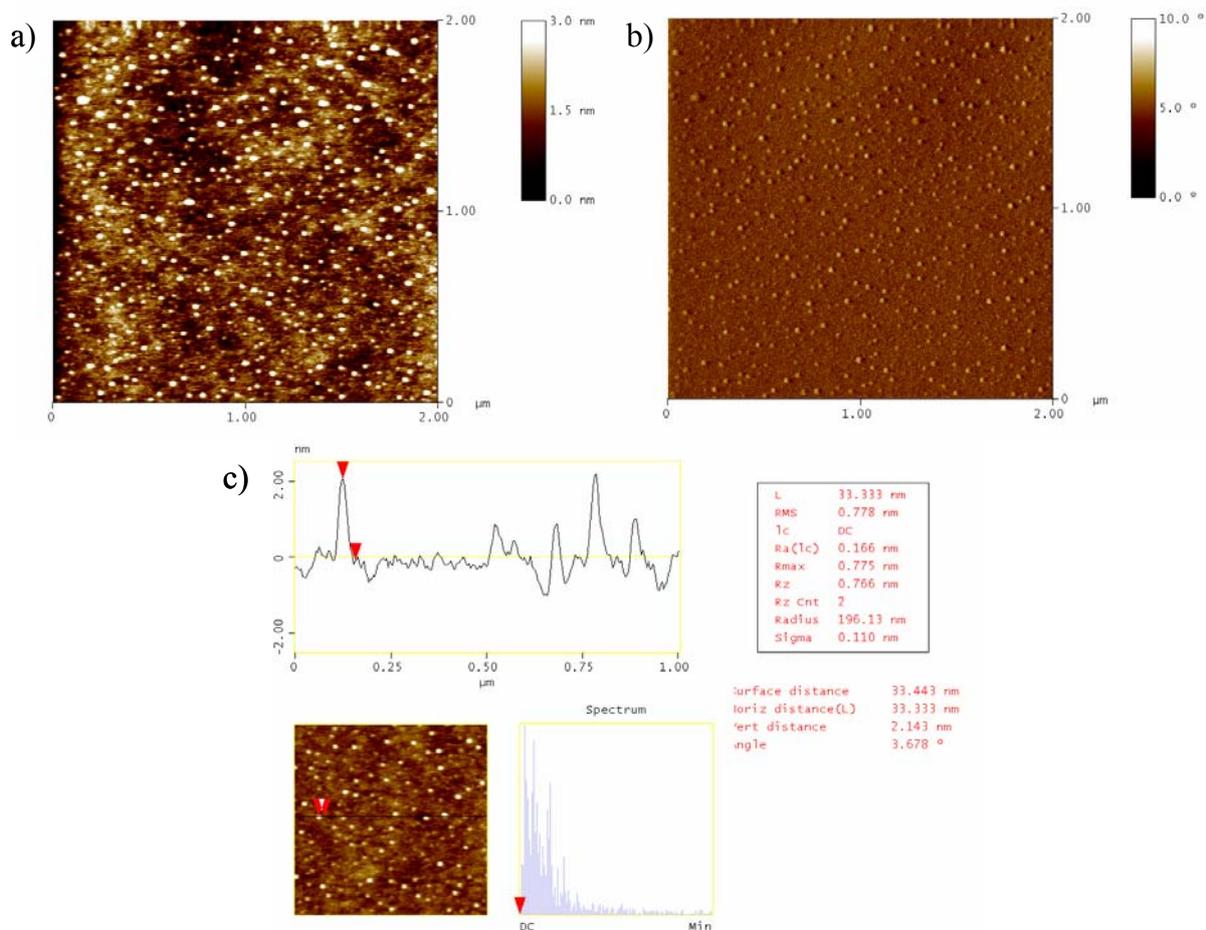


Figure II-5 : Adsorption du SDS sur le PEMA pour une concentration de SDS en volume de 1/10 CMC. a) topographie et b) phase obtenues pour une zone de $4\mu\text{m}^2$; c) analyse d'une section d'une partie agrandie de la topographie présentée en a) permettant de visualiser les dimensions des agrégats présents sur le film de PEMA, et indiquant que ces agrégats forment des hémimicelles, leur hauteur ($\sim 2,1\text{nm}$) étant typiquement celle d'une molécule de SDS tandis que leur extension latérale est environ 6 fois celles d'une micelle (diamètre 4,4nm).

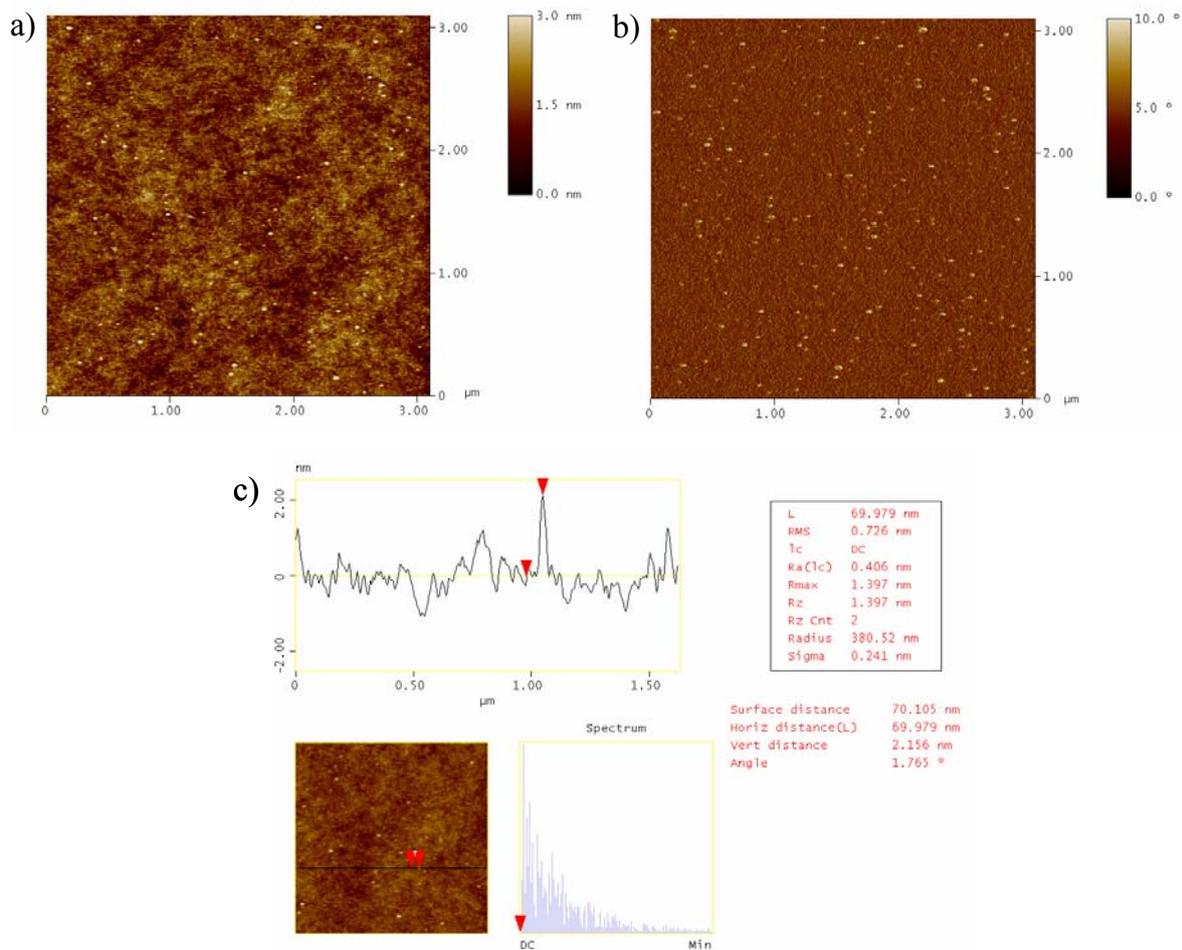


Figure II-6 : Adsorption du SDS sur le PEMA pour une concentration de SDS en volume correspondant à la CMC. a) topographie et b) phase obtenues pour une zone de $9,61 \mu\text{m}^2$; c) analyse d'une section d'une partie agrandie de la topographie présentée en a) permettant de visualiser les dimensions des agrégats présents sur le film de PEMA, et indiquant, comme pour la concentration en SDS de $1/10$ CMC, que ces agrégats forment des hémimicelles, leur dimension en z ($\sim 2,2\text{nm}$) étant typiquement celle d'une molécule de SDS. Les dimensions latérales des hémimicelles sont du même ordre de grandeur qu'à concentration plus faible, et leur densité est équivalente à ce qui a été observé à $1/10\text{CMC}$.

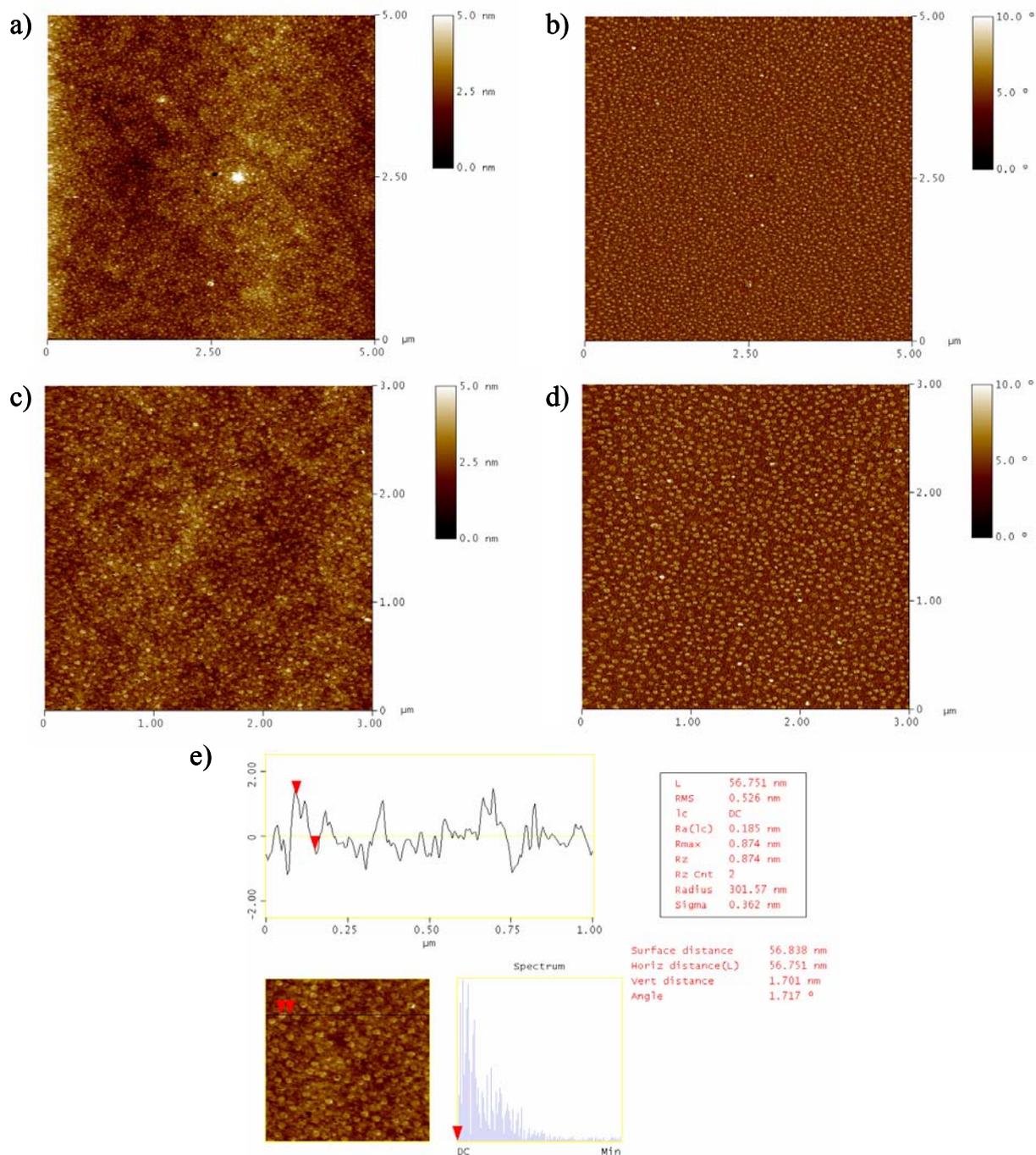


Figure II-7 : Adsorption du SDS sur le PEMA pour une concentration de SDS en volume de 10 CMC. a) topographie et b) phase obtenues pour une zone de $25\mu\text{m}^2$; c) topographie et d) phase obtenues pour une zone de $9\mu\text{m}^2$; e) analyse d'une section d'une partie agrandie de la topographie présentée en c) permettant de visualiser les dimensions des agrégats présents sur le film de PEMA, et indiquant, comme pour la concentration en SDS de 1/10 CMC, que ces agrégats forment des hémimicelles. Les dimensions latérales des hémimicelles n'ont pas varié par rapport à ce qui a été observé à concentration plus faible, mais elles sont présentes en plus grand nombre.

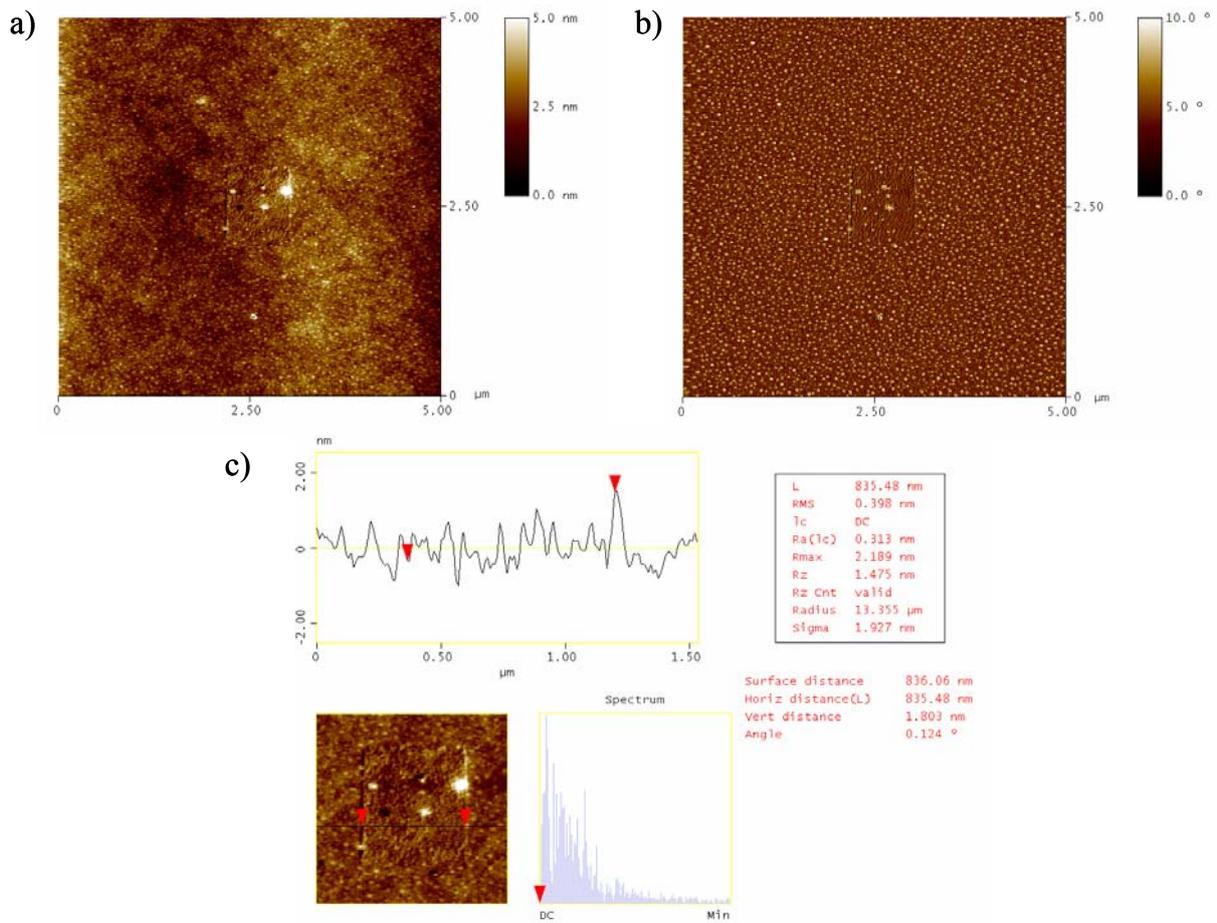


Figure II-8 : Adsorption du SDS sur le PEMA pour une concentration de SDS en volume de 10 CMC. Une partie de la surface, visible sous la forme d'un rectangle au centre des images, a été grattée à l'aide de la pointe pour déterminer si les hémimicelles de SDS s'adsorbent directement sur la surface de polymère ou sur une éventuelle couche de tensioactif sous-jacente. a) topographie et b) phase obtenues pour une zone de $25\mu\text{m}^2$, c) analyse d'une section d'une partie agrandie de la topographie présentée en a) permettant de visualiser en son centre la zone gratté par la pointe, et indiquant, que ces hémimicelles s'adsorbent directement sur le polymère comme le montre l'absence de variation de hauteur entre la zone grattée et le reste de la surface resté intact.

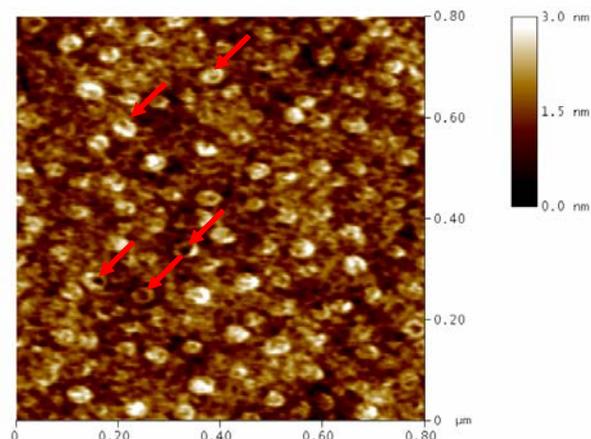


Figure II-9 : Agrandissement d'une image obtenue pour une concentration en SDS de 10CMC. Les flèches rouges indiquent des exemples de structures présentant un creux central.

Afin de déterminer s'il existe une corrélation de position entre les hémimicelles adsorbées à la surface, c'est-à-dire s'il y a des interactions entre les hémimicelles sur le PEMA qui influeraient sur les sites où vient s'adsorber le SDS, ou si leur positionnement est stochastique, la fonction de distribution radiale (cf. CHAPITRE I 2.1.3 pour la méthode de calcul) a été calculée. Seule la concentration la plus élevée permet d'obtenir une telle fonction. En effet, les concentrations plus faibles présentent trop peu d'objets pour obtenir une courbe exploitable, c'est-à-dire présentant un bruit suffisamment limité pour que des conclusions puissent en être tirées. Le résultat obtenu est présenté en Figure II-10.

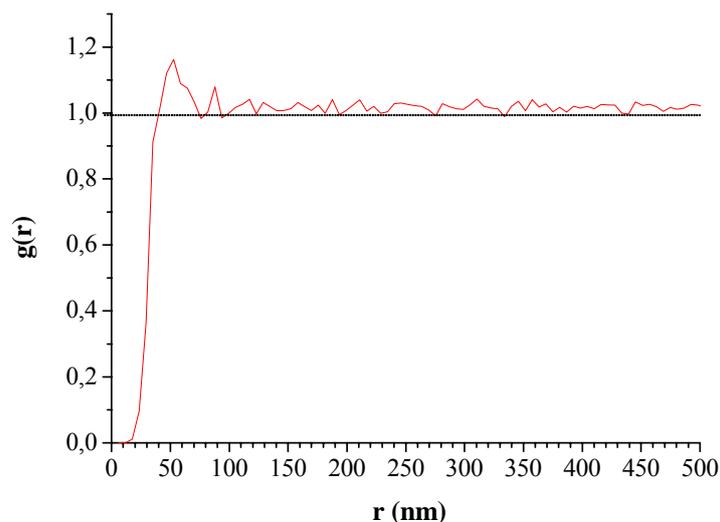


Figure II-10 : Fonction de distribution radiale obtenue pour la concentration de SDS en volume de 10 CMC. Le pic présent à $r \approx 53\text{nm}$ indique une légère corrélation de position entre les objets. Cette valeur représente également la distance moyenne entre les barycentres des agrégats de surface.

Il apparaît un pic situé à $r \approx 53\text{nm}$ pour lequel $g(r) \approx 1,15$. Ceci indique une légère corrélation de position entre les objets, signifiant une certaine organisation dans le positionnement de ces agrégats sur la surface. Pour des valeurs de r plus élevées, $g(r)$ fluctue autour de 1. En outre, la position du pic donne une indication de la distance moyenne entre les barycentres des agrégats de tensioactif adsorbés. Ainsi, à 10CMC, les agrégats ont une hauteur d'environ 2nm, une dimension latérale de 30nm et la distance moyenne entre les barycentres de ces objets est de l'ordre de 53nm.

5 Discussions et conclusions

Les investigations par AFM de la surface de PEMA en contact avec l'eau pure ont révélé la présence de nanobulles d'air à l'interface eau-PEMA. Lors de l'immersion de la surface de PEMA dans des solutions aqueuses de SDS à 1/10 CMC, à la CMC et à 10 CMC, des hémimicelles de SDS ont été observées à la surface du PEMA. La structure d'adsorption du SDS ne varie ni latéralement ni en hauteur entre 1/10 CMC et 10 CMC ; à 1/10CMC et à la CMC, le taux de couverture de la surface par les agrégats reste faible et constant (de l'ordre de quelques %), tandis qu'à 10CMC il est de l'ordre de 20%. Pour la concentration de 10CMC, la détermination de la fonction de distribution radiale de paire permet de mettre en

exergue la présence d'une légère corrélation de position entre les agrégats sur la surface, et de déterminer la distance moyenne entre les barycentres de ces objets – environ 53nm.

Références

- [1] ISRAELACHVILI J.N., Intermolecular and surface forces 2nd Ed, Chapitre 16: Academic Press, p. 345, 1991.
- [2] SOMASUNDARAN, P., SHROTRI, S., HUANG, L., *Pure & Appl. Chem.* **70**, 621, 1998.
- [3] CASTIGNINI, F., Thèse “ Contribution à l’étude des mécanismes de contact émulsion de bitume-granulats. Effets d’un traitement préalable des granulats.”, Université de Haute Alsace, Mulhouse, 2006.
- [4] HARWELL, J.H., HOSKINS, J.C., SCHECHTER, R.S., WADE, W.H., *Langmuir* **1**, 251, 1985.
- [5] FUERSTENAU, D.W., *J. Phys. Chem* **60**, 981, 1956.
- [6] SOMASUNDARAN, P., FUERSTENAU, D.W., *J. Phys. Chem.* **70**, 90, 1966.
- [7] MCGUIGGAN, P.M., PASHLEY, R.M., *J. Colloid Interface Sci.* **124**, 560, 1988.
- [8] SNYDER, L.R., *J. Phys. Chem.* **72**, 489, 1968.
- [9] ATKIN, R., CRAIG, V.S.J., WANLESS, E.J., BIGGS, S., *Adv. Colloid Interface Sci.* **103**, 219, 2003.
- [10] BÖHMER, M.R., KOOPAL, L.K., *Langmuir* **8**, 2660, 1992.
- [11] FAN, A., SOMASUNDARAN, P., TURRO, N.J., *Langmuir* **13**, 506, 1997.
- [12] CHANDAR, P., SOMASUNDARAN, P., WATERMAN, K.C., TURRO, N.J., *J. Phys. Chem.* **91**, 148, 1987.
- [13] RUPPRECHT, H., GU, T., *Colloid Polym. Sci.* **269**, 506, 1991.
- [14] BROWN, W., ZHAO, J., *Macromolecules* **26**, 2711, 1993.
- [15] YESKIE, M.A., HARWELL, .H., *J. Phys. Chem* **92**, 2346, 1988.
- [16] GAO, Y., DU, T., GU, T., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **83**, 2671, 1987.
- [17] PIIRMA, I., CHEN, S.-R., *J. Colloid Interface Sci.* **74**, 90, 1980.
- [18] VELEGOL, S.B., FLEMING, B.D., BIGGS, S., WANLESS, E.J., TILTON, R.D., *Langmuir* **16**, 2548, 2000.
- [19] CHORRO, M., CHORRO, C., DOLLADILLE, O., PARTIKA, S., ZANA, R., *J. Colloid Interface Sci.* **210**, 134, 1999.
- [20] HERDER, P.C., CLAEISSON, P.M., HERDER, C.H., *J. Colloid Interface Sci.* **119**, 155, 1987.

- [21] PASHLEY, R.M., McGUIGGAN, P.M., HORN, R.G., NINHAM, B.W., *J. Colloid Interface Sci.* **126**, 569, 1988.
- [22] McDERMOTT, D.C., McCARNEY, J., THOMAS, R.K., RENNIE, A.R., *J. Colloid Interface Sci.* **162**, 304, 1994.
- [23] WÄNGNERUD, P., JÖNSSON, B., *Langmuir* **10**, 3268, 1994.
- [24] CHANDAR, P., SOMASUNDARAN, P., TURRO, N.J., *J. Colloid Interface Sci.* **117**, 31, 1987.
- [25] BRINCK, J., JÖNSSON, B., *Langmuir* **14**, 1058, 1998.
- [26] DONG, J., MAO, G., *Langmuir* **16**, 6641, 2000.
- [27] MONTGOMERY Jr, M.E., WIRTH, M.J., *Langmuir* **10**, 861, 1994.
- [28] TULPAR, A., DUCKER, W.A., *J. Phys. Chem.* **108**, 1667, 2004.
- [29] DUTSCHK, V., SABBATUVSKIY, K.G., STOLZ, M., GRUNDKE, K., RUDOY, V.M., *J. Colloid Interface Sci.* **267**, 456, 2003.
- [30] WOLGEMUTH, J.L., WORKMAN, R.K., MANNE, S., *Langmuir* **16**, 3077, 2000.
- [31] LEVCHENKO, A.A., ARGO, B.P., VIDU, R., TALROZE, R.V., STROEVE, P., *Langmuir* **18**, 8464, 2002.
- [32] TURNER, S.F., CLARKE, S.M., RENNIE, A.R., THRITLE, P.N., COOKE, D.J., LI, Z.-X., THOMAS, R.K., *Langmuir* **15**, 1017, 1999.
- [33] MANNE, S., GAUB, H.E., *Science* **270**, 1480, 1995.
- [34] WARD, R.N., DAVIES, P.B., BAIN, C.D., *J Phys. Chem.* **97**, 7141, 1993.
- [35] WARR, G.G., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **5**, 88, 2000.
- [36] MANNE, S., CLEVELAND, J.P., GAUB, H.E., STUCKY, G.D., HANSMA, P.K., *Langmuir* **10**, 4409, 1994.
- [37] MANNE, S. *Prog. Colloid. Polym. Sci.* **103**, 226, 1997.
- [38] PATRICK, H.N., WARR, G.G., MANNE, S., AKSAY, I.A., *Langmuir* **15**, 1685, 1999.
- [39] CHEN, C., CLARKE, L., WANG, J., CHEN, Z., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 2357, 2005.
- [40] P. ATTARD, *Adv. Colloid Interface Sci.* **104**, 75, 2003.
- [41] ZHANG, G., MARIE, P., MAALOU, M., BENOIT, N., KRAFFT, M.-P., *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 10412, 2005.

CHAPITRE III

DESORPTION FORCEE DU SDS A L'INTERFACE PEMA- EAU : ETUDE PAR SFA

1 La désorption des tensioactifs depuis une interface dans la littérature

Bien que bon nombre d'études se soient intéressées à l'adsorption de tensioactifs sur des substrats divers (cf. CHAPITRE II 2.3), très peu se sont penchées sur le phénomène opposé de désorption. Beaucoup de recherches concernant la désorption de tensioactifs examinent l'aspect dynamique, c'est-à-dire l'échange de tensioactifs entre une couche adsorbée sur un substrat immergé dans une solution aqueuse de tensioactifs et les tensioactifs de cette solution aqueuse. La désorption d'une couche adsorbée sur un substrat par remplacement de la solution de tensioactifs initiale par de l'eau pure est aussi un sujet largement étudié, essentiellement par ellipsométrie [1], mais également par résonance de plasmons de surface [2], AFM [3]... et a été modélisée théoriquement ([1] par exemple).

Cependant la désorption depuis une interface sous l'effet d'un confinement (désorption forcée) n'a été que très peu investiguée. Ce phénomène est un point clef de la science colloïdale et plus particulièrement du séchage des films de latex, ce qui explique que les rares études réalisées sur le sujet concernent la désorption du tensioactif dans des films de latex en cours de séchage. Une étude réalisée par Kientz *et al.* [4] a mis en évidence la désorption de l'héxadecylpyridinium de chlorure dans les films réalisés à partir de latex de poly (2-éthylhexyl méthacrylate) en analysant par infrarouge à transformée de Fourier la répartition du tensioactif dans des films secs. Mais le résultat le plus intéressant est la détermination de la fraction de SDS se désorbant de l'interface particule-eau dans un latex modèle de poly (styrène – acrylate de butyle – acide méthacrylique) en cours de séchage sur un substrat plan, par prélèvement d'une faible quantité (définie) de l'eau du latex à intervalles de temps réguliers et par analyse du taux de sodium pour déterminer la quantité de tensioactif qui y est contenue. Les particules ont un diamètre de 260nm et l'épaisseur du film est

d'environ 100 μ m. Selon les auteurs, la déformation des particules de latex (qui se produit lorsque les particules se rapprochent) expulse le tensioactif de l'interface particule-eau vers la phase aqueuse. La désorption du tensioactif est une conséquence de l'incompatibilité avec le polymère. La quantité de SDS dans l'eau augmente rapidement au début du processus puis tend asymptotiquement vers une valeur constante, atteinte lorsque l'extrait sec est de 87%. Le ralentissement de la désorption est notamment lié au fait que lors de l'augmentation de l'extrait sec, la diffusion du tensioactif vers la phase aqueuse est davantage empêchée par la fermeture progressive des capillaires interparticulaires. A la fin du processus, 42% du SDS contenu dans le film a réussi à atteindre la phase aqueuse. Cette valeur est une indication de l'ampleur de la désorption du SDS depuis les particules de latex. Weng *et al.* [5] ont également étudié la désorption de tensioactif depuis des particules de latex, mais se sont davantage orientés vers la détermination de la technique expérimentale la plus adaptée à cette fin parmi les trois qu'ils ont testée (XPS, SIMS et ISS). Bélaroui *et al.* [6] ont étudié la cinétique de désorption du SDS sur divers films de latex poly (acrylate de butyle) et poly (acrylate de butyle-méthacrylate de méthyle) contenant 1 ou 4% d'acide acylique par diffusion des neutrons aux petits angles (SANS). Les particules de latex ont un diamètre de l'ordre de 100nm et l'épaisseur des films est d'environ 100 μ m. Ils ont montré que la désorption se produit tôt dans le processus de formation du film, lorsque le latex contient encore entre 15 et 20% d'eau. Cependant le temps nécessaire à l'acquisition de données, environ 15 minutes, ne permet pas d'accéder de manière plus précise à l'instant, et donc à la valeur précise de l'extrait sec, où la désorption se produit. Il apparaît néanmoins que la désorption se produit dans un espace de temps restreint. Toutefois de faibles quantités de SDS restent à la surface des particules, signifiant une désorption incomplète du SDS.

2 Conditions expérimentales des mesures par SFA

Toutes les mesures par SFA sont réalisées à 25°C (cf. CHAPITRE I 2.2.6 pour le contrôle de la température). Les solutions de SDS sont injectées dans la chambre d'analyse le soir précédent les mesures, afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption et l'équilibre en température. Les surfaces sont maintenues éloignées l'une de l'autre d'environ 5 μ m afin de laisser suffisamment d'espace pour que le tensioactif puisse s'adsorber indépendamment sur chacune d'entre elles. Sauf mention contraire, les approches au contact sont réalisées à chaque fois sur une nouvelle position. Ceci permet de s'affranchir du souci de destruction éventuelle

et irréversible de la structure locale du tensioactif qui était adsorbé. Chaque courbe présentée dans les paragraphes à venir est confirmée par au moins deux mesures sur deux positions différentes. Avant chaque mesure, un temps de stabilisation d'environ une heure est observé afin de limiter la dérive (thermique, liée à l'ouverture de l'enceinte pour changer la position d'étude, et mécanique, liée à l'utilisation du moteur pour approcher les surfaces) des surfaces. La mesure est débutée lorsque la dérive est inférieure à 5-10Å. Les mesures étant réalisées de manière quasi-statique, sauf indication contraire, un temps de 8s est observé entre chacun des points de la courbe de force. Après un mouvement du cristal piézoélectrique, 3s sont allouées à la relaxation hydrodynamique afin que les effets hydrodynamiques liés au mouvement de la surface supérieure aient disparu, et donc que la contribution des interactions hydrodynamiques soit minimale. Les mesures force-séparation sont donc réalisées de manière quasi-statique. L'obturateur est ensuite ouvert pendant 5s pour prendre l'image du profil de franges.

3 Films de PEMA dans l'air : analyse du contact polymère-polymère

Le contact entre les surfaces de PEMA dans l'air est réalisé lors de certaines expériences pour plusieurs raisons : obtenir précisément l'épaisseur du film de PEMA déposé sur le substrat de mica (point discuté au CHAPITRE I 3.1.4), avoir une idée de l'énergie d'adhésion entre les surfaces, et surtout vérifier l'état des surfaces, notamment l'absence de débris, car si des poussières ou des débris (de mica par exemple) sont de grandes dimensions ou en grandes quantités, l'approche des surfaces, et ainsi toute mesure, peut devenir impossible.

L'étude du comportement de surfaces de polymère dans l'air a déjà été étudiée par SFA, notamment par Israelachvili *et al.* [7], qui ont investigué l'influence de la température et du temps de maintien au contact de surfaces de poly (méthacrylate de butyle) dont la T_g est de 25°C, proche de la température ambiante. Cependant nous n'avons pas cherché à réaliser des investigations en faisant varier ces paramètres.

Lors de l'approche des surfaces de PEMA, un léger saut au contact (« jump in ») apparaît¹. La valeur précise de ce jump in n'a pas été évaluée, mais est typiquement inférieure

¹ Comme cela a été expliqué au CHAPITRE I 2.2.6, les sauts, ou « jump », sont le résultat d'une instabilité mécanique apparaissant lorsque le gradient de la force mesurée $\partial F / \partial D$ excède la constante de raideur K du

à 50nm. Les surfaces sont alors en contact adhésif et la partie centrale est aplatie à cause de l'adhésion entre les surfaces de PEMA qui les déforme localement (Figure III-1).

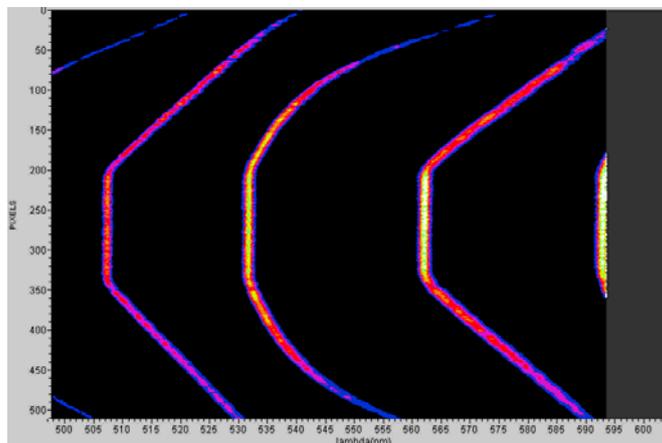


Figure III-1 : FEKO obtenues pour le contact entre deux surfaces de PEMA dans l'air. La partie centrale est aplatie à cause de l'adhésion entre les surfaces de PEMA qui les déforme localement.

La distance à parcourir avec le moteur (ou le cristal piézoélectrique) pour séparer les surfaces permet d'estimer l'énergie d'adhésion du PEMA. En effet, en utilisant la théorie JKR et la loi de Hooke (I-5), l'énergie d'adhésion peut être calculée d'après :

$$W = \frac{K\Delta z}{3\pi R} \quad (\text{III-1})$$

où K est la constante de raideur du cantilever, Δz la distance parcourue avec le moteur pour séparer les surfaces du contact (« jump out »), et R le rayon géométrique moyen des surfaces. En prenant $R \sim 1,5\text{cm}$, qui est la valeur moyenne obtenue sur l'ensemble des mesures, les valeurs de W obtenues pour les cinq mesures réalisées sur cinq paires de surfaces sont données dans le Tableau III-1.

cantilever. Les surfaces sautent alors vers une position d'équilibre stable mécaniquement, qui est la prochaine séparation pour laquelle la pente de la force reste inférieure à la constante de raideur.

numéro expérience	amplitude jump out (μm)	K (N.m^{-1})	W (mJ.m^{-2})
1	-199	45,857	64,6
2	-154	48,893	53,3
3	-139	32,713	32,2
4	-102	46,575	33,6
5	-187	43,401	57,4
Moyenne			48,2\pm12,3 mJ.m^{-2}

Tableau III-1 : Valeurs de l'énergie d'adhésion du PEMA obtenues expérimentalement pour cinq mesures effectuées sur cinq paires de surfaces différentes.

Les fortes disparités dans les valeurs obtenues sont dues à l'absence de contrôle de l'humidité dans la chambre d'analyse, et à l'équilibre thermique des surfaces qui n'est pas forcément atteint. Ces paramètres n'ont pas été contrôlés car le but premier de la réalisation du contact polymère n'est pas l'obtention de l'énergie d'adhésion du PEMA mais le contrôle de l'état de surface. La valeur moyenne obtenue pour l'ensemble des mesures, $48,2\pm 12,3 \text{mJ.m}^{-2}$, est plus faible que la valeur théorique de l'énergie d'adhésion (W) obtenue selon

$$W = 2\gamma \quad (\text{III-2})$$

où $\gamma_{\text{PEMA}} = 33,6\pm 0,5 \text{mJ.m}^{-2}$ (cf. Tableau I-1), d'où $W = 67,2\pm 1,0 \text{mJ.m}^{-2}$.

4 Films de PEMA dans l'eau pure

La réalisation de profils force-distance des surfaces de PEMA immergées dans de l'eau pure permet d'accéder à l'allure du profil en l'absence de tensioactifs, mais également au potentiel effectif des surfaces². Malgré de multiples tentatives, un tel profil n'a pu être obtenu. L'immersion des surfaces de PEMA dans l'eau provoque la nucléation immédiate de bulles à leur surface. Celles-ci sont visibles sous grossissement lorsque par exemple les anneaux de Newton sont observés. D'éventuelles bulles de dimensions similaires à celles observées par AFM ne peuvent être par contre détectées par la technique interférométrique du SFA. Il est à noter que cette constatation permet d'écarter l'hypothèse de la nucléation de bulles sous l'effet du confinement et/ou de la pression exercée par la pointe de l'AFM sur les surfaces (possibilité soulevée dans [8]). Ces bulles trouvent donc incontestablement leur

² Cette notion sera abordée plus en détails dans le paragraphe 5.

origine dans la nature intrinsèquement hydrophobe des surfaces de PEMA, et empêchent l'approche des surfaces. Plusieurs méthodes ont été testées pour tenter d'ôter ces bulles, parmi lesquelles le retrait et la réinjection de l'eau dans la chambre d'analyse, le séchage des surfaces sous jet d'azote pur avant réimmersion, diverses méthodes de dégazage de l'eau (trompe à eau, pompe à palette à piège froid)... La référence des surfaces de PEMA dans l'eau pure n'est donc pas accessible.

5 Films de PEMA en solutions aqueuses de SDS : $C < CMC$

5.1 Profils force- distance obtenus

Les profils force-distance ont été réalisés pour des concentrations en SDS comprises entre $1/25$ CMC et $3/4$ CMC. Il n'a pas été possible d'abaisser la limite inférieure du balayage en concentration car dès $1/25$ CMC, la concentration en tensioactif devient trop faible pour éviter la formation de bulles sur les surfaces de PEMA – l'adsorption du SDS n'est plus suffisamment importante pour limiter le caractère hydrophobe des surfaces - et l'obtention d'un profil force-distance à cette concentration est particulièrement délicate.

L'ensemble des profils force-distance en approche obtenus pour des concentrations de SDS en volume strictement inférieures à la CMC est présenté en Figure III-2.

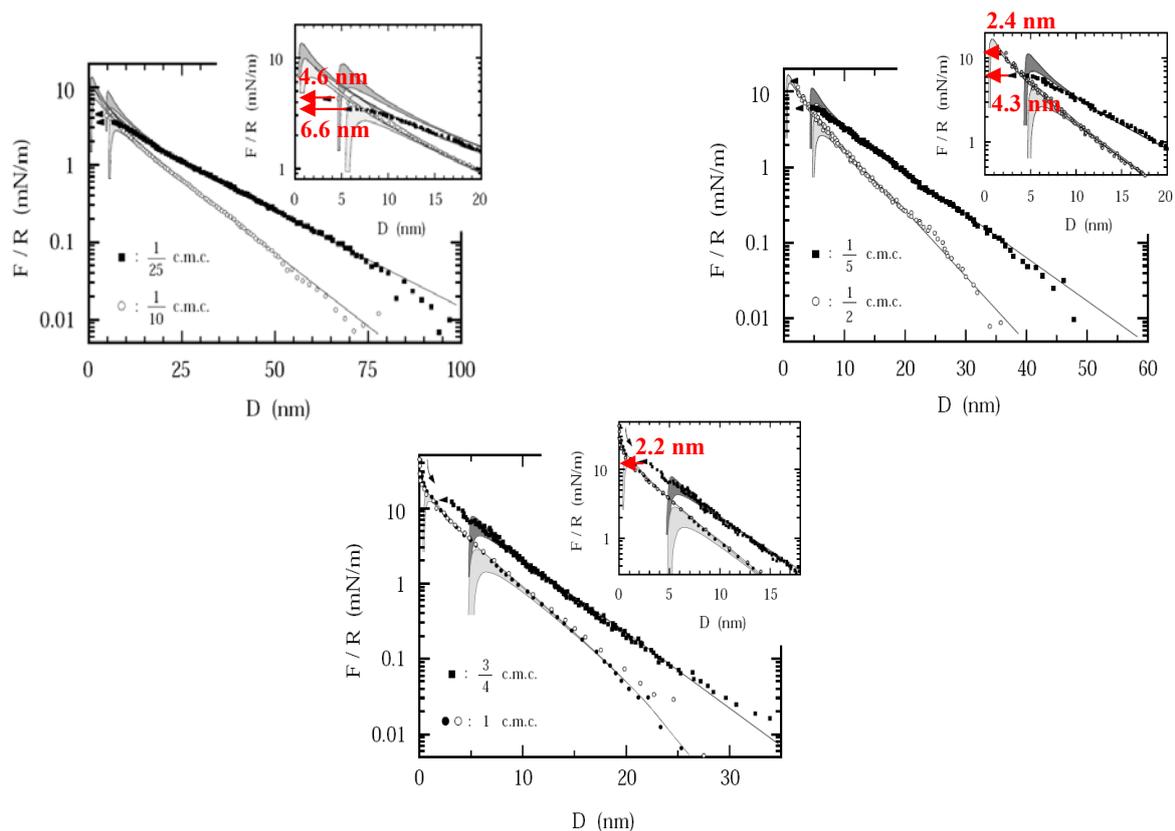


Figure III-2 : Profils force-distance en échelle semi-logarithmique obtenus pour des concentrations en volume de SDS de a) 1/25 CMC, b) 1/10 CMC, c) 1/5 CMC, d) 1/2 CMC et e) 3/4 CMC. Le comportement courte distance de chaque profil, ainsi que la valeur des jumps in observés sont présentés en encart. Le zéro en distance correspond au contact entre les surfaces. Les courbes correspondent à un ajustement des profils dans un modèle DLVO à charge constante et potentiel constant, en prenant deux origines extrêmes pour l'origine de la double-couche électrique au contact ou à 4,4nm, valeur correspondant à l'épaisseur de deux demi-micelles de SDS (certains profils ne montrent qu'un jeu de courbes d'ajustement DLVO car l'ajustement en prenant pour origine de la double couche électrique le contact est impossible).

Tous les profils présentent une allure identique. Le comportement longue distance (typiquement au-delà de quelques nanomètres du contact) est caractérisé par une répulsion exponentielle de double couche électrique. Le comportement courte distance est marqué par la présence de jumps in au contact dont l'amplitude diminue lorsque la concentration augmente. En outre, une transition de phase liquide-vapeur, appelée cavitation, apparaît lorsque les surfaces sont en contact, et les détériore localement. De ce fait, les profils force-distance en séparation ne sont pas accessibles pour les concentrations en SDS inférieures à la CMC. Ces phénomènes sont détaillés et explicités dans les paragraphes suivants.

5.2 Comportement courte distance : jump in et cavitation

5.2.1 Origine des jumps in et de la cavitation. Introduction à la force hydrophobe

L'origine des jumps in a été discutée au CHAPITRE I 2.2.6, où il est indiqué que les sauts au contact tels que ceux visibles sur les profils force-distance de la Figure III-2 sont dus à une instabilité mécanique qui se produit lorsque le gradient de la force par rapport à la distance est supérieur à la constante de raideur du cantilever. Certaines parties du profil ne sont donc pas accessibles car les surfaces sautent jusqu'à la prochaine position stable. Dans le cas des expériences présentées ici, la position stable correspond au contact entre les surfaces.

La cavitation et l'attraction hydrophobe sont deux phénomènes liés.

L'interaction hydrophobe est une force attractive observées entre surfaces hydrophobes³, souvent décrite comme étant de longue portée, mais présentant également une contribution courte portée, généralement plus fortement attractive. L'origine physique de cette attraction demeure à ce jour controversée, et de nombreux auteurs cherchent à la percer en employant des surfaces hydrophobes qui remplissent le double critère d'électroneutralité et de stabilité afin de s'affranchir des contributions additionnelles de l'interaction de double couche électrique [9]. Certaines expériences ont mesuré des attractions entre surfaces hydrophobes jusqu'à des séparations de plusieurs dizaines de nanomètres [10], allant parfois jusqu'à plus de 100nm [11][12]. Selon certains auteurs [11][12], l'interaction hydrophobe suit une fonction double exponentielle jusqu'à quelques nanomètres du contact, puis la force devient considérablement plus attractive. Cependant, il semblerait que seule l'attraction courte portée soit présente pour des couches hydrophobes très stables [9], et il apparaît que la méthode de préparation des surfaces (dépose de couches hydrophobes de tensioactifs par Langmuir-Blodgett, ou par adsorption depuis une solution de tensioactif par exemple) influence fortement la portée de la force observée [13]. A ce jour principalement quatre théories ont été proposées pour expliquer l'origine de cette force : la structuration du solvant, des corrélations électrostatiques, l'approche vers une séparation de phase spinodale, et le pontage de nanobulles. La structuration du solvant s'est avérée être une hypothèse fautive car elle implique une structuration de l'eau sur plusieurs dizaines de nanomètres, ce qui est physiquement improbable. L'origine électrostatique de l'interaction longue portée entre surfaces hydrophobes a été étudiée théoriquement [14][15] et confirmée expérimentalement

³ La grande majorité des auteurs définissent par surface hydrophobe toute surface sur laquelle l'eau présente un angle de contact supérieur ou égale à 90°.

sur certains systèmes [16]. L'approche vers une transition de phase spinodale a été étudiée de manière théorique par Bérard *et al.* [17] mais écartée expérimentalement [18]. La présence et le pontage de nanobulles ont fait l'objet de multiples investigations. Parker *et al.* ont observé des marches dans des profils force-distance obtenus par SFA et ont suggéré que ceci est dû au pontage de bulles submicroscopiques ou de cavités entre les surfaces, et que leur accroissement lié au rapprochement des surfaces est la cause de l'attraction longue portée entre les surfaces hydrophobes. La présence de nanobulles sur les surfaces a été observée par AFM et a fait l'objet d'une revue par Attard [19]. Il semblerait qu'un dégazage préalable de l'eau supprime ces bulles [20] et diminue la portée de l'attraction [19]. Néanmoins la présence de bulles est toujours soumise à controverse, des études par ellipsométrie [8] par exemple ne mettant pas en évidence de bulles sur des surfaces hydrophobes. Ainsi, la compréhension de cette force nécessite davantage d'investigations.

La cavitation, qui est l'opposée de la condensation capillaire, correspond à une transition de phase liquide-vapeur. L'énergie libre interfaciale d'une surface hydrophobe est plus faible envers la vapeur qu'envers l'eau. Il est donc énergétiquement favorable de remplacer l'eau entre les surfaces par de la vapeur d'eau, à condition toutefois que le coût énergétique de vaporisation de l'eau et de formation de l'interface eau-vapeur n'excède pas le gain total d'énergie libre. La pression à l'intérieur de la cavité de vapeur doit être comprise entre la pression de vapeur de l'eau (avec une légère correction due à la courbure du ménisque) et la pression atmosphérique [10]. La différence de pression ΔP à l'interface eau-cavité est donnée en termes de tension de surface γ et des rayons de courbures principaux r_1 et r_2 par l'équation de Laplace :

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad \text{(III-3)}$$

Puisque ΔP est compris entre 0 et -1atm (la pression à l'intérieur de la cavité est plus faible qu'à l'extérieur), le rayon de courbure total doit être négatif.

Des études par SFA ont montré que la cavité se forme après le saut au contact des surfaces [21]. Wood *et al.* [9] ont observé que la cavité de vapeur apparaît moins de 0,5s après que les surfaces aient été mises en contact et continuent à croître pendant 2-3s. Christenson et Claesson [10] ont étudié le phénomène de cavitation pour des surfaces hydrophobes fluorocarbonées et hydrocarbonées, et ont observé une cavitation spontanée pour les surfaces fluorocarbonées, alors que les surfaces hydrocarbonées ne présentent de cavitation qu'après séparation des surfaces. La forme exacte de la cavité n'est pas déterminée et est soumise à

controverse : soit il se forme une seule cavité entre les surfaces, soit de multiples petits ponts capillaires sont présents (Figure III-3) :

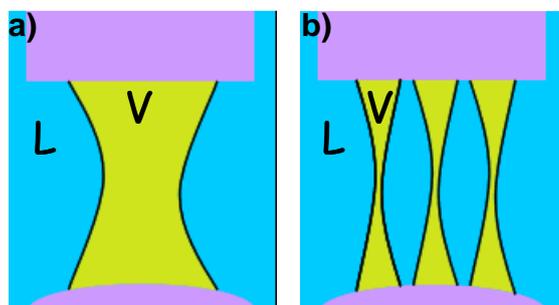


Figure III-3 : Formes possibles pour la cavité de vapeur formée entre deux surfaces hydrophobes immergées dans un milieu aqueux. a) une seule grande cavité et b) multiples ponts capillaires. Les lettres L et V indiquent les phases liquide (eau) et vapeur respectivement.

La résolution des techniques expérimentales employées ne permet pas réellement de discriminer entre ces deux possibilités⁴, mais certains auteurs s'accordent à penser que la formation de multiples ponts capillaires de petite dimension permet de satisfaire la condition de pression de Laplace [10]. La séparation des surfaces diminue le diamètre de la cavité de vapeur jusqu'à sa rupture, parfois en deux bulles [21]. La partie des surfaces ayant fait l'objet de cavitation est très souvent endommagée. Il est couramment postulé que la détérioration des surfaces est liée à l'effondrement de la cavité de vapeur qui libère des énergies considérables, mais certains auteurs considèrent que l'endommagement se produit lors de la formation de la cavité qui nécessite des relaxations simultanées des énergies de contraintes locales élevées sur les surfaces [22]. Il semblerait également que la présence d'un électrolyte modifie le comportement de cavitation. Ainsi, Christenson *et al.* [23] ont observé par SFA que dans des solutions d'électrolyte diluées la cavitation se produit spontanément lorsque les surfaces viennent au contact, alors qu'à concentration plus élevée ($10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ dans leur cas) des cavités détectables ne se forment qu'après le processus de séparation des surfaces du contact. Il est important de bien préciser que le saut des surfaces au contact n'est pas causé par la cavitation mais par l'instabilité mécanique décrite plus en amont. Enfin, il n'est pas possible d'obtenir de profils force-distance en séparation par SFA à cause de la force capillaire d'équilibre due à

⁴ La technique du SFA est l'une des plus employées pour étudier la cavitation, cependant, des domaines de dimensions inférieures à la demi-longueur d'onde de la lumière ne peuvent être observés, et d'éventuelles ponts capillaires de dimensions inférieures ne peuvent être observés individuellement.

la cavité de vapeur pontante [13], et de l'endommagement des surfaces qui modifie l'allure des FECO et empêche des mesures pertinentes des séparations réelles des surfaces.

5.2.2 Amplitude des sauts au contact en fonction de la concentration en SDS en solution aqueuse

La variation des amplitudes des sauts au contact pour les différentes concentrations étudiées est présentée en Figure III-4.

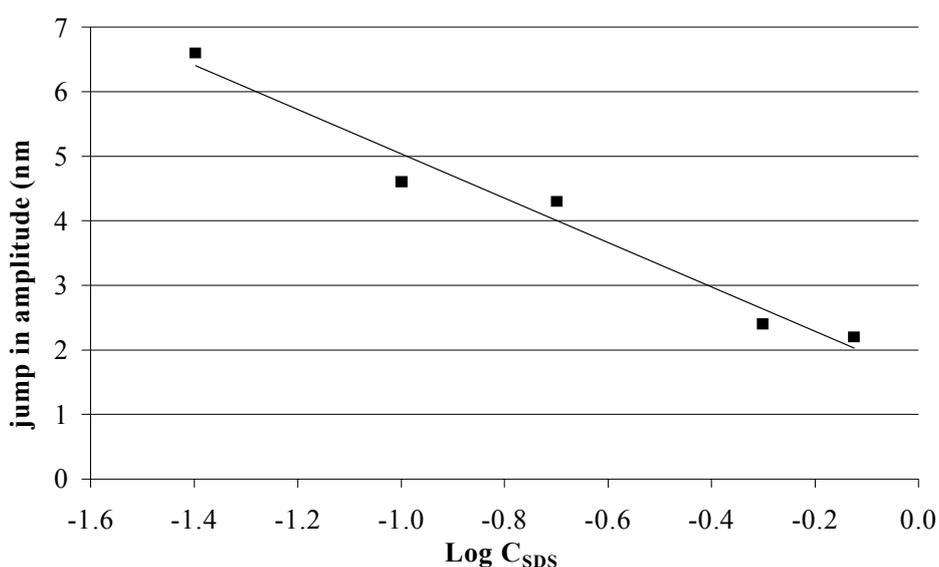


Figure III-4 : Amplitude des sauts au contact en fonction du logarithme de la concentration en SDS en solution aqueuse. La ligne correspond à un ajustement linéaire des points obtenus.

Il apparaît très clairement que l'amplitude du saut au contact décroît lorsque la concentration en SDS augmente⁵. Cette décroissance est linéaire avec le logarithme de la concentration en SDS. Lorsque la CMC est atteinte, plus aucun saut n'est visible. En outre, il existe un effet cinétique pour l'apparition des sauts au contact au-delà de 1/5CMC. Pour toutes les concentrations inférieures ou égales à 1/5CMC, un temps de 8s est observé entre chacun des points de la courbe de force (voir CHAPITRE III2 pour la justification de cette durée). Il s'est avéré que sur le profil force-distance obtenu, l'amplitude du saut au contact lorsque le temps d'attente entre deux points est de 8s est faible pour 1/2 CMC, environ 1nm,

⁵ Les constantes de raideur K pour chacun des points sont très proches. Les variations d'amplitude des sauts au contact ne sont donc pas liées à des variations de constantes de raideur du cantilever.

et nulle (pas de saut) pour 3/4 CMC. Néanmoins des points métastables apparaissent sur la courbe. En augmentant l'intervalle de temps entre chaque point, l'amplitude du saut augmente⁶. L'ensemble des valeurs de saut au contact pour les différents temps d'attente entre chaque point de ces profils force-distance est présenté en Figure III-5.

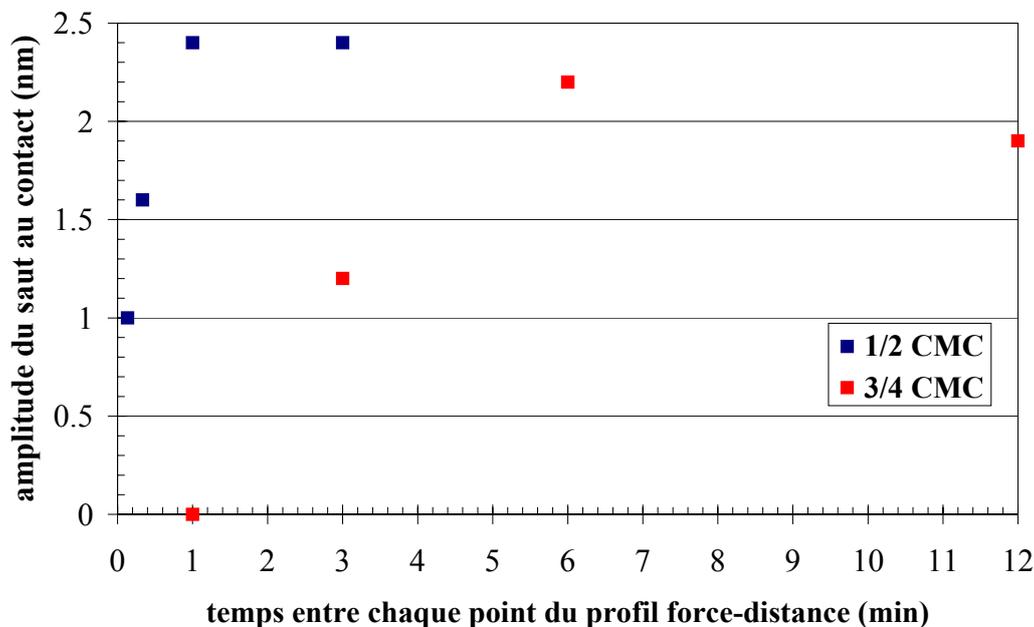


Figure III-5 : Amplitude des sauts au contact obtenus pour des concentrations de SDS de 1/2CMC et 3/4CMC (carrés bleus et rouges respectivement) en fonction du temps d'attente entre chaque point du profil force-distance.

L'amplitude maximum du saut au contact est obtenue entre 20s et 1min d'attente entre chaque point du profil-force distance pour une concentration en SDS de 1/2CMC, et entre 3 et 6min pour une concentration en SDS de 3/4CMC. Des temps d'attente plus longs ne modifient pas davantage l'amplitude obtenue.

Ainsi, l'apparition du saut au contact nécessite des temps d'attente plus importants au fur et à mesure que la concentration en SDS se rapproche de la CMC. Cela signifie que l'équilibre est plus long à atteindre lorsque la concentration se rapproche de la CMC.

⁶ Les profils force-distance présentés sur la Figure III-2 pour les concentrations en SDS de 1/2CMC et 3/4CMC sont ceux obtenus pour les temps d'attente optimum d'apparition du saut au contact : 1min et 6min respectivement.

L'analyse de ces résultats en actuellement en cours, pour permettre de corréler cet effet à un phénomène se produisant entre les surfaces.

5.2.3 Cavitation au contact

La cavitation se produit lorsque les surfaces sont entrées au contact, bien que les surfaces de PEMA ne soient pas aussi hydrophobes que celles ayant été employées dans la littérature pour étudier le phénomène. La Figure III-6 présente la cavité de vapeur, visible sur les franges d'ordres paires (cf. CHAPITRE I 2.2.5), et l'observation des anneaux de Newton mettant en évidence la détérioration des surfaces dans la zone de contact.

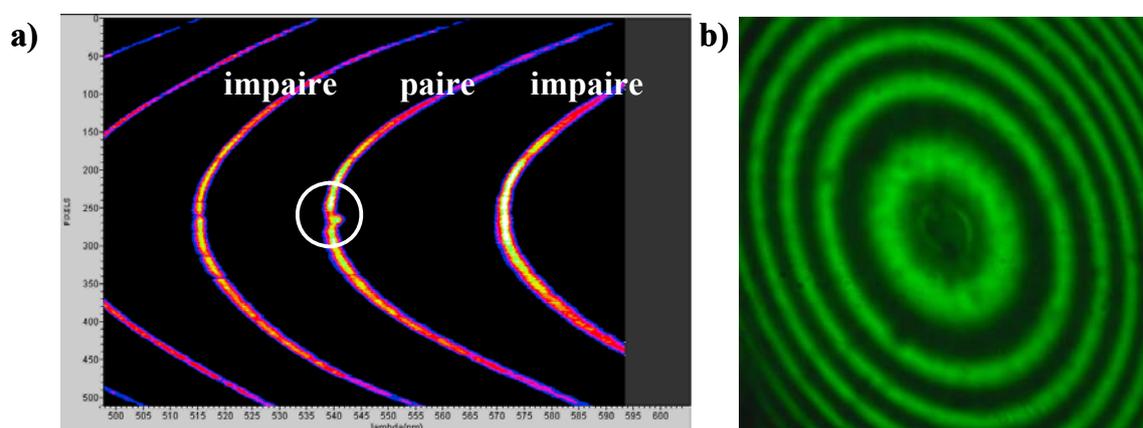


Figure III-6 : a) preuve de la cavitation – signalée par un cercle blanc - sur les FECO et b) anneaux de Newton, obtenus pour un contact entre deux surfaces de PEMA immergées dans une solution de SDS à 1/10CMC. La cavitation apparaît sur les franges d'ordre paires, sensibles à l'indice de réfraction du milieu situé entre les surfaces. L'endommagement des surfaces est visible au centre des anneaux de Newton.

La cavitation apparaît sous la forme d'une petite « excroissance » sur les franges d'ordre paires, sensibles à l'indice de réfraction du milieu situé entre les surfaces. L'endommagement des surfaces est visible au centre des anneaux de Newton. Les surfaces étant endommagées après contact et cavitation, il n'est plus possible de réaliser de profil force-distance en séparation.

5.3 Comportement grande distance : modèle DLVO

5.3.1 La théorie DLVO

La théorie DLVO étant très connue et largement décrite par ailleurs ([24]-[27] par exemple), seuls les principes de base sont exposés ici. Elle est nommée selon les initiales des quatre scientifiques qui ont contribué à son développement dans les années 1940 : Derjaguin et Landau, et parallèlement et indépendamment Verwey et Overbeek.

La théorie DLVO considère de manière additives les forces de dispersion, toujours présentes, et les interactions de double couche électrique présentes entre des surfaces immergées dans des solutions d'électrolytes.

- Les interactions de van der Waals

Les forces de van der Waals entre les atomes et les molécules sont la somme de trois différentes forces, toutes proportionnelles à $1/r^6$, où r est la distance entre les atomes ou les molécules :

- *Les forces de Keesom* : cette force d'orientation correspond à l'interaction dipôle-dipôle entre deux atomes ou molécules.
- *Les forces de Debye* : cette force d'induction correspond à l'interaction dipôle-dipôle induit entre deux atomes ou molécules.
- *Les forces de London ou forces de dispersion* : elles correspondent à l'interaction entre un dipôle instantané et un dipôle induit, et trouvent leur origine dans la mécanique quantique. Ce terme représente la contribution dominante aux forces de van der Waals.

Les interactions de van der Waals entre deux particules macroscopiques peuvent, en première approximation, être calculées en sommant les interactions entre chaque paire de molécules des deux corps. Ceci a été réalisé en pratique par Hamaker à l'aide d'une intégration. Le résultat est une dépendance à la distance des interactions de van der Waals entre des surfaces macroscopiques qui est bien plus faible qu'entre molécule, signifiant une interaction à plus longue portée. L'expression pour deux particules sphériques de rayons R_1 et R_2 séparées d'une distance D dans le vide est donnée par :

$$V_A = -\frac{A}{12} \left[\frac{b}{a^2 + ab + a} + \frac{b}{a^2 + ab + a + b} + 2 \ln \left(\frac{a^2 + ab + a}{a^2 + ab + a + b} \right) \right] \quad (\text{III-4})$$

où $a=D/2R_2$, $b=R_1/R_2$ et A est la constante de Hamaker, qui dépend du matériau étudié. Seul le premier terme de cette équation est considéré si le rayon des sphères est très supérieur à la distance entre les surfaces. Si en outre les sphères ont le même rayon R , l'expression (III-4) se simplifie :

$$V_A = -\frac{AR}{12D} \quad (\text{III-5})$$

La méthode de Hamaker est simple mais peu précise. Elle néglige les interactions entre plusieurs corps, les contributions entropiques et les effets de retardation. Il n'est également pas très aisé de tenir compte de la présence d'un milieu séparant les deux particules.

Tous ces effets sont considérés dans le traitement alternatif de Lifshitz. Les particules en interaction et le milieu entre elles sont traités comme des milieux continus diélectriques et les forces sont dérivées en termes de propriétés massiques comme les constantes diélectriques et les indices de réfraction. La théorie de Lifshitz fait appel à la théorie du champ électromagnétique quantique. Le résultat important de cette approche est que la constante d'Hamaker effective peut être exprimée en termes de propriétés massiques des milieux concernés. Pour cela les comportements des constantes diélectriques en fonction de la fréquence du champ électromagnétique doivent être connus. Une approximation est donnée par l'équation (III-6). Ainsi, la constante de Hamaker non-retardée pour deux corps macroscopiques 1 et 2 interagissant dans un milieu 3 est donnée par [24] :

$$A = \frac{3}{4} k_B T \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right) \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3} \right) + \frac{3h\nu_e (n_1^2 - n_3^2)(n_2^2 - n_3^2)}{8\sqrt{2}\sqrt{n_1^2 + n_3^2}\sqrt{n_2^2 + n_3^2}(\sqrt{n_1^2 + n_3^2} + \sqrt{n_2^2 + n_3^2})} \quad (\text{III-6})$$

où ε_i et n_i sont respectivement les constantes diélectriques statiques et les indices de réfraction des différentes phases i , ν_e la fréquence d'absorption électronique principale dans l'UV, h la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann et T la température absolue.

La constante de Hamaker peut également être simplifiée et exprimée comme :

$$A_{132} \approx \pm \sqrt{A_{131}A_{232}} \quad (\text{III-7})$$

ou encore

$$A_{132} \approx (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \quad (\text{III-8})$$

où A_{ii} représente l'interaction entre deux milieux i dans le vide.

- L'interaction de double-couche électrique

Une interface solide-solution aqueuse est généralement chargée. Cette charge peut être d'origines diverses : équilibre acido-basique, comme cela est le cas par exemple pour les groupes silanols de la silice, désorption d'ions de la surface (du réseau) dans le cas des minéraux ou des argiles, adsorption d'espèces ioniques depuis la solution... Quelque soit le mécanisme de charge, la charge finale de la surface est contrebalancée par une région de contre-ions de charge égale mais de signe opposé, certains étant liés de manière transitoire à la surface et formant la couche dense dite de Stern ou de Helmholtz, les autres composant une atmosphère d'ions en rapide mouvement thermique à proximité de la surface et formant la couche diffuse dite de Gouy-Chapman, dont le profil de concentration en ions peut être calculé dans une approche de champ moyen par un modèle de Poisson-Boltzmann (Figure III-7).

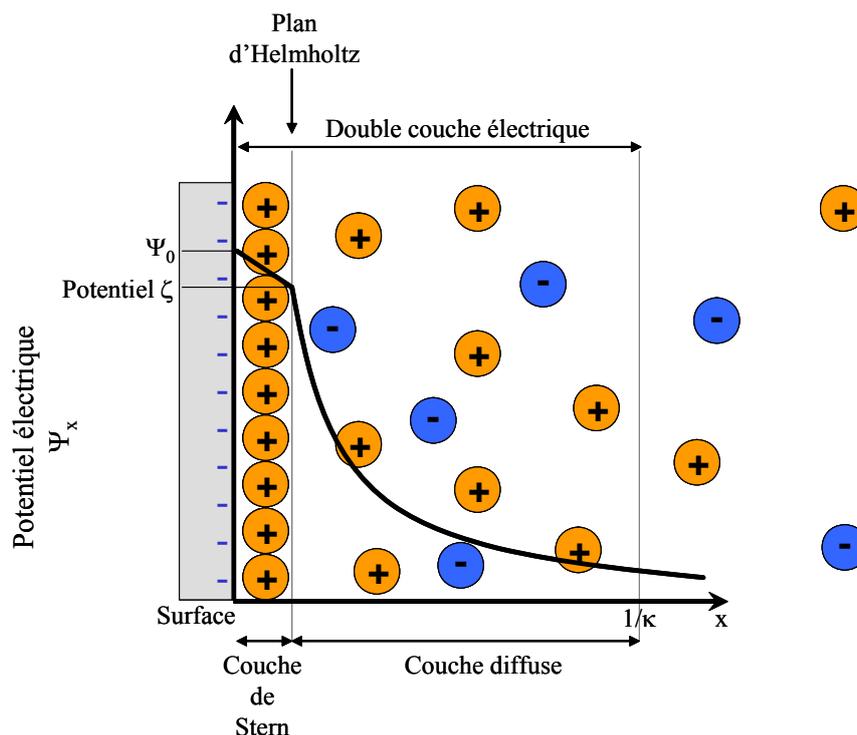


Figure III-7 : Représentation schématique de la double couche électrique et de l'évolution du potentiel électrique en fonction de la distance à la surface.

L'extension de la couche diffuse va dépendre de la densité de charge de surface, de la concentration en ions et de la valence. Un paramètre important est la longueur d'écrantage de

Debye (κ^{-1}) qui décrit l'échelle de longueur sur laquelle les charges électriques écrantent le champ électrostatique. La longueur de Debye diminue lorsque la force ionique augmente mais est indépendante de la densité de charges et du potentiel de surface.

La concentration (ou la densité en nombre) d'ions de type i dans la couche diffuse à une distance x de la surface, $\rho_i(x)$, sera, à l'équilibre, reliée à la concentration en volume, $\rho_{i,\infty}$, et à la différence de potentiel moyen Ψ_x entre la solution en volume et la couche x par la relation de Boltzmann :

$$\rho_i(x) = \rho_{i,\infty} e^{-\frac{z_i e \Psi(x)}{k_B T}} \quad (\text{III-9})$$

où e est la charge élémentaire et z_i la valence de l'ion. Le potentiel est relié à la densité de charge au point x par l'équation de Poisson :

$$\sum_i z_i e \rho_i(x) = -\epsilon \epsilon_0 \frac{d^2 \Psi}{dx^2} \quad (\text{III-10})$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide et ϵ la constante diélectrique relative du milieu. L'équation de Poisson-Boltzmann est obtenue en combinant ces deux équations :

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} = -\sum_i \frac{z_i e \rho_{i,\infty}}{\epsilon \epsilon_0} e^{-\frac{z_i e \Psi(x)}{k_B T}} \quad (\text{III-11})$$

L'équation différentielle non-linéaire du second ordre en Ψ peut être résolue analytiquement. La première intégration donne une relation entre le potentiel de surface, Ψ_0 , et la densité de charges de surface, σ_0 :

$$\sigma_0 = \left[2k_B T \epsilon \epsilon_0 \sum_i \rho_{i,\infty} \left(e^{-\frac{z_i e \Psi_0}{k_B T}} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-12})$$

Une seconde intégration donne une expression pour la variation de potentiel moyen avec la distance à la surface et prend, pour un électrolyte symétrique, la forme :

$$\tanh\left(\frac{ze\Psi(x)}{4k_B T}\right) = \tanh\left(\frac{ze\Psi_0}{4k_B T}\right) e^{-\kappa x} \quad (\text{III-13})$$

Pour de faibles potentiels ($<25\text{mV}$), l'équation (III-13) se simplifie pour donner l'équation de Debye-Hückel :

$$\Psi(x) = \Psi_0 e^{-\kappa x} \quad (\text{III-14})$$

La longueur d'écrantage de Debye pour un électrolyte est donnée par :

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T}{\sum_i (z_i e)^2 \rho_{i,\infty}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-15})$$

Pour un électrolyte 1 :1, cela équivaut à :

$$\kappa^{-1} = \frac{0,304}{\sqrt{C_{\text{électrolyte}}}} \quad (\text{III-16})$$

où $C_{\text{électrolyte}}$ est la concentration en électrolyte en mol.l⁻¹ et κ^{-1} est donnée en nm. Dans le cas où les électrolytes sont des tensioactifs, cette formule n'est valable que pour des concentrations inférieures à la CMC pour lesquelles les contre-ions sont totalement dissociés. Au-delà de la CMC il convient d'appliquer la formule suivante [28] :

$$\kappa_0^2 = \frac{e^2}{\varepsilon k_B T} \left\{ 2\rho_{CMC} + (\rho_s - \rho_{CMC}) \frac{N-Q}{N} \right\} \quad (\text{III-17})$$

où ρ_{CMC} et ρ_s sont les densités en nombre de tensioactif à la CMC et à la concentration étudiée respectivement, et le rapport $(N-Q)/N$ le taux de dissociation du contre-ions dans les micelles de tensioactif. Si un sel est ajouté, on a, au-delà de la CMC [29],

$$\kappa_0^2 = \frac{e^2}{\varepsilon k_B T} \left\{ 2\rho_{CMC} + (\rho_s - \rho_{CMC}) \frac{N-Q}{N} + \rho_+ + \rho_- \right\} \quad (\text{III-18})$$

où ρ_+ et ρ_- sont les densités en nombre des espèces positive et négative de l'électrolyte dissocié respectivement.

Une force de double-couche électrique apparaît lorsque deux surfaces deviennent suffisamment proches pour que leurs couches diffuses commencent à se recouvrir. Dans le cas de deux surfaces de potentiel égal qui s'approchent, l'interaction de double-couche est répulsive quelque soit la séparation. Il est à noter que les résultats sont obtenus soit en maintenant la charge de surface constante et en faisant varier le potentiel de surface, soit en maintenant le potentiel de surface et en faisant varier la charge de surfaces. Ces deux cas représentent les situations extrêmes de la théorie et encadrent la valeur réelle (régulation de charge).

- Le modèle DLVO

La théorie DLVO considère l'interaction totale entre les deux surfaces chargées immergées dans une solution d'électrolytes comme étant due aux contributions additives des

interactions de van der Waals et de double-couche électrique. Entre surfaces identiques, l'interaction de van der Waals est attractive alors que l'interaction de double-couche électrique est répulsive. La contribution de van der Waals domine à faibles distances entre surfaces tandis que celle de double-couche électrique donne lieu à une barrière d'énergie à grandes séparations. Des exemples de variation de potentiel en fonction de la distance entre les surfaces sont présentés sur la Figure III-8.

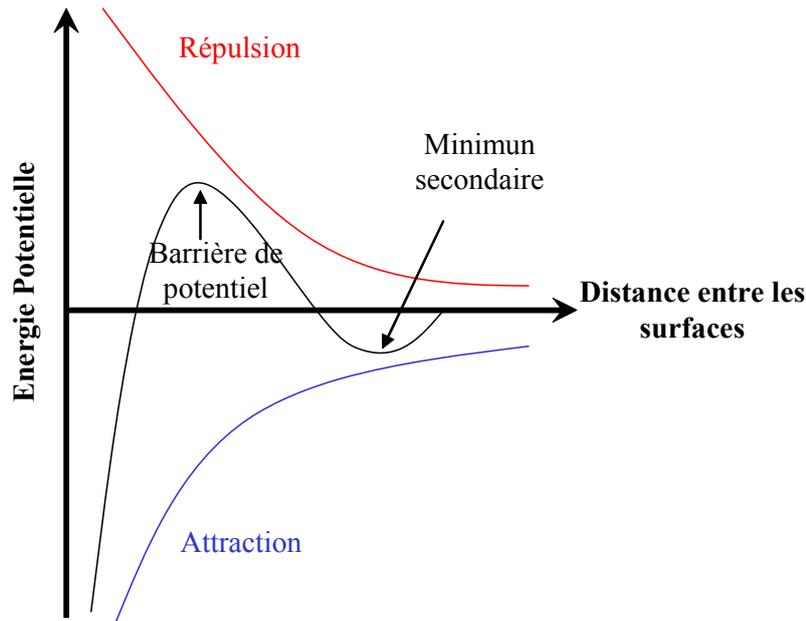


Figure III-8 : Variations de potentiels envisageables en fonction de la distance entre deux surfaces

Les profils force-distance obtenus expérimentalement sont ajustés à l'aide d'un programme en fortran dont les caractéristiques sont disponibles dans la référence [30].

5.3.2 Origine de la double-couche électrique

Les deux situations extrêmes envisagées sont présentées sur la Figure III-9.

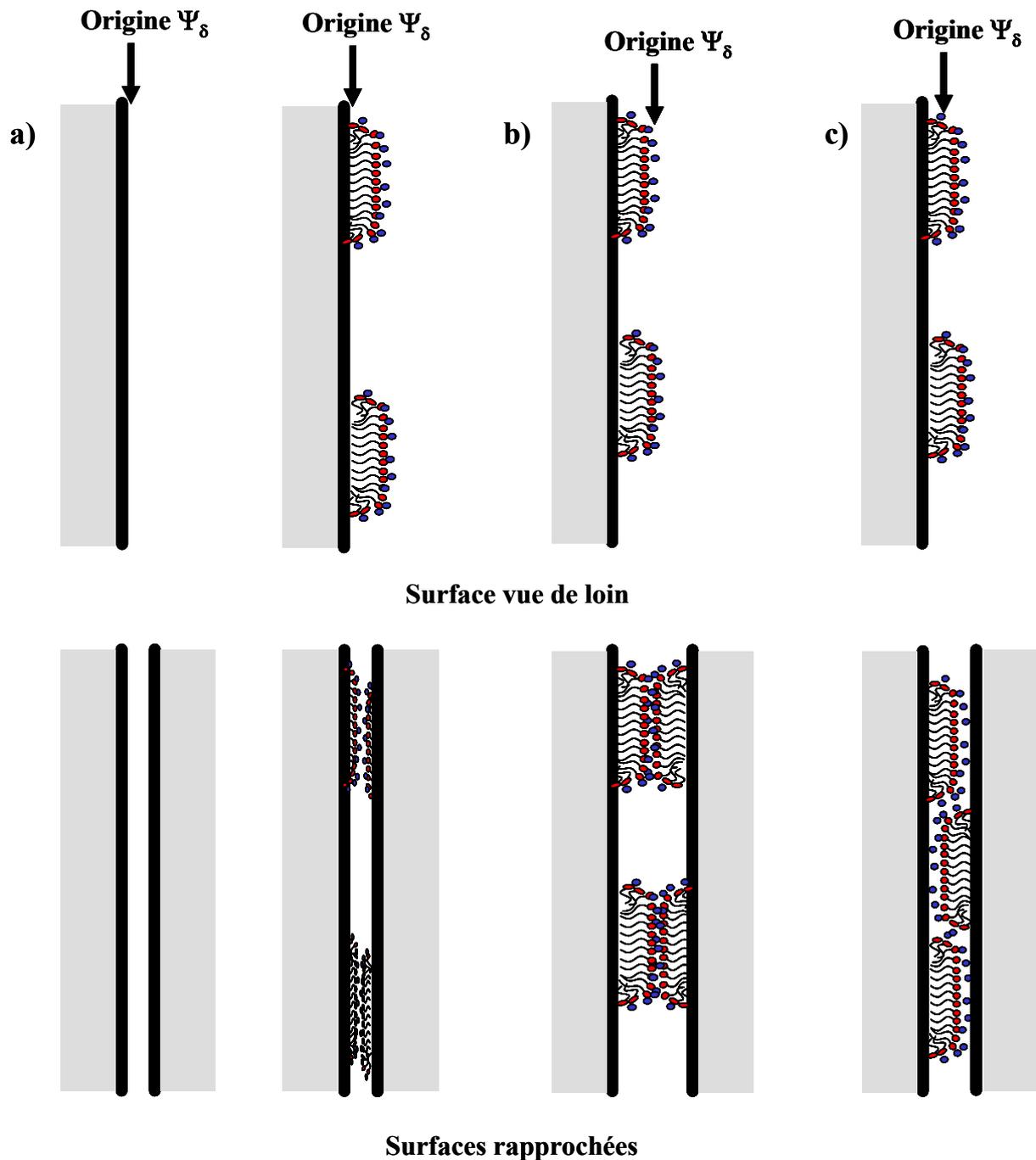


Figure III-9 : Origines possibles de la couche diffuse dans le cas de surfaces de PEMA immergées dans des solutions de SDS à diverses concentrations. Les cas a) et b) représentent les deux cas extrêmes postulés et correspondent à une origine située à l'interface PEMA-eau (cas de la désorption complète du tensioactif ou d'une absence d'influence des agrégats) ou au contact entre les structures d'adsorption du SDS (cas de l'absence de désorption du tensioactif) en supposant que les structures se rencontrent « face-à-face ». Dans cette dernière situation, l'origine de la couche diffuse est postulée comme étant située à 2,2nm de l'interface PEMA-eau, cette distance représentant le rayon d'une micelle de SDS en solution. Le cas c) est un exemple d'une situation intermédiaire pouvant être rencontrée pour laquelle l'origine de la double-couche se situe à 1,1nm de l'interface PEMA-eau.

Les extrêmes postulés correspondent à une origine située soit :

- A l'interface PEMA-eau. Ceci correspond à la désorption complète du tensioactif, ou comme si les agrégats en faible densité ne modifiaient guère l'origine de la couche diffuse.
- A l'interface micelle-eau. Ceci correspond à l'absence de désorption du tensioactif, en supposant que les structures se rencontrent « face-à-face ». L'origine de la couche diffuse est alors postulée comme étant située à 2,2nm de l'interface PEMA-eau, cette distance représentant le rayon d'une micelle de SDS en solution. Cette valeur est également une estimation haute de la taille des agrégats, les résultats obtenus par AFM (cf. CHAPITRE II) indiquant une hauteur typiquement comprise entre 1,7 et 2,2nm.

L'origine réelle de la double-couche électrique se situe donc à une distance située entre ces deux cas limites.

5.3.3 Ajustement des courbes dans un modèle DLVO

Les ajustements DLVO effectués pour les différentes concentrations étudiées en fonction des deux origines extrêmes postulées de la double-couche électrique à charge constante et potentiel constant sont présentés sur la Figure III-2 page 117. Les valeurs de longueur d'écrantage de Debye, de potentiel et de charge de surface obtenues à partir des courbes d'ajustement sont présentées dans des encarts de la figure. Le modèle DLVO apparaît comme étant parfaitement adapté à l'ajustement des courbes obtenues expérimentalement. Il est cependant nécessaire de préciser que les forces de van der Waals ne sont pas visibles sur les profils force-distance, ceci étant lié à la présence de l'attraction hydrophobe et des sauts au contact. Certains profils ne montrent qu'un jeu de courbes d'ajustement DLVO car l'ajustement prenant pour origine de la double couche électrique le contact nécessite des valeurs de potentiels de surface effectifs supérieurs à 150mV (en valeur absolue) et n'a de ce fait pas de véritable sens physique⁷. Ceci laisse également à penser que l'origine réelle de la couche diffuse n'est pas l'interface polymère et indique clairement que les ajustements réalisés en prenant cette origine représentent un cas limite. Les profils sont réversibles

⁷ Au-delà de 150mV, les courbes DLVO plafonnent (cf. [24] ISRAELACHVILI page 245).

jusqu'au point où les surfaces sautent au contact ; cela signifie qu'il est possible d'approcher et de séparer les surfaces si le mouvement d'approche est arrêté et inversé avant le point où les surfaces sautent au contact (puis cavitent).

Les valeurs des longueurs d'écrantage de Debye obtenues expérimentalement sont comparées aux valeurs théoriques (calculées à l'aide de (III-16)) dans le Tableau III-2.

Concentration	1/25 CMC	1/10 CMC	1/5 CMC	1/2 CMC	3/4 CMC
κ^{-1} expérimental (nm)	17,5	11,3-11,8	7,7	5,2	4,6
κ^{-1} théorique (nm)	16,8	10,6	7,5	4,7	3,9

Tableau III-2 : Comparaison entre les longueurs d'écrantages de Debye obtenues expérimentalement et les valeurs attendues théoriquement pour l'ensemble des concentrations inférieures à la CMC étudiées.

Les valeurs obtenues expérimentalement sont en très bon accord avec les valeurs attendues théoriquement, les écarts étant inférieurs à 10%, sauf pour la concentration en SDS de 3/4CMC où l'accord est à 15% près.

Les valeurs obtenues pour les potentiels de surface effectifs et l'aire par charge de surface seront discutées avec l'ensemble des résultats obtenus au-delà de la CMC au paragraphe 7.

6 Films de PEMA en solutions aqueuses de SDS : $C \geq CMC$

Dès que la concentration en SDS atteint la CMC, les sauts au contact et la cavitation ne sont plus observés, même si les temps d'attente à chaque séparation sont allongés. Les profils force-distance en séparation sont alors réalisables.

6.1 $C < 5 CMC$

Les profils obtenus pour des concentrations en volume de SDS à la CMC et à 2 CMC sont présentés en Figure III-10.

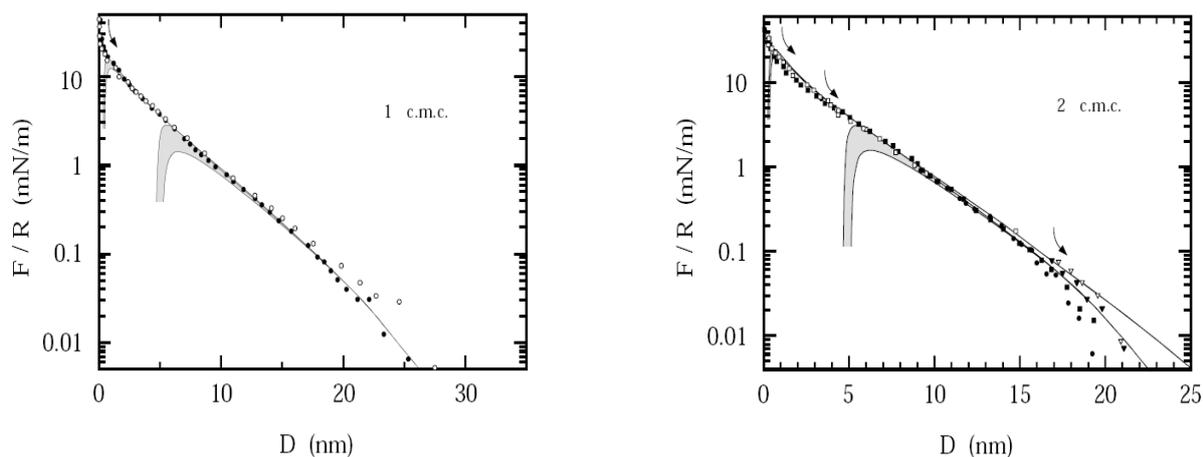


Figure III-10 : Profils force-distance en échelle semi-logarithmique obtenus pour des concentrations en volume de SDS de a) CMC, b) 2 CMC. Le comportement courte distance de chaque profil est présenté en encart. Les valeurs de longueur d'écrantage de Debye (κ^{-1}), de potentiel effectif de surface vue de loin (en valeur absolue) et d'aire par charge expérimentaux sont également indiquées sur chaque profil. Le zéro en distance correspond au contact entre les surfaces. Les courbes rouges et vertes correspondent à un ajustement des profils dans un modèle DLVO à charge constante et potentiel constant respectivement, en prenant deux origines extrêmes pour l'origine de la double-couche électrique, au contact ou à 4,4nm, cette dernière valeur correspondant à l'épaisseur de deux demi-micelles de SDS. Sur le profil à 2CMC (b), les flèches indiquent les approches et séparations successives effectuées sur une même position pour vérifier la réversibilité de la double couche électrique.

Les profils réalisés en approche et en séparation sont parfaitement superposés, signifiant que les profils sont réversibles. La réversibilité de la double couche a été étudiée pour la concentration en SDS à 2CMC et est totale. Les courbes sont parfaitement ajustées par le modèle DLVO. Les origines limites pour la double-couche électrique sont les mêmes que celles postulées à faible concentration. Les valeurs de longueurs de Debye expérimentales et théoriques sont en bon accord, comme cela est indiqué dans le Tableau III-3 .

Concentration	CMC	2 CMC
κ^{-1} expérimental (nm)	3,6	3,0-3,1
κ^{-1} théorique (nm)	3,4	3,2

Tableau III-3 : Comparaison entre les longueurs d'écrantages de Debye obtenues expérimentalement et les valeurs attendues théoriquement pour des concentrations en SDS égales à la CMC et à 2 CMC.

Plusieurs approches sur une même position ont été réalisées pour voir si le contact est identique pour toutes les approches. Les profils force-distance successifs ont été obtenus à la CMC et sont présentés sur la Figure III-11.

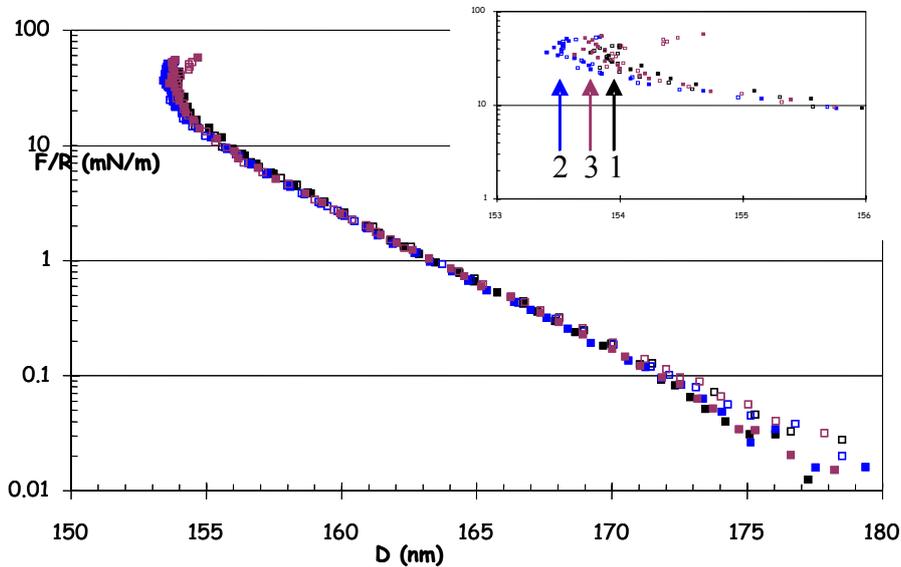


Figure III-11 : Profils force-distance obtenus pour des surfaces de PEMA immergées dans une solution de SDS à la CMC. Les carrés noirs, bleus et violets correspondent à la première, la seconde - réalisée deux heures après la première approche - et la troisième approche - réalisée une nuit après la seconde approche - respectivement. Les carrés pleins correspondent à l'approche des surfaces et les carrés creux à la séparation. Les positions des contacts pour les deuxième et troisième approches sont plus proches du contact mica-mica, mais la faible différence de valeur du contact (0,4nm) se situe dans l'incertitude des mesures expérimentales.

La seconde approche, réalisée deux heures après la première, est située 0,4nm plus proche du contact mica-mica que la première, et la troisième approche, réalisée une nuit après la seconde, se situe entre les points des première et seconde approches. Aussi, la faible différence de position de contact indique que la différence observée est négligeable.

6.2 $C \geq 5$ CMC

La quantité de micelles en solution augmente lorsque la concentration en tensioactif augmente. Il apparaît alors, sur les profils force-distance, des oscillations liées à la déplétion des micelles. Ce phénomène a déjà été observé par SFA pour le système CTAB-surfaces de

mica [28][29][31]. Il provient du fait que des objets de taille finie constituant le milieu situé entre les surfaces – des micelles de tensioactif par exemple – font que le profil de densité de ce milieu est modifié à proximité des surfaces solides. Cela signifie que les objets s'orientent et se structurent en couches à proximité d'une surface solide. Pour un objet, une molécule approximativement sphérique, le profil de densité est une fonction oscillante à la distance perpendiculairement à la surface solide et convergeant vers la densité en volume après plusieurs diamètres.

La force entre deux sphères dures de soluté de diamètre d_1 immergées dans un solvant de sphères dures de diamètre d_2 et séparées d'une distance D est reliée à la densité n_c de sphères de solvant au contact autour de l'une des sphère de soluté selon :

$$f(D) = -\frac{1}{2} \pi k_B T (d_1 + d_2)^2 \int_0^\pi d\theta \sin \theta \cos \theta n_c(\theta, D) \quad (\text{III-19})$$

où l'angle θ décrit la position des sphères de solvant au contact par rapport aux axes reliant les centres des deux sphères de soluté. Il apparaît que n_c est une fonction à la fois de la position autour des particules de soluté et de la séparation. La valeur de $n_c(\theta, D)$ n'est souvent obtenue que par approximations. Pour des solutions de sphères (2) suffisamment concentrées, l'équation (III-19) a un profil oscillant de période proche de d_2 et dont l'amplitude augmente lorsque la surface du soluté (1) se rapproche. Dans le cas où le soluté est fortement dilué, n_c n'est fonction plus que de θ , de sorte que $n_c(\theta) = n_2$, où n_2 est la densité en volume, lorsque $\cos \theta < (d_1 + D) / (d_1 + d_2)$, et zéro sinon. Ainsi l'équation (III-19) se réduit à l'expression classique de l'attraction de déplétion :

$$f(D) = -\pi \left[\left(\frac{d_1 + d_2}{2} \right)^2 - \left(\frac{d_1 + D}{2} \right)^2 \right] n_2 k_B T, \quad D < d_2 \quad (\text{III-20})$$

La force attractive entre les deux particules (1) est donc proportionnelle à la pression osmotique $P_{\text{osm}} = n_2 k_B T$ multipliée par l'aire sur une particule (1) inaccessible aux particules (2).

Dans les études ayant été réalisées par SFA, les surfaces de micas - les particules de type (1) - sont immergées dans une solution de tensioactif à concentration élevée – les particules de type (2). La force au contact est $f(0) / R \approx -12 k_B T \Phi_2 / d_2^2$, où $\Phi_2 = \pi d_2^3 n_2 / 6$ est la fraction volumique. Ainsi, il a été observé par SFA que pour de faibles séparations, le profil d'interaction est celui d'une répulsion de double-couche, provenant uniquement des molécules de tensioactif dissociées, des contre-ions, et du sel éventuellement ajouté [28][29]. A plus grande séparation, la répulsion est diminuée et il apparaît un minimum secondaire dû à

la déplétion des micelles de la double-couche diffuse. En effet, les micelles chargées entre les deux surfaces elles-mêmes chargées se comportent comme des co-ions expulsés de la région proche du recouvrement des deux double-couches. A des séparations encore plus importantes, des effets structuraux apparaissent et se superposent au profil de force en présentant des oscillations. L'amplitude des oscillations se rapproche typiquement du volume effectif de sphère dure des micelles, c'est-à-dire du diamètre de la micelle en solution auquel est ajouté deux fois la valeur de κ^{-1} . Ces oscillations reflètent des effets de structuration favorisant statistiquement un nombre entier de couches d'objets (de micelles) entre les deux surfaces qui interagissent, et ce malgré la structure dynamique et le temps de vie court des micelles. Il a également été montré que l'ajout d'un électrolyte réduit l'épaisseur de la double-couche diffuse [29] ; ainsi le minimum secondaire se décale vers des séparations plus faibles, et la déplétion et les contributions structurales sont diminuées progressivement car le volume effectif de sphère dure des micelles diminue. A force ionique élevée, les effets structuraux sont totalement supprimés, mais dans le cas du CTAB, la déplétion demeure car les micelles changent de forme et deviennent fortement anisotropes [31].

Les profils obtenus pour des concentrations en SDS de 5CMC et 10CMC, cette dernière concentration ayant été étudiée également avec $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ et $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ de nitrate de sodium (NaNO_3) sont présentés, en échelles semi-logarithmique et linéaire, sur la Figure III-12.

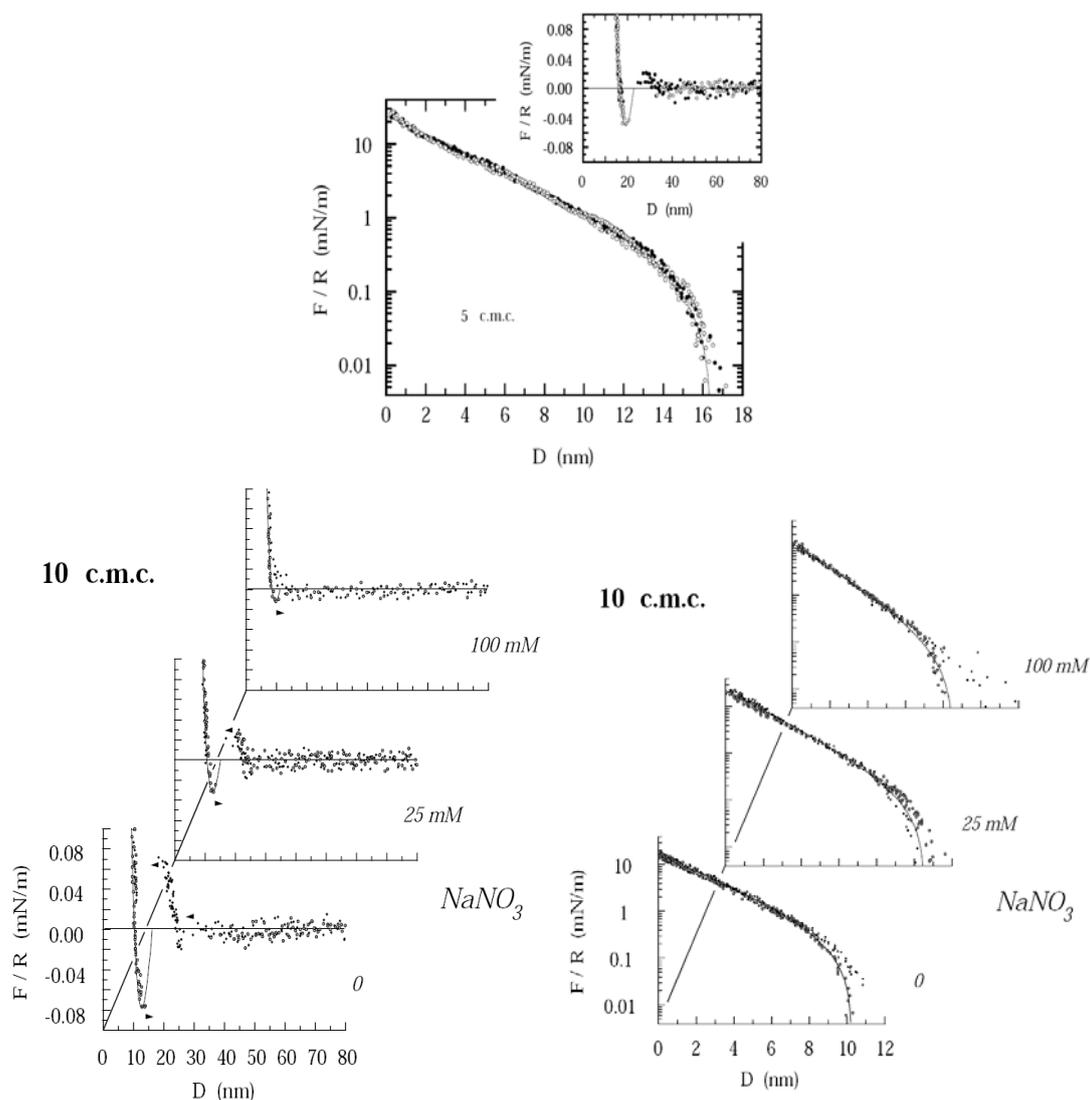


Figure III-12 : Profils force-distance en échelles linéaire et semi-logarithmique obtenus pour des concentrations en volume de SDS de 5 CMC et 10 CMC avec 0, 2,5.10⁻²mol.l⁻¹ de NaNO₃ et 10⁻¹mol.l⁻¹ de NaNO₃. Les courbes présentes sur les graphes en échelle linéaire correspondent à un ajustement des profils selon le modèle décrit dans [28] et explicité plus loin. Le zéro en distance correspond au contact entre les surfaces.

Pour la plus faible des concentrations en SDS (5 CMC soit $\phi \approx 0,014$), le profil de force présente deux régimes, comme cela a été observée lors des études réalisées sur le système CTAB-mica : à faible séparation l'interaction correspond à une répulsion exponentielle de double-couche électrique tandis qu'à plus grande séparation, un minimum secondaire apparaît lié à la déplétion des micelles. La résolution expérimentale ne permet pas d'observer des oscillations, même si un faible maximum répulsif est éventuellement détectable avant le minimum secondaire. Certaines parties du profil de force ne sont pas accessibles car elles correspondent à des régions instables. Lorsque la concentration en SDS

est augmentée à 10 CMC ($\phi \approx 0,032$), une oscillation est clairement observée, et une seconde est entrevue par la présence d'un second minimum secondaire. La période de la première oscillation (distance minimum à minimum) est d'environ 11nm. L'ajout de NaNO_3 à $2,5 \cdot 10^{-2} \text{mol.l}^{-1}$ diminue l'amplitude des oscillations qui disparaissent à $10^{-1} \text{mol.l}^{-1} \text{NaNO}_3$.

Les positions des minimums secondaires dus à la déplétion des micelles obtenues expérimentalement sont présentées dans le Tableau III-4.

Concentration	5 CMC	10 CMC	10 CMC + $2,5 \cdot 10^{-1} \text{mol.l}^{-1} \text{NaNO}_3$	10 CMC + $10^{-1} \text{mol.l}^{-1} \text{NaNO}_3$
position minimum secondaire par rapport au contact (nm)	19,9	13,1	12,9	10,0

Tableau III-4 : Position des minimums secondaires issus de la déplétion des micelles en fonction de la concentration. Il apparaît, en accord avec les études antérieures, que la position du minimum secondaire est décalée vers des séparations plus faibles lorsque la concentration en tensioactif et en sel augmentent.

Comme cela avait été observé pour les études sur le système CTAB-mica, la position du minimum secondaire est décalée vers des séparations plus faibles lorsque la concentration en tensioactif et/ou la concentration en sel augmentent.

Les profils obtenus ont été analysés suivant la méthode décrite dans [28] et basée sur une approximation de type Asakura-Oosawa, dans laquelle l'augmentation de la densité de particules au contact sur les bords des surfaces qui restent courbés est considérée comme étant négligeable, ceci étant valable à faibles concentrations micellaires. Les murs chargés (les surfaces de PEMA) et les particules (les micelles) se comportent comme un système mou avec des diamètres de sphères dures effectifs $d_1' = d_1 + 2\delta$ et $d_2' = d_2 + 2\varepsilon$ (Figure III-13) :

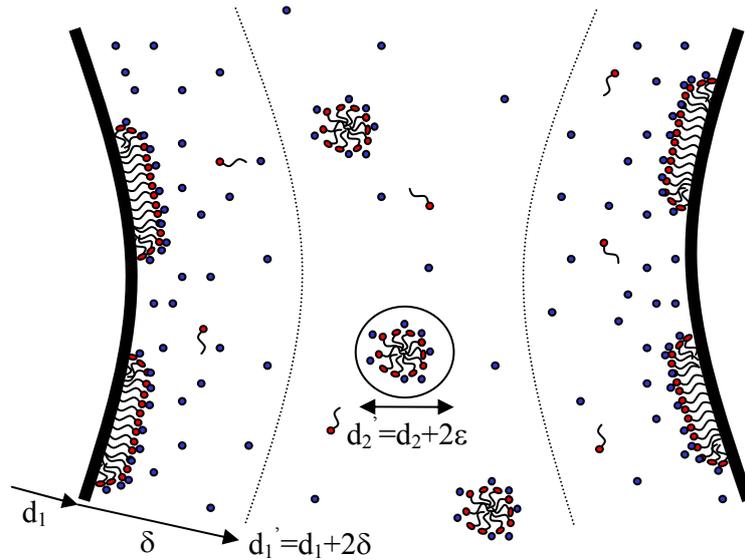


Figure III-13 : Définition des diamètres effectifs d_1' et d_2' des surfaces et des micelles respectivement.

Si $d_1 \gg d_2, \delta, \epsilon$, la contribution de l'attraction à l'interaction totale est linéaire avec la séparation D :

$$f(D)/R = -2\pi(d_2' + 2\delta - D)\alpha n_2 k_B T \quad (\text{III-21})$$

où α est le coefficient osmotique. Ainsi, la déplétion se produit pour une séparation égale à $d_2' + 2\delta$.

Par conséquent, le profil force-distance présentant à la fois l'interaction de double-couche électrique et la déplétion des micelles peut s'ajuster par une fonction de la forme :

$$f(D)/R = A_1 \exp(-\kappa D) + A_2 D + A_3 \quad (\text{III-22})$$

dans laquelle la partie électrostatique est traitée par une contribution de Poisson-Boltzmann linéarisée⁸. Les valeurs des longueurs d'écrantage de Debye, de A_2 et de A_3 obtenues à partir des ajustements effectués sur les profils force-distance aux différentes concentrations sont présentées dans le Tableau III-5.

⁸ La partie du profil force-distance présentant une répulsion de double-couche a également été ajustée dans un modèle DLVO après que la contribution liée à la déplétion des micelles ait été déduite afin d'en extraire les potentiels effectifs de surface et les aires par charges qui seront discutés dans le paragraphe 7 de ce chapitre.

[SDS] (mol.l ⁻¹)	[NaNO3] (mol.l ⁻¹)	ϕ_2	κ^{-1} théorique (nm)	κ^{-1} expérimental (nm)	A ₂ (10 ⁵ N/m ²)	A ₃ (mN/m)
5 CMC	0	0,014	2,8	3,7	0,3800	-0,9200
10 CMC	0	0,032	2,3	2,6	0,5000	-0,8420
10 CMC	0,025	0,032	1,5	2,1	0,2900	-0,4535
10 CMC	0,1	0,032	0,9	1,7	0,2600	-0,3080

Tableau III-5 : Longueurs d'écrantage de Debye théoriques et obtenues par ajustement, et paramètres A₂ et A₃ obtenus par ajustement.

Les longueurs d'écrantage de Debye obtenues expérimentalement sont plus importantes que les valeurs théoriques attendues, signifiant une plus longue portée de la répulsion.

En combinant les équations (III-21) et (III-22), on a $-A_3/A_2 = d_2' + 2\delta$, qui traduit l'origine de la déplétion. Il est alors possible de comparer les valeurs obtenues par ajustement aux valeurs expérimentales. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III-5.

[SDS] (mol.l ⁻¹)	[NaNO3] (mol.l ⁻¹)	-A ₃ /A ₂ (nm)	d ₂ ' + 2δ (nm)
5 CMC	0	24,2	25,9
10 CMC	0	16,8	17,9
10 CMC	0,025	15,6	16,8
10 CMC	0,1	11,8	12,7

Tableau III-6 : Comparaison entre les valeurs de d₂' + 2δ expérimentales et obtenues par ajustement.

Les valeurs obtenues par ajustements sont en très bon accord (à moins de 10% près) avec les valeurs expérimentales. Les ajustements réalisés traduisent donc convenablement les résultats expérimentaux obtenus.

L'amplitude des oscillations est reliée au diamètre effectif de sphères dures des micelles ($d_2' = d_2 + 2\kappa^{-1}$). Les valeurs obtenues expérimentalement sont comparées aux valeurs

attendues obtenues en prenant pour valeur de κ^{-1} celles obtenues par ajustement et sont présentées dans le Tableau III-7.

[SDS] (mol.l ⁻¹)	[NaNO3] (mol.l ⁻¹)	$d_{\text{micelle SDS}} + 2\kappa^{-1}$ (nm)	amplitude de la première oscillation (nm)
5 CMC	0	11,8	non accessible
10 CMC	0	9,6	11
10 CMC	0,025	8,6	9,75
10 CMC	0,1	7,8	pas d'oscillation

Tableau III-7 : Comparaison des amplitudes des oscillations obtenues expérimentalement et théoriquement.

L'amplitude des oscillations correspond à la distance entre deux minimums secondaires successifs.

Pour la concentration la plus faible ($\phi \approx 0,014$ soit 5 CMC) pour laquelle l'oscillation n'est que difficilement détectée, et pour celle à 10 CMC avec la plus grande quantité de sel où aucune oscillation n'apparaît, l'amplitude de la première oscillation n'est pas accessible. Par contre, les résultats obtenus théoriquement et expérimentalement pour les deux autres concentrations sont en bon accord. Les légères différences de valeurs observées entre l'amplitude de la première oscillation et le diamètre effectif des micelles sont dues au fait que les micelles sont des objets « mous » et non pas de réelles sphères dures.

Sachant que :

$$A_2 = 2\pi\alpha n_2 k_B T \quad (\text{III-23})$$

les valeurs du coefficient osmotique α peuvent être estimées. En utilisant une fraction volumique effective ϕ_2' , α peut également être calculé selon :

$$\alpha(\Phi) = \frac{P_{osm}}{nk_B T} = \frac{1 + \Phi + \Phi^2 - \Phi^3}{(1 - \Phi)^3} \quad (\text{III-24})$$

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III-8.

[SDS] (mol.l ⁻¹)	[NaNO3] (mol.l ⁻¹)	ϕ_2'	$\alpha_{calculée}$ (III-24)	$\alpha_{estimée}$ (III-23)	ϕ_2' correspondant
5 CMC	0	0,159	1,98	4,81	0,336
10 CMC	0	0,268	3,36	2,81	0,233
10 CMC	0,025	0,147	1,88	1,63	0,115
10 CMC	0,1	0,087	1,44	1,46	0,090

Tableau III-8 : Valeurs du coefficient osmotique α calculée à partir de l'équation (III-24) ainsi que celles estimées à partir du coefficient A_2 obtenues par ajustement des courbes expérimentales, les valeurs de ϕ obtenues sont également présentées.

Mis à part les résultats pour la concentration de 5 CMC, l'accord est bon. La valeur d' $\alpha_{estimée}$ permet de remonter à une fraction volumique effective (issue des oscillations du profil force-distance) qui peut être comparée à celle calculée. A l'exception des résultats pour la concentration de 5CMC, les valeurs obtenues sont en très bon accord.

7 Potentiels et aires par charge de surfaces obtenus pour les films de PEMA immergés dans les différentes concentrations de SDS étudiées

Les potentiels de surfaces effectifs et les aires par charge de surfaces ont été obtenus par ajustement DLVO pour l'ensemble des concentrations étudiées. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure III-14.

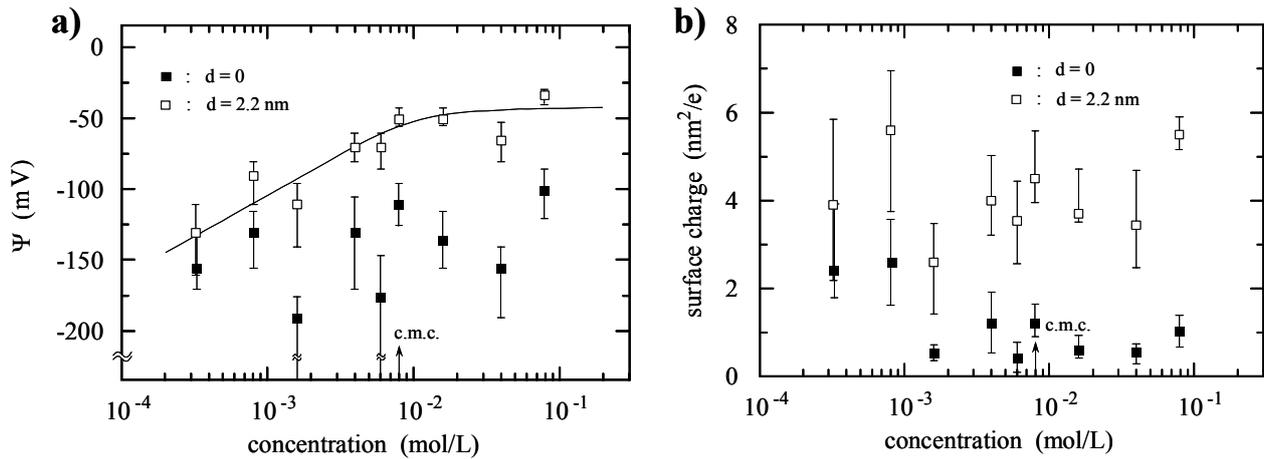


Figure III-14 : a) Potentiels de surface effectifs et b) aire par charge de surface obtenus par ajustement DLVO pour un système PEMA-SDS pour l'ensemble des concentrations en SDS étudiées. Les carrés rouges et bleus correspondent aux deux origines limites retenues pour la double-couche électrique, à savoir au contact ($d=0$) et à $d=2,2\text{nm}$ respectivement.

Les ajustements réalisés en prenant pour origine le contact ne semblent pas traduire la réalité physique car ils ne sont pas très pertinents (valeurs de potentiels supérieures à -130mV). Néanmoins la tendance globale est similaire à celle obtenue pour les ajustements réalisés en prenant pour origine $d=2,2\text{nm}$.

Les potentiels effectifs de surface sont très négatifs pour les faibles concentrations en SDS. Lorsque la concentration en SDS augmente, le potentiel devient moins négatif pour atteindre un plateau autour de -55mV . L'aire par charge de surface possède une valeur quasi-stable, vers 4nm^2 par charge en moyenne, quelle que soit la concentration de SDS en volume. Ces résultats sont interprétés au chapitre V.

8 Conclusions sur la désorption

Les résultats obtenus ne permettent pas de déterminer si le tensioactif se désorbe ou non des surfaces de polymère lors de leur rapprochement. En effet, sous la CMC, même si la désorption ne se produit pas, des cavités de vapeur peuvent ponter sur les surfaces car la distance moyenne entre les agrégats de tensioactif adsorbés est suffisamment importante pour permettre un tel pontage. Ainsi, les domaines hydrophiles présents (et/ou trop peu nombreux) sur la surface sont trop distants pour empêcher le phénomène de cavitation de se produire. A

la CMC et au-delà, le profil de l'indice de réfraction (mesuré à partir des franges d'interférence) pourrait indiquer la présence et la désorption éventuelle du tensioactif. Cependant, la variation de l'indice dans le cas de la désorption est attendu très faible et n'est pas accessible à la résolution interférométrique de l'appareillage. En effet, la quantité de tensioactif adsorbée est trop faible même à haute concentration en solution aqueuse, et l'indice de réfraction du tensioactif est trop proche de celui du polymère (et du mica) si bien que les résultats obtenus se situeraient dans la barre d'erreur expérimentale.

Références

- [1] BRINCK, J., JÖNSSON, B., TIBERG, F., *Langmuir* **14**, 1058, 1998.
- [2] LEVCHENKO, A.A., ARGO, B.P., VIDU, R., TALROZE, R.V., STROEVE, P., *Langmuir* **18**, 8464, 2002.
- [3] TULPAR, A., DUCKER, W.A., *J. Phys. Chem. B* **108**, 1667, 2004.
- [4] KIENZT, E., DOBLER, F., HOLL, Y., *Polym. Int.* **34**, 125, 1994.
- [5] WENG, L.T., BERTRAND, P., STONE-MASUI, J.H., STONE, W.E.E., *Langmuir* **13**, 2943, 1997.
- [6] BELAROUÏ, F., CABANE, B., DORGET, M., GROHENS, Y., MARIE, P., HOLL, Y., *J. Colloid Interface Sci.* **262**, 409, 2003.
- [7] LUENGO, G., PAN, J., HEUBERGER, M., ISRAELACHVILI, J.N., *Langmuir* **14**, 3873, 1998.
- [8] MAO, M., ZHANG, J., YOON, R.-H., DUCKER, W.A., *Langmuir* **20**, 1843, 2004.
- [9] WOOD, J., SHARMA, R., *Langmuir* **11**, 4797, 1995.
- [10] CHRISTENSON, H.K., CLAESSON, P.M., *Science* **239**, 390, 1988.
- [11] CRAIG, V.S.J., NINHAM, B.W., PASHLEY, R.M., *Langmuir* **14**, 3326, 1998.
- [12] LIN, Q., MEYER, E.E., ISRAELACHVILI, J.N., KUHL, T.L., *Langmuir* **21**, 251, 2005.
- [13] CHRISTENSON, H.K., CLAESSON, P.M., *Adv. Colloid Interface Sci.* **91**, 391, 2001.
- [14] PODGORNIK, R., *J. Chem. Phys.* **91**, 5840, 1989.
- [15] SPALLA, O., BELLONI, L., *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2515, 1995.
- [16] KEKICHEFF, P., SPALLA, O., *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1851, 1995.
- [17] BERARD, D.R., ATTARD, P., PATEY, G.N., *J. Chem. Phys.* **98**, 7236, 1992.
- [18] KEKICHEFF, P., SPALLA, O., *Langmuir* **10**, 1584, 1994.
- [19] ATTARD, P., *Adv. Colloid Interface Sci.* **104**, 75, 2003.
- [20] STEVENS, H., CONSIDINE, R.F., DRUMMOND, C.J., HAYES, R.A., ATTARD, P., *Langmuir* **21**, 6299, 2005.
- [21] YAMINSKY, V., OHNISHI, S., *Langmuir* **19**, 1970, 2003.
- [22] CHEN, Y.L., ISRAELACHVILI, J.N., *Science* **252**, 1157, 1991.
- [23] CHRISTENSON, H.K., CLAESSON, P.M., BERG, J., HERDER, P.C., *J. Phys. Chem.* **93**, 1472, 1989.

- [24] ISRAELACHVILI, J.N., Intermolecular and surface forces, Academic Press, London, 1991.
- [25] DANIEL, J.C., AUDEBERT, R., Petits volumes et grandes surfaces: l'univers des colloïdes, dans La juste argile, Ed. DAOUD, M, WILLIAMS, C., Les Editions de Physique, 1995.
- [26] EVERETT, D.H., Basic principles of colloid science, Royal Society of Chemistry, 1988.
- [27] FRÖBERG, J.C., ROJAS, O.J., CLAEISSON, P.M., *Int. J. Miner. Process.* **56**, 1, 1999.
- [28] RICHETTI, P. KEKICHEFF, P., *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1951, 1992.
- [29] KEKICHEFF, P., RICHETTI, P., *Progr. Coll. Polym. Sci.* **88**, 8, 1992.
- [30] CHEN, D.Y.C., PASHLEY, R.M., WHITE, L.R., *J. Colloid Interface Sci.* **77**, 283, 1980.
- [31] KEKICHEFF, P., NALLET, F., RICHETTI, P., *J. Phys. II France* **4**, 735, 1994.

CHAPITRE IV

ETUDE PAR FLUORESCENCE DE LA DESORPTION DU TENSIOACTIF DANS UN FILM DE LATEX AU COURS DU SECHAGE

1 Transfert de fluorescence de type Förster, le FRET

1.1 Théorie

1.1.1 Définition et types de transferts d'énergie

Le transfert d'énergie se réfère à un processus dans lequel un atome ou une molécule excité – le donneur – transfère son énergie d'excitation à un autre atome ou une autre molécule – l'accepteur – durant le temps de vie de l'état excité du donneur. Lors d'un transfert d'énergie, le donneur retourne à l'état fondamental tandis que l'accepteur est promu dans l'un de ses états excités, comme indiqué sur la Figure IV-1.

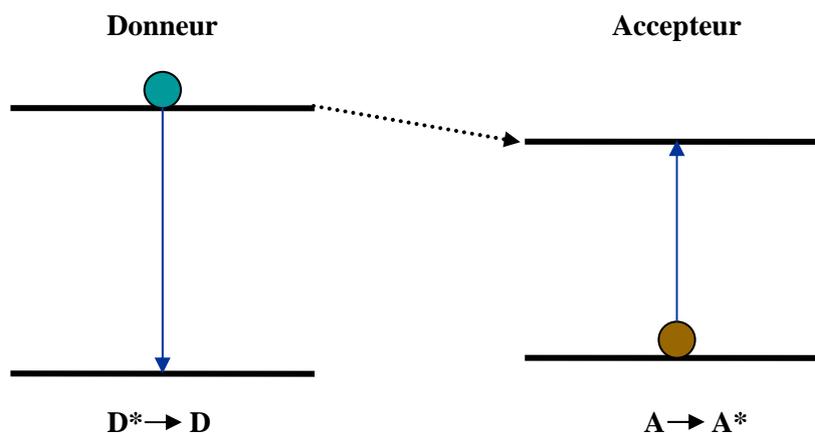


Figure IV-1 : Transfert d'énergie d'un donneur à un accepteur. D'après réf. [1].

Si l'accepteur est une espèce luminescente, il peut à son tour retourner à l'état fondamental en émettant un photon de fluorescence ou de phosphorescence.

Les processus de transfert d'énergie peuvent être radiatifs ou non radiatifs. Dans le cas d'un transfert d'énergie par processus radiatif, le donneur absorbe la lumière, puis émet un photon qui est capté par l'accepteur, lui permettant de passer dans un état excité. Ce processus n'a pas été employé dans le cadre de cette thèse et ne sera pas discuté plus en détails. Les transferts d'énergie non radiatifs se produisent via deux mécanismes majeurs, le mécanisme d'échange d'électrons de Dexter et le transfert d'énergie de résonance de Förster (FRET).

Le mécanisme d'échange d'électrons de Dexter implique un contact direct entre le donneur et l'accepteur afin qu'il y ait recouvrement spatial de leurs orbitales. Il ne se produit donc que lorsque les deux espèces sont à des distances inférieures à environ 0,5nm. Le transfert d'énergie de résonance de Förster implique une interaction électrostatique entre le donneur et l'accepteur. Une telle interaction peut se produire sur des distances pouvant aller jusqu'à 10nm, et ne nécessite donc pas de contact entre elles. Ce mécanisme a constitué l'une des approches de l'étude de la désorption d'un tensioactif dans un film de latex en cours de séchage, et est décrit plus formellement dans le paragraphe suivant.

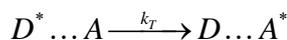
1.1.2 Le FRET

Lorsque deux fluorophores, un donneur et un accepteur se trouvent à une distance typiquement inférieure à 10nm – cette distance étant fonction du couple donneur-accepteur - avec les spectres d'émission du donneur et d'absorption de l'accepteur se recouvrant, et leurs dipôles de transition électronique ayant une orientation respective appropriée, il se produit un transfert d'énergie de fluorescence [2][3].

- *Mécanismes de désexcitation par FRET*

Le FRET participe à la dépopulation de l'état excité du donneur au même titre que les processus radiatifs et non radiatifs discutés au chapitre I. La durée de vie du donneur est directement liée au FRET.

Le FRET peut être vu comme une réaction chimique entre un donneur excité et un accepteur à l'état fondamental, dont les produits sont un donneur à l'état fondamental et un accepteur à l'état excité, la réaction se faisant avec une constante de vitesse k_T :



La

Figure IV-2 présente un diagramme de Jablonski explicitant le FRET en termes de niveaux d'énergies du donneur et de l'accepteur.

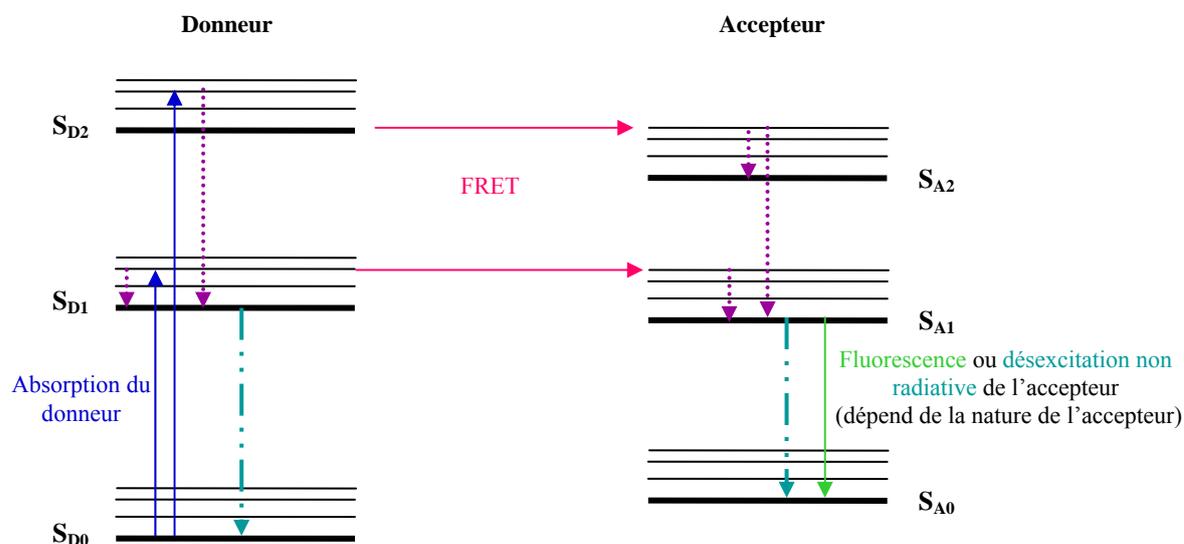


Figure IV-2 : Diagramme de Jablonski modifié dans le cadre du FRET. En même temps que le donneur transfère son énergie à l'accepteur, il retourne à l'état fondamental S_0 sans émettre de photon.

Comme pour tout autre processus de désexcitation, le FRET est en concurrence avec les autres mécanismes existant, tels que la désexcitation non radiative ou l'émission de fluorescence. Ainsi, la vitesse de désexcitation du donneur va dépendre de sa constante de vitesse radiative k_r , de sa constante de vitesse non radiative k_{nr} , et de k_T . La durée de vie du donneur en présence de l'accepteur est donc décrite par :

$$\tau_{DA} = (k_r + k_{nr} + k_T)^{-1} \quad (IV-1)$$

tandis que sa durée de vie en l'absence d'accepteur est donnée par :

$$\tau_D = (k_r + k_{nr})^{-1} \quad (IV-2)$$

Le rendement quantique du transfert d'énergie définit l'efficacité du transfert. Par analogie avec le rendement quantique de fluorescence, le rendement quantique du FRET est défini par :

$$\Phi = \frac{k_T}{k_r + k_{nr} + k_T} \quad (\text{IV-3})$$

Ainsi, $\Phi = E$, l'efficacité du FRET.

- *Théorie de Förster*

La théorie de Förster repose sur un traitement quantique du phénomène d'interaction longue portée entre le dipôle de transition électronique d'émission du donneur et le dipôle de transition électronique d'absorption de l'accepteur. Le transfert d'énergie a lieu lorsque les deux dipôles entrent en résonance. La probabilité de transfert est proportionnelle au carré de l'énergie d'interaction dipôle-dipôle, qui varie comme l'inverse du cube de la distance entre les dipôles, R , et est fonction de leurs orientations relatives. La décroissance de k_T est ainsi exprimée par la relation suivante :

$$k_T = \frac{(9000 \ln 10) \kappa^2 J \Phi}{128 \pi^5 N n^4 \tau_D R^6} \quad (\text{IV-4})$$

où Φ est le rendement quantique de transfert défini précédemment, τ_D la durée de vie de fluorescence du donneur, N le nombre d'Avogadro, n l'indice de réfraction du milieu. J est l'intégrale de recouvrement entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur telle que décrite sur la Figure IV-3 :

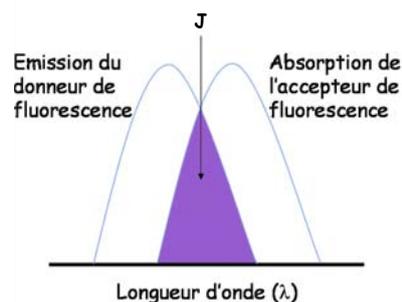


Figure IV-3 : Recouvrement des spectres d'émission du donneur et d'absorption de l'accepteur, définissant l'intégrale de recouvrement J .

et répond à l'équation suivante :

$$J = \frac{\int F_D(\lambda) \varepsilon(\lambda) \lambda^4 d\lambda}{\int F_D(\lambda) d\lambda} \quad (\text{IV-5})$$

où λ est la longueur d'onde, $F_D(\lambda)$ le spectre d'émission du donneur et $\varepsilon_A(\lambda)$ le coefficient d'extinction molaire de l'accepteur. Enfin, κ est le facteur d'orientation permettant de tenir compte de l'orientation entre les dipôles électroniques du donneur et de l'accepteur et est défini par :

$$\kappa = \cos \varphi_{DA} - 3 \cos \varphi_D \cos \varphi_A \quad (\text{IV-6})$$

où φ_{DA} est l'angle entre les dipôles électroniques du donneur et d'absorption de l'accepteur, et φ_D et φ_A les angles entre le vecteur normalisé reliant le donneur à l'accepteur et les dipôles électroniques d'émission du donneur et d'absorption de l'accepteur respectivement. Si le donneur et l'accepteur tournent librement dans un intervalle de temps court par rapport au temps de vie de l'état excité du donneur, la valeur de κ^2 est égale à 2/3. Si tel n'est pas le cas la valeur de κ^2 se situe entre 0 et 4. La valeur exacte de κ^2 n'est pas aisée à mesurer, et le plus souvent est considérée comme égale à 2/3. Néanmoins, l'incertitude sur sa valeur n'affecte la précision sur la distance effective du transfert entre le donneur et l'accepteur qu'assez faiblement (généralement moins de 20%) [4].

Il devient aisé de constater qu'un FRET efficace nécessite la satisfaction d'un certain nombre de critères [5] :

- i. Les spectres d'absorption respectifs du donneur et de l'accepteur doivent permettre une excitation sélective des chromophores.
- ii. Les spectres d'émission des deux espèces doivent être bien séparés.
- iii. Le spectre d'émission du donneur doit recouvrir le spectre d'absorption de l'accepteur.
- iv. Le donneur doit posséder un rendement quantique appréciable.
- v. L'accepteur doit être suffisamment fluorescent pour que le transfert soit aisément détecté.

L'équation (IV-4) peut s'écrire sous la forme :

$$k_T = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (\text{IV-7})$$

où R_0 est la distance de Förster, définie comme étant la distance à laquelle l'efficacité de transfert est de 50%, c'est-à-dire où $k_T = k_r + k_{nr} = 1/\tau_D$. Aussi,

$$R_0 = (8,79 \cdot 10^5 J \Phi n^{-4} \kappa^2)^{\frac{1}{6}} \quad (\text{IV-8})$$

où R_0 est donné en Å.

L'efficacité du transfert peut donc s'écrire, en combinant les équations (IV-3) et (IV-7) :

$$E = \frac{R_0^6}{R_0^6 + R^6} \quad (\text{IV-9})$$

Cette équation permet de faire le lien entre le traitement théorique du FRET et l'expérience. La mesure expérimentale du FRET correspond à la détermination de l'efficacité de transfert, permettant ainsi d'accéder à la distance entre le donneur et l'accepteur.

- *Mesures expérimentales du FRET*

Deux approches permettent de mesurer le FRET expérimentalement : la mesure stationnaire consistant à étudier l'intensité de fluorescence, et la mesure résolue en temps où la durée de vie du donneur est analysée.

Les mesures stationnaires d'intensité de fluorescence sont basées sur l'analyse de l'efficacité du FRET, qui peut se réécrire sous la forme :

$$E = \frac{k_T}{k_r + k_{nr} + k_T} = 1 - \frac{k_r + k_{nr}}{k_r + k_{nr} + k_T} = 1 - \frac{\Phi_{DA}}{\Phi_D} \quad (\text{IV-10})$$

où Φ_D et Φ_{DA} sont les rendements quantiques du donneur en absence et en présence d'accepteur respectivement. Expérimentalement, ce n'est pas l'efficacité du FRET telle qu'elle vient d'être décrite qui est généralement considérée, mais l'efficacité apparente de transfert, qui est obtenue en assimilant le rapport des intensités stationnaires du donneur en présence et en absence de l'accepteur à celui des rendements quantiques :

$$E_{app} = 1 - \frac{F_{DA}}{F_D} \quad (\text{IV-11})$$

Cette équation n'est toutefois valide que si les intensités mesurées sont comparables : même concentration de donneur, même mode expérimental pour l'émission et l'excitation, pas de contribution de fluorescence de l'accepteur. Il est à noter également que E_{app} n'est pas nécessairement égal à E . Cette méthode permet ainsi d'examiner la diminution de l'intensité de fluorescence du donneur liée au transfert d'énergie à l'accepteur.

Dans le cas d'un accepteur fluorescent, il est également intéressant d'analyser l'augmentation de fluorescence de l'accepteur. En effet, une diminution de la fluorescence du

donneur doit s'accompagner d'une mise en évidence de la fluorescence de l'accepteur. La mesure du rapport des intensités de fluorescence de l'accepteur et du donneur lorsque l'on excite le donneur permet d'être plus sélectif dans la mesure du FRET.

La méthode résolue en temps s'intéresse au temps de vie du donneur. Dans ce cas, E peut être exprimé sous la forme :

$$E = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D} \quad (\text{IV-12})$$

Contrairement aux mesures d'intensité, la mesure de la durée de vie est indépendante des concentrations en donneur et en accepteur. En combinant les équations (IV-9) et (IV-12), on obtient :

$$\tau_{DA} = \frac{\tau_D}{1 + \left(\frac{R_0}{R}\right)^6} \quad (\text{IV-13})$$

Cette équation représente la variation de la durée de vie du donneur en fonction de la distance entre le donneur et l'accepteur.

Si l'accepteur est un fluorophore, la cinétique de fluorescence de l'accepteur peut permettre de caractériser le transfert d'énergie. Ceci n'ayant pas été utilisé dans nos expériences, nous ne nous attarderons pas davantage sur ce point.

1.2 Système étudié

La littérature sur l'étude des mélanges de polymères et les latex par FRET est assez abondante ([7]-[14]), notamment grâce aux contributions, expérimentales et théoriques, de l'équipe de Winnik ([9]-[14]).

Nous avons choisi d'étudier la désorption du tensioactif dans un film de latex en cours de séchage en utilisant comme donneur de fluorescence un tensioactif de dimensions proches de celles du SDS, et en dissolvant un accepteur dans les particules de latex. De ce fait, l'accepteur doit être insoluble dans l'eau et soluble dans le polymère des particules de latex. Le principe de l'expérience est présenté en Figure IV-4.

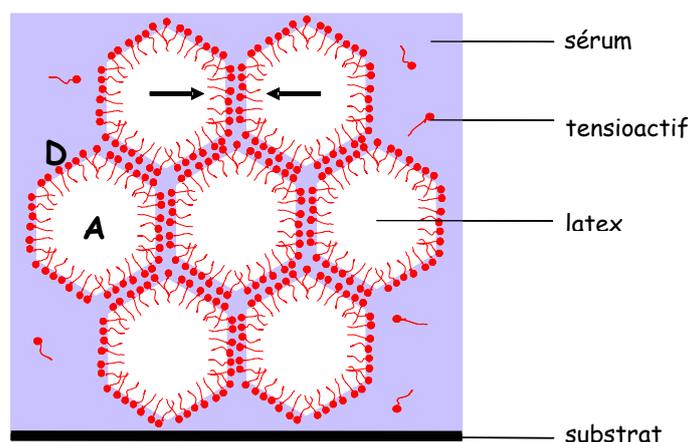


Figure IV-4 : Schéma de principe de l'étude de la désorption du tensioactif depuis des particules de latex par FRET. Les initiales D et A se réfèrent au donneur et à l'accepteur respectivement.

Lorsque le tensioactif est adsorbé sur les particules de latex, le couple donneur-accepteur est proche et le tensioactif transfère sa fluorescence par FRET à l'accepteur dissous dans les particules. Le FRET peut ainsi se détecter en suivant l'intensité de fluorescence du donneur, qui doit diminuer, ou de l'accepteur, qui doit croître. Lors de la désorption du tensioactif, la distance donneur-accepteur s'accroît, et le transfert devient progressivement moins efficace pour disparaître totalement lorsque la distance avoisine quelques nanomètres, se traduisant par une diminution ou une absence de fluorescence de l'accepteur. La diminution voire la disparition du FRET permettent ainsi de détecter l'instant où la désorption se produit.

Le donneur choisi est le dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS) et l'accepteur le phénanthrène. Leurs spectres d'excitation et d'émission sont présentés en Figure IV-5.

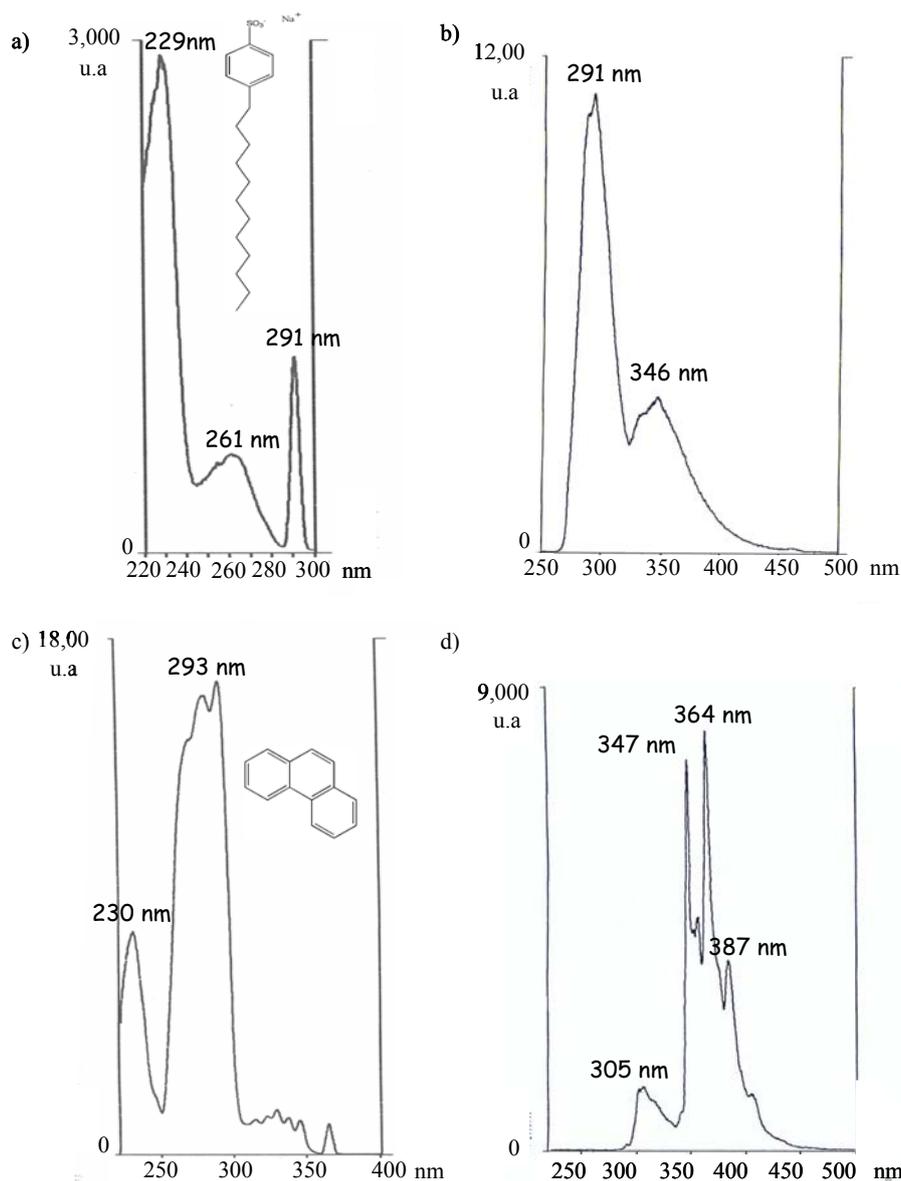


Figure IV-5 : a) spectre d'excitation et b) spectre d'émission du SDBS à la CMC (soit $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$) dans l'eau, et c) spectre d'excitation et d) spectre d'émission du phénanthrène à la même concentration dans l'éthanol, la solubilité du phénanthrène dans l'eau étant extrêmement faible.

L'absorption du SDBS étant maximale vers 230nm, les échantillons ont été excités à cette longueur d'onde. Le maximum d'intensité de fluorescence du SDBS se situe à 291nm, le pic présent à 346nm étant probablement dû à la formation d'excimères. Le phénanthrène présente un maximum d'absorption situé vers 293nm, soit très proche du maximum d'intensité de fluorescence du SDBS. Le recouvrement entre le spectre d'émission du SDBS et le spectre d'excitation du phénanthrène est assez important, laissant à penser que le couple SDBS-phénanthrène est un bon candidat pour le FRET. Le transfert pourra être suivi en analysant

l'intensité de fluorescence de SDBS ou du phénanthrène, ce dernier émettant entre 300 et 400nm.

1.3 Résultats : raisons de l'échec de cette approche

L'approche consistant à étudier la désorption du tensioactif dans un film de latex en cours de séchage s'est heurtée à de multiples problèmes qui n'ont pas permis de la mener à bien. Les difficultés rencontrées sont détaillées dans les paragraphes ci-dessous.

1.3.1 Les inconvénients du SDBS

Le tensioactif choisi présente plusieurs inconvénients. Tout d'abord, son absorption est maximale à 230nm, or l'intensité de la lampe utilisée est faible à cette longueur d'onde, et l'excitation est de ce fait moins importante. L'intensité de fluorescence est donc relativement faible. Ainsi, pour de faibles concentrations, typiquement inférieures à 1/100CMC, les pics de fluorescence ont souvent une intensité proche de celle du bruit de fond. La pertinence des valeurs relevées est de ce fait discutable.

Le domaine de linéarité, qui est la gamme de concentration pour laquelle l'intensité de fluorescence croît linéairement avec la concentration, a également été examiné. L'évolution de l'intensité du pic à 292nm en fonction de la concentration est présentée en Figure IV-6.

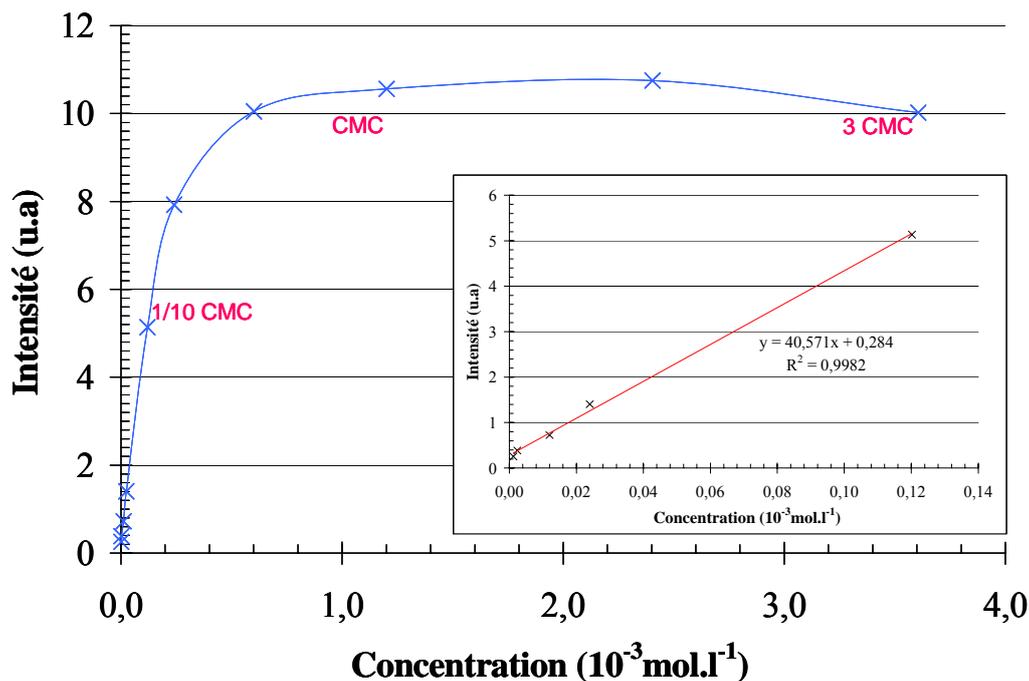


Figure IV-6 : Evolution de l'intensité de fluorescence du pic à 291nm du SDBS en fonction de la concentration du SDBS en solution aqueuse. En encart est présenté un agrandissement de la courbe présentant le domaine de linéarité ajusté par une régression linéaire.

Il apparaît que le domaine de linéarité est très restreint : au-delà de $1/10\text{CMC}$, l'évolution de l'intensité de fluorescence n'est plus linéaire avec la concentration. Des effets d'auto-extinction apparaissent : la densité de molécules fluorescentes augmentant, d'autres moyens de désexcitation peuvent apparaître, comme la collision entre les molécules ou la formation d'excimères par exemple, diminuant de fait l'intensité de fluorescence. La gamme limitée de concentrations constituant le domaine de linéarité ne permet pas d'envisager une analyse quantitative de la désorption. En effet, les concentrations locales de tensioactifs dans un film en cours de séchage sont généralement supérieures à $1/10\text{CMC}$, il n'est donc pas possible de connaître avec précision la concentration effectivement adsorbée ni celle se désorbant. Seule une information qualitative, concernant l'instant où se produit la désorption, peut être obtenue.

Un changement de tensioactif a été envisagé. Cependant, les tensioactifs fluorescents commercialisés sont de grande dimension et ne sont pas véritablement représentatifs des tensioactifs utilisés pour stabiliser les films de latex. Les conclusions qui auraient été tirées n'auraient que difficilement pu être extrapolées à des systèmes réels.

1.3.2 Le test du couple SDBS-phénanthrène pour le FRET

Afin de vérifier que le couple SDBS-phénanthrène est approprié à des études par FRET, un mélange SDBS-phénanthrène de concentration identique dans l'eau a été analysé et comparé au spectre des composés pris individuellement. Le phénanthrène seul fluoresce faiblement lorsqu'il est excité à 230nm, et une augmentation de fluorescence du phénanthrène est observée dans les mélanges, mais l'origine de cette augmentation est sujet à controverse : est-ce par transfert de fluorescence que le phénanthrène augmente son intensité de fluorescence, où est-ce lié à la dissolution du phénanthrène dans les micelles de SDBS, augmentant de fait sa solubilité en milieux aqueux ? Des essais avec des mélanges à des concentrations inférieures à la CMC du SDBS ont été effectués, mais l'intensité de fluorescence, même à 1/10CMC, est trop faible pour ces mélanges pour qu'une conclusion puisse être tirée.

1.3.3 Dissolution du phénanthrène dans les latex

L'idée initiale consistait à dissoudre l'accepteur dans les particules de latex. La dissolution du phénanthrène dans les particules de ABu/MMA4 est aisée : le phénanthrène est introduit dans le latex à l'état aqueux laissé sous agitation une nuit, puis le latex est dialysé pour ôter le surplus de phénanthrène non dissous dans les particules. Des mesures de fluorescence de films secs ont montré que le phénanthrène est bien présent dans le latex, et donc dans les particules. Cependant, les sondes dissoutes dans les polymères ont parfois tendance à s'agréger, changeant le spectre et menant à des concentrations non uniformes [11]. En outre, lors de la déformation des particules lors du séchage du film, le phénanthrène dissous peut bouger dans les particules. Le FRET étant une interaction variant avec la distance, le donneur ou l'accepteur doivent demeurer fixe. Dans le cas de la dissolution du phénanthrène dans les particules de latex, à la fois le donneur et l'accepteur sont susceptibles de se mouvoir, et l'interprétation des phénomènes observés est discutable. En outre, la concentration exacte de phénanthrène au sein des particules n'est pas connue. Pour obtenir des résultats pertinents, un greffage du phénanthrène sur les particules de latex est à envisager, nécessitant une légère modification du protocole de synthèse des latex.

1.3.4 L'appareillage disponible

L'étude de la désorption du tensioactif au cours du séchage d'un film de latex se fait préférentiellement en positionnant le substrat horizontalement, afin d'éviter l'écoulement du latex. Cependant, le dispositif utilisé n'est pas adapté à la réalisation de mesures dans une telle configuration. En outre, le film en cours de séchage n'est pas transparent et la diffraction est susceptible de nuire aux analyses.

1.3.5 Conclusion

Devant l'ensemble des difficultés rencontrées, l'approche par FRET de l'étude de la désorption du tensioactif dans un film de latex en cours de séchage a été abandonnée au profit de l'étude par anisotropie de fluorescence.

2 Polarisation et anisotropie de fluorescence

2.1 Théorie ([6]-[16])

Les techniques de polarisation de fluorescence investiguent efficacement la mobilité et l'environnement à l'échelle moléculaire de sondes fluorescentes dans un milieu.

Lorsque des fluorophores sont excités par une lumière polarisée linéairement, les molécules dont le moment dipolaire électrique de transition est parallèle au plan de polarisation absorberont préférentiellement la lumière (photosélection). La lumière de fluorescence émise par les fluorophores est polarisée dans des directions qui dépendent de la direction d'observation (par rapport à la lumière incidente), la différence d'orientation éventuelle entre le dipôle d'absorption et le dipôle d'émission, et l'orientation initiale, la rotation et/ou la déformation du fluorophore pendant le temps entre l'absorption et l'émission. Ainsi, si les molécules sont immobiles durant le temps de vie de l'état excité, le plan de polarisation de la lumière émise sera directement relié à celui de la lumière excitatrice (les vecteurs seront parallèles) ; si les molécules peuvent tourner et se mouvoir durant cette période de temps, le degré de polarisation sera diminué. Si l'on considère les grandeurs définies sur la Figure IV-7 :

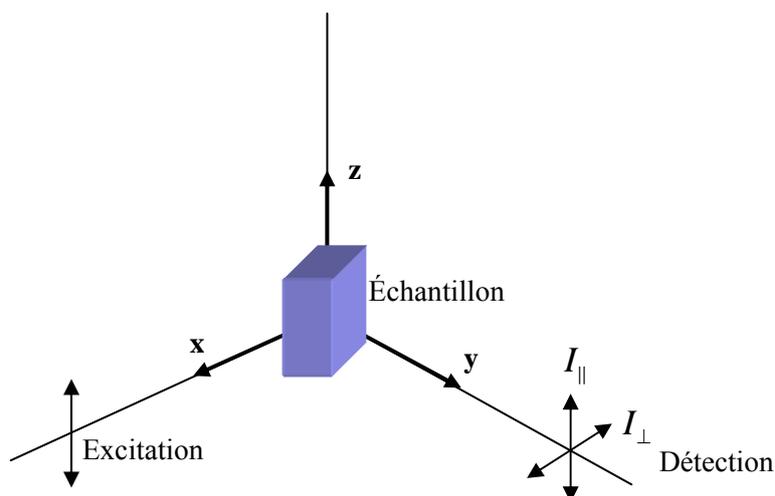


Figure IV-7 : Détection et paramètres permettant les déterminations de l'anisotropie de fluorescence et le rapport de polarisation. La lumière excitatrice est polarisée selon z.

où I_{\parallel} et I_{\perp} correspondent aux intensités de fluorescence émises dont la polarisation est parallèle et perpendiculaire à la polarisation de la lumière d'excitation respectivement, deux paramètres équivalents, l'anisotropie r et le rapport de polarisation p , permettant de caractériser l'état de polarisation de la fluorescence, peuvent être définis :

$$p = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} \quad (\text{IV-14})$$

$$\text{et } r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} \quad (\text{IV-15})$$

et en combinant ces deux équations, r peut s'exprimer en fonction de p :

$$r = \frac{2p}{3 - p} \quad (\text{IV-16})$$

Il est aisé de voir que si les dipôles émetteurs se désorientent très vite par rapport à la durée de vie de l'état excité, les valeurs de r et p s'annulent car $I_{\parallel} = I_{\perp}$. Dans le cas d'une lumière d'émission totalement polarisée et dont la polarisation est identique à celle de la lumière d'excitation, $I_{\perp} = 0$ et $r = 1$. Cette valeur maximale n'est cependant jamais obtenue. A cause de la dépendance angulaire de la photosélection à l'excitation, les valeurs expérimentales sont plus faibles, de l'ordre de 0,4.

L'anisotropie initiale, r_0 , correspond à une distribution aléatoire de molécules immobiles, et est définie par :

$$r_0 = \frac{2}{5} \left(\frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{2} \right) \quad (\text{IV-17})$$

où α est l'angle entre le dipôle d'absorption et le dipôle d'émission. La valeur de r_0 est comprise entre -0,2 et 0,4.

Au-delà de la valeur stationnaire de l'anisotropie de fluorescence, il est très intéressant de connaître la vitesse à laquelle les dipôles se réorientent. Ceci revient à étudier l'évolution temporelle de $r(t)$, qui consiste à mesurer les déclinés de fluorescence parallèlement et perpendiculairement à une excitation pulsée polarisée. On a donc :

$$r(t) = \frac{I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)}{I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp}(t)} = \frac{I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)}{I_T(t)} \quad (\text{IV-18})$$

où $I_{\parallel}(t)$ et $I_{\perp}(t)$ sont les déclinés de fluorescence parallèle et perpendiculaire à l'excitation respectivement, et $I_T(t)$ le déclin total sans effet de polarisation. Généralement, $r(t)$ décroît et correspond à la dépoliarisation de la lumière pendant la durée de la fluorescence, et représente la perte de mémoire de l'orientation initiale du système. La Figure IV-8 illustre ce phénomène.

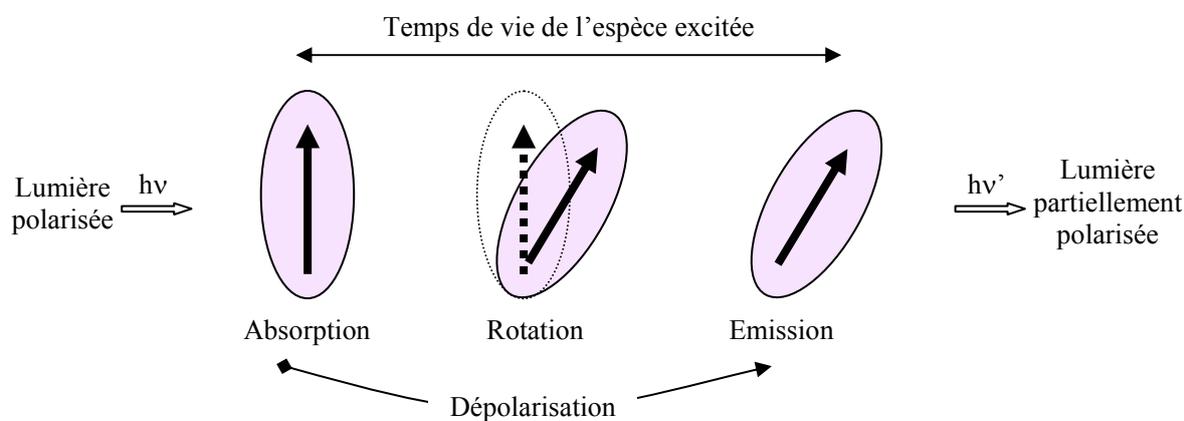


Figure IV-8 : Dépolarisation de la fluorescence par rotation du fluorophore. La rotation fait changer d'orientation le dipôle d'émission, et induit une dépoliarisation de la lumière émise par rapport à la lumière incidente d'excitation.

Tout évènement à l'échelle moléculaire qui a pour effet de réorienter le dipôle d'émission à l'état excité intervient dans la dépoliarisation. Par exemple, le mouvement brownien est un facteur de dépoliarisation.

Dans le cas simple d'une molécule sphérique, la décroissance de $r(t)$ est monoexponentielle :

$$r(t) = r_0 e^{-\frac{t}{\phi}} \quad (\text{IV-19})$$

où r_0 est l'anisotropie initiale telle qu'elle a été définie plus haut, et ϕ le temps de corrélation rotationnel. Une valeur de ϕ faible caractérise une molécule tournant rapidement, et inversement. Ce coefficient de diffusion pour une molécule sphérique est décrit par la loi de Stokes-Einstein :

$$\phi = \frac{\eta V}{kT} \quad (\text{IV-20})$$

Sa valeur dépend de la viscosité (η) du milieu, du volume apparent de la sphère (V), et de la température (T), k étant la constante de Boltzmann.

Des descriptions dans le cadre de molécules non sphériques (ellipsoïdes...) ont été réalisées mais ne seront pas détaillées ici.

Soit v_r la vitesse de rotation de la sonde. La relation entre ϕ et v_r est décrite par la relation:

$$\frac{1}{\phi} = 6v_r \quad (\text{IV-21})$$

Ainsi, en combinant les équations (IV-20) et (IV-21), on obtient :

$$v_r = \frac{kT}{6\eta V} \quad (\text{IV-22})$$

L'anisotropie r mesurée par une mesure de fluorescence stationnaire est comparable à l'anisotropie déterminée par une mesure résolue en temps :

$$r = \frac{\int_0^{\infty} I(t) r(t) dt}{\int_0^{\infty} I(t) dt} \quad (\text{IV-23})$$

Lorsque la décroissance de fluorescence du fluorophore dépend d'un seul temps de vie, l'équation précédente peut être écrite sous la forme :

$$r = \frac{r_0}{1 + \frac{\tau}{\phi}} \quad (\text{IV-24})$$

La relation entre la viscosité du milieu dans lequel se trouve le fluorophore, η , et l'anisotropie, est obtenue en combinant les équations (IV-21), (IV-22) et (IV-24), donnant l'équation de Perrin :

$$\eta = \frac{kT}{V} \tau \left(\frac{r_0}{r} - 1 \right)^{-1} \quad (\text{IV-25})$$

Ainsi, la mesure de l'anisotropie de fluorescence permet de sonder la viscosité du milieu dans lequel se trouve la sonde.

2.2 Système choisi

Une sonde fluorescente, le tétrasulphonate de pyrène (PTS), est dissoute dans le latex (latex ABu/MMA 4, cf. chapitre I). Le PTS étant hydrophile, de même que les espèces tensioactives, on s'attend (et il est supposé) que ces deux composés vont se comporter de manière identique vis-à-vis de l'eau¹. Ainsi, le comportement du PTS permettra d'obtenir des informations sur le comportement du tensioactif lors du séchage du film de latex. Le PTS étant présent en faible concentration dans le milieu ($5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$), il ne perturbe pas, a priori, l'adsorption du tensioactif sur les particules de latex ni ne modifie son devenir lors du séchage.

Trois tensioactifs ont été étudiés : le SDS et le dodécanoate de potassium (KDod), qui sont des tensioactifs anioniques, et le pentaéthylène glycol n-dodécyl monoéther (C_{12}E_5), un tensioactif non-ionique. Quatre concentrations ont été investiguées : 1/5CMC, CMC, 5CMC et 10CMC. Ces concentrations sont des concentrations en volume. L'adsorption du tensioactif sur les particules de latex diminue de fait la concentration réelle de tensioactif présente dans l'eau. Les tensioactifs ont été introduits dans les latex dialysés plusieurs jours avant la réalisation des expériences pour que l'équilibre d'adsorption sur les particules de latex soit atteint. La sonde fluorescente est quant à elle introduite le jour précédant les mesures.

Les spectres d'excitation et d'émission du PTS dans un film de latex sec ont été réalisés, et sont présentés en Figure IV-9. Ils permettent de déterminer quelles sont les longueurs d'ondes d'excitation et d'émission à employer lors des expériences de mesures d'anisotropie de fluorescence sur les films de latex en cours de séchage, de vérifier si l'intensité du signal est suffisante, et enfin de s'assurer que la formation d'excimères est limitée (cette formation d'excimères éventuelle est de fait peu problématique vue la faible concentration en PTS employée).

¹ Ceci est présupposé même si les dimensions d'une molécule de PTS et celles d'une molécule de tensioactif comme le SDS par exemple ne sont pas totalement similaires.

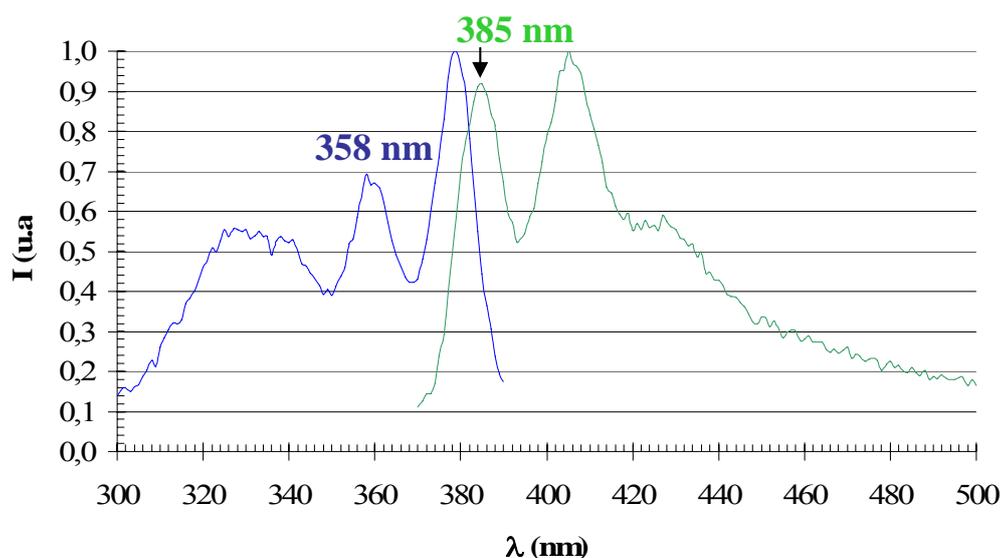


Figure IV-9 : Spectre d'excitation (en bleu) et spectre d'émission de fluorescence (en vert) du PTS dans un film de latex.

L'observation de ces spectres a conduit au choix de la valeur de 358nm pour la longueur d'onde d'excitation, et à celle de 385nm pour la longueur d'onde à laquelle l'émission de fluorescence sera analysée.

2.3 Mesures d'anisotropie de fluorescence sur les films de latex en cours de séchage

Les mesures d'anisotropie de fluorescence sur les films de latex en cours de séchage sont réalisées sur les films disposés verticalement : les films sont réalisés horizontalement, mais sont immédiatement placés verticalement dans l'enceinte du dispositif de fluorescence. Ainsi, une partie du film coule dans les premières secondes après son inclinaison. Ce flux de matière est observé dans les temps courts sur certains des spectres représentant I_{\parallel} et I_{\perp} en fonction du temps, comme cela est indiqué sur la Figure IV-10. Les valeurs de I_{\parallel} et I_{\perp} permettent d'obtenir l'évolution de l'anisotropie r en fonction du temps de séchage suivant l'équation (IV-15).

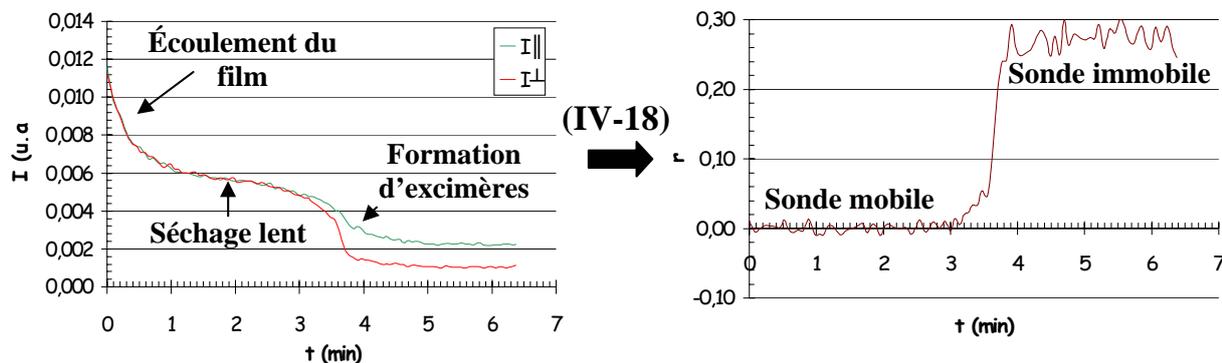


Figure IV-10 : Variations typiques de I_{\parallel} et de I_{\perp} au cours du séchage d'un film de latex (à gauche), et courbe d'anisotropie de fluorescence (à droite) obtenue à partir des valeurs de I_{\parallel} et I_{\perp} obtenue à chaque temps à l'aide de l'équation (IV-18).

La diminution progressive des intensités I_{\parallel} et I_{\perp} au cours du séchage du film s'explique aisément. La première partie de la courbe, présentant une chute d'intensité rapide, est due au flux du film lié à son inclinaison. Ensuite, une zone où la diminution est progressive apparaît. Elle correspond au séchage lent du film. Enfin, la chute s'accélère à nouveau, pour atteindre enfin un plateau. Cette dernière diminution est liée à la formation d'excimères, liée à l'augmentation brutale de la concentration de la sonde dans le milieu à cause de l'évaporation de l'eau qui confine les molécules fluorescentes, en atténuant le signal détecté. En ce qui concerne la valeur de l'anisotropie r , elle est proche de zéro lorsque la sonde est mobile dans le milieu, et entre 0,25 et 0,30 lorsqu'elle est totalement immobilisée.

L'ensemble des résultats d'anisotropie de fluorescence sur les latex contenant les trois espèces tensioactives et à toutes les concentrations étudiées est présenté en Figure IV-11.

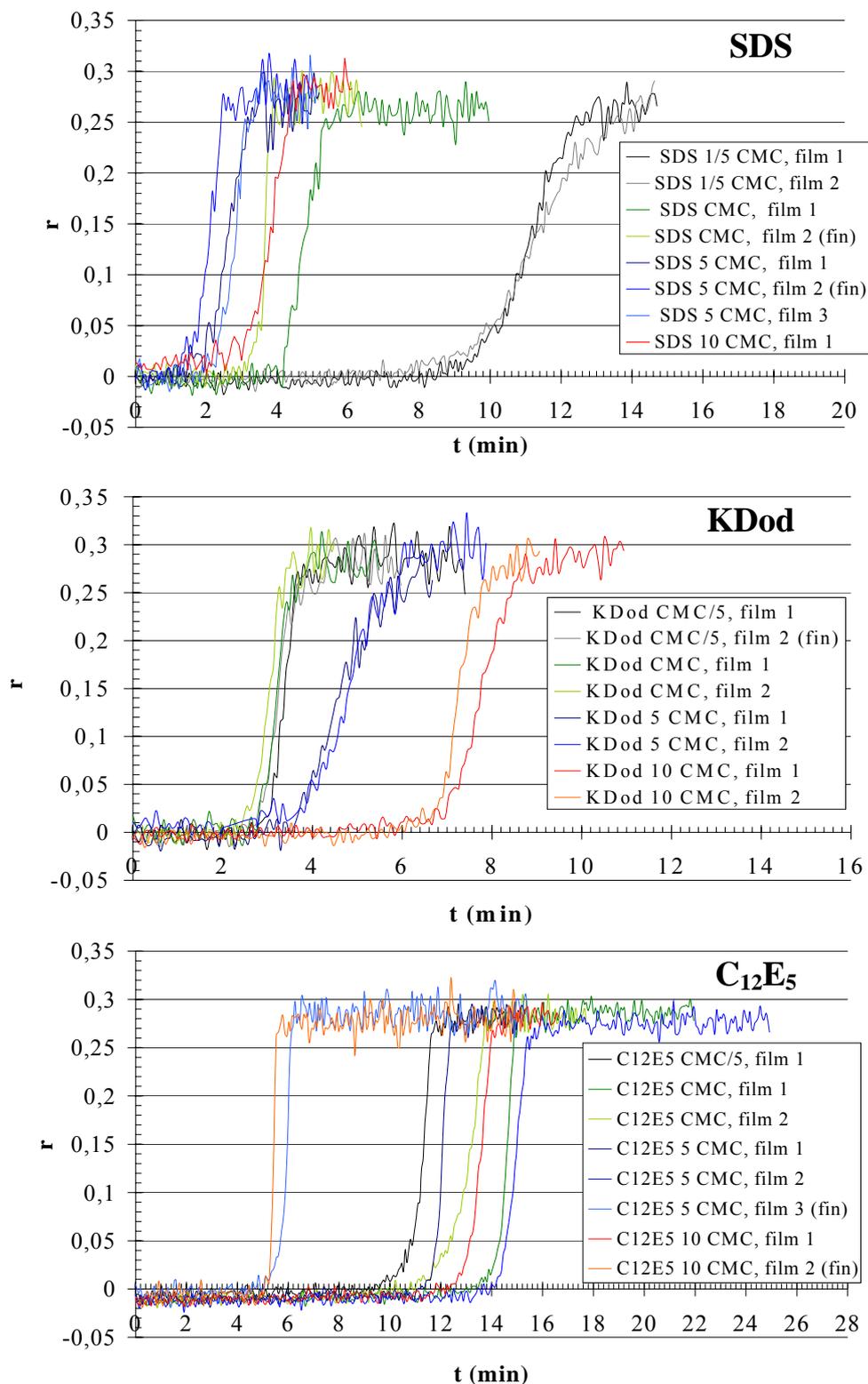


Figure IV-11 : Courbes d'anisotropie de fluorescence en fonction du temps pour l'ensemble des tensioactifs étudiés, à savoir SDS, KDod et C12E5 respectivement. Sur chacun de ces graphiques un code de couleur est utilisé en fonction de la concentration en tensioactif : noir et gris pour 1/5CMC, vert pour la CMC, bleu pour 5 CMC et rouge pour 10 CMC. Seules certaines courbes sont présentées pour chaque concentration, afin de ne pas surcharger les graphes.

Les courbes obtenues pour le tensioactif anionique KDod sont à considérer avec précaution. En effet, lorsque le KDod est présent à des concentrations en volumes égales à 5 CMC et 10 CMC, les films présentent des zones de cristallisation du tensioactif visibles à l'œil nu. Ces domaines, présents dès la formation du film sur le substrat (et de ce fait non produit pas le séchage du film) peuvent perturber le séchage du film et le comportement de la sonde fluorescente. Les résultats obtenus pour ce tensioactif ne peuvent donc être analysés avec pertinence dans ce contexte.

Quel que soit le tensioactif et quelle que soit la concentration, toutes ces courbes d'anisotropie ont une allure similaire. La sonde est tout d'abord mobile ($r \sim 0$), puis une transition est observée qui aboutit vers une sonde totalement immobile ($r \sim 0,25-0,30$). Le phénomène marquant est la rapidité avec laquelle la sonde perd sa mobilité par rapport au temps de séchage total du film. L'interprétation de ceci ne semble pas triviale : s'agit-il d'une accélération du séchage (donc de l'évaporation de l'eau) due à la présence d'un front de séchage, ou de l'expulsion de l'eau interparticulaire par rapprochement brutal des particules ?

Les seules différences entre ces courbes d'anisotropie sont la position du point d'inflexion et la valeur de la pente, ces paramètres étant définis sur une courbe modèle présentée en Figure IV-12.

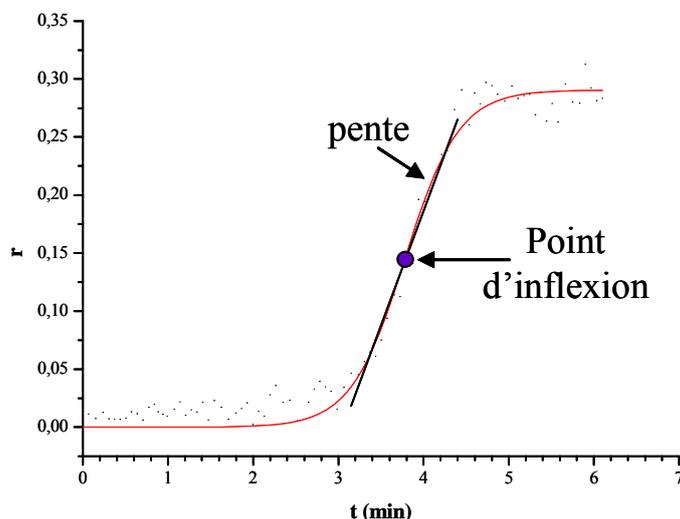


Figure IV-12 : Définition de la pente et du point d'inflexion sur les courbes d'anisotropie de fluorescence.

Pour essayer de comprendre d'origine de ces variations, nous avons décidé d'ajuster les courbes obtenues expérimentalement par une fonction sigmoïdale (les ajustements sont réalisés à l'aide du logiciel Origin[®]). L'équation de la sigmoïde utilisée est :

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\frac{x-x_0}{dx}}} + A_2 \quad (\text{IV-26})$$

et un graphique modèle représentant cette fonction est présenté en Figure IV-13.

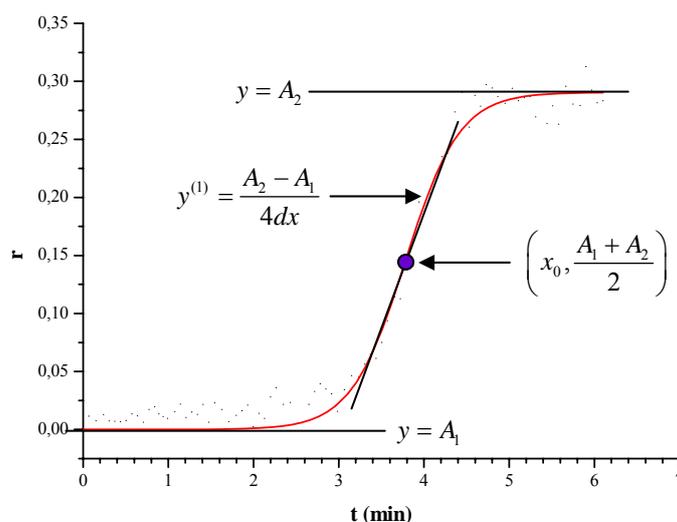


Figure IV-13 : Graphique modèle représentant la fonction sigmoïdale utilisée pour ajuster les courbes d'anisotropie expérimentales, et présentant les différents paramètres employés, notamment l'abscisse du point d'inflexion, x_0 , et la pente de la sigmoïde, $y^{(1)}$.

Les courbes expérimentales ont été ajustées en fixant le paramètre A_1 à zéro (sonde totalement mobile). Les autres paramètres, à savoir A_2 , x_0 et dx^2 , sont libres de varier afin d'obtenir le meilleur accord possible entre les points expérimentaux et les valeurs ajustées. Dans tous les cas, les ajustements sont très bons, comme cela est démontré en exemple pour l'une des courbes sur la Figure IV-14.

² Pour éviter toute confusion, il est utile de bien préciser que dx n'est pas une dérivée mais bien un paramètre.

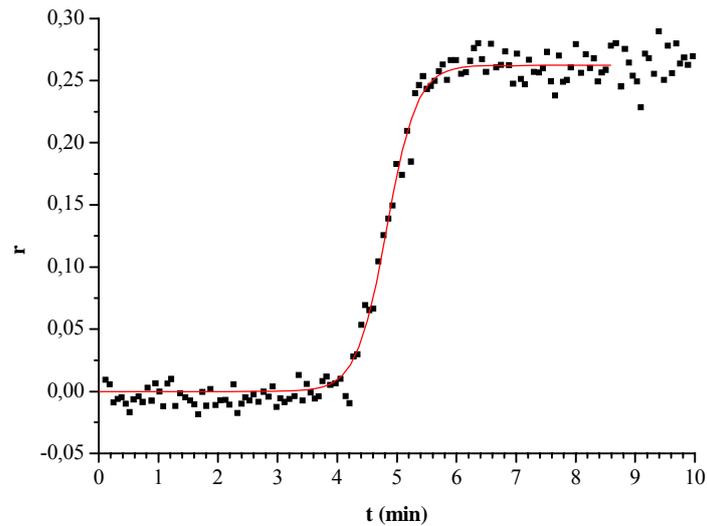


Figure IV-14 : Ajustement par une fonction sigmoïdale (en rouge) des points expérimentaux d'anisotropie de fluorescence (carrés noirs) obtenus pour un film de latex contenant du SDS à une concentration en volume égale à la CMC, et présentant un bon accord. Tous les paramètres présentés dans l'équation (IV-26) sont libres de varier, hormis A_1 , fixé à zéro, comme cela est observé dans le cas d'une sonde fluorescente parfaitement mobile.

Pour toutes les courbes, les valeurs de A_2 obtenues se situent entre 0,25 et 0,30, comme cela est attendu lorsque la sonde est totalement immobile. Les fluctuations de valeurs sont plus conséquentes en ce qui concerne les valeurs de x_0 , le point d'inflexion, et de dx , paramètre directement relié à la pente de la sigmoïde (cf. Figure IV-13). L'évolution de x_0 et de dx en fonction de la concentration pour chacun des tensioactifs est présentée en Figure IV-15.

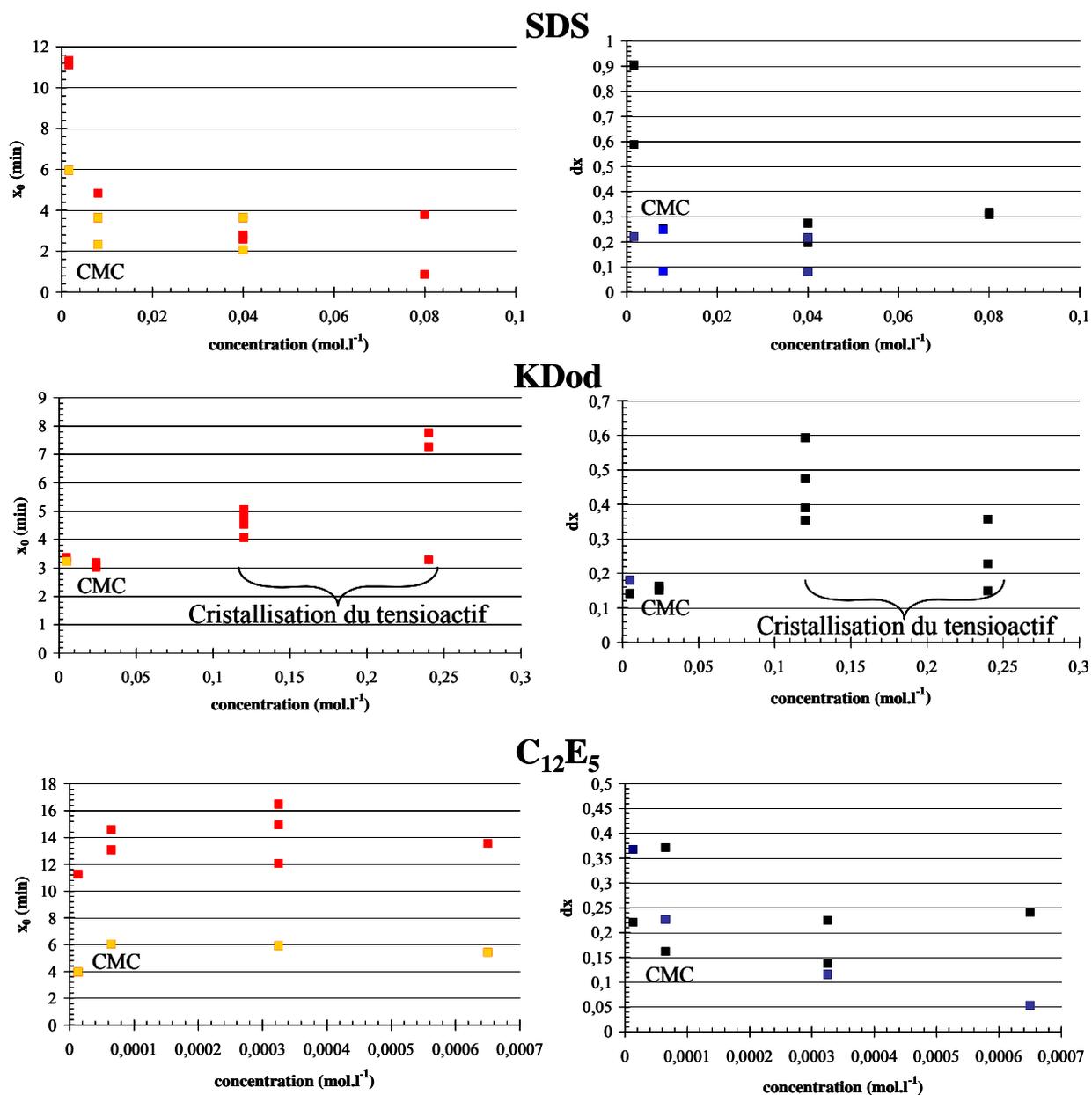


Figure IV-15 : Evolution de x_0 (à gauche) et de dx (à droite) en fonction de la concentration pour les trois tensioactifs étudiés : le SDS, le KDod, et le $C_{12}E_5$. Pour x_0 , les points rouges et jaunes correspondent aux films épais (réalisés avec l'ouverture à $75\mu\text{m}$) et aux films fins (réalisés avec l'ouverture à $37\mu\text{m}$) respectivement. Pour dx , les points noirs et bleus correspondent aux films épais et fins respectivement.

Il semblerait que les valeurs de x_0 soient fonction de l'épaisseur du film, mais également de la viscosité. Lorsque les films sont fins (réalisés avec l'ouverture à $37\mu\text{m}$), le point d'inflexion est situé à des temps plus courts que cela n'est le cas pour les films épais (réalisés avec l'ouverture à $75\mu\text{m}$). La dépendance à l'épaisseur du film peut aisément se justifier : plus le film est fin, plus il sèche rapidement car moins d'eau s'évapore, et plus la

sonde perd donc sa mobilité rapidement. Le processus total est plus rapide et x_0 apparaît à des temps plus courts lorsque les films sont fins. La dépendance à la viscosité nécessite une remarque préalable. En effet, dans le cas des tensioactifs anioniques (SDS et KDod), la viscosité du latex diminue lorsque la concentration en tensioactif augmente. Cette diminution de viscosité est surtout très marquée entre $1/5\text{CMC}$ et la CMC, moins au-delà, et se remarque visuellement ; des mesures de viscosité (non présentées ici) ont confirmé ce fait. Plus la viscosité du latex est faible, plus le film coule lors de son inclinaison, et plus son épaisseur sur la zone d'étude est faible. Ainsi, comme cela est le cas lorsque l'on varie l'épaisseur du film, lorsque la viscosité du latex diminue, la valeur de x_0 diminue. Ces conclusions ne sont pas valables pour le KDod à cause de la cristallisation du tensioactif à 5 CMC et 10 CMC qui ne permettent pas de conclure sur ce tensioactif. L'analyse du comportement du tensioactif nonionique, le C_{12}E_5 , permet de conforter l'hypothèse d'une influence de la viscosité sur la valeur de l'abscisse du point d'inflexion. En effet, l'ajout de C_{12}E_5 , quelle que soit la concentration, dans le latex ABu/MMA 4 ne modifie pas sa viscosité. Ainsi, à épaisseur de film constante, x_0 reste sensiblement constant. En ce qui concerne les variations de dx , il semblerait que dx serait plus faible lorsque les films sont plus fins. Dans le cas du SDS, il apparaît clairement deux régimes : un sous la CMC, où les valeurs de dx sont élevées, et un autre à la CMC et au-delà, où les valeurs de dx sont plus faibles. Ceci est en accord avec l'évolution de la viscosité du latex avec la concentration en SDS qui y est présente. Dans le cas du C_{12}E_5 , comme cela était le cas pour les valeurs de x_0 , dx ne semble pas évoluer, confirmant à nouveau l'influence de la viscosité du latex.

Les paramètres x_0 et dx présentant, à priori, des variations similaires, nous avons cherché à déterminer s'ils sont corrélés. Pour ce faire, x_0 a été tracé en fonction de dx pour chacun des tensioactifs étudiés. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV-16.

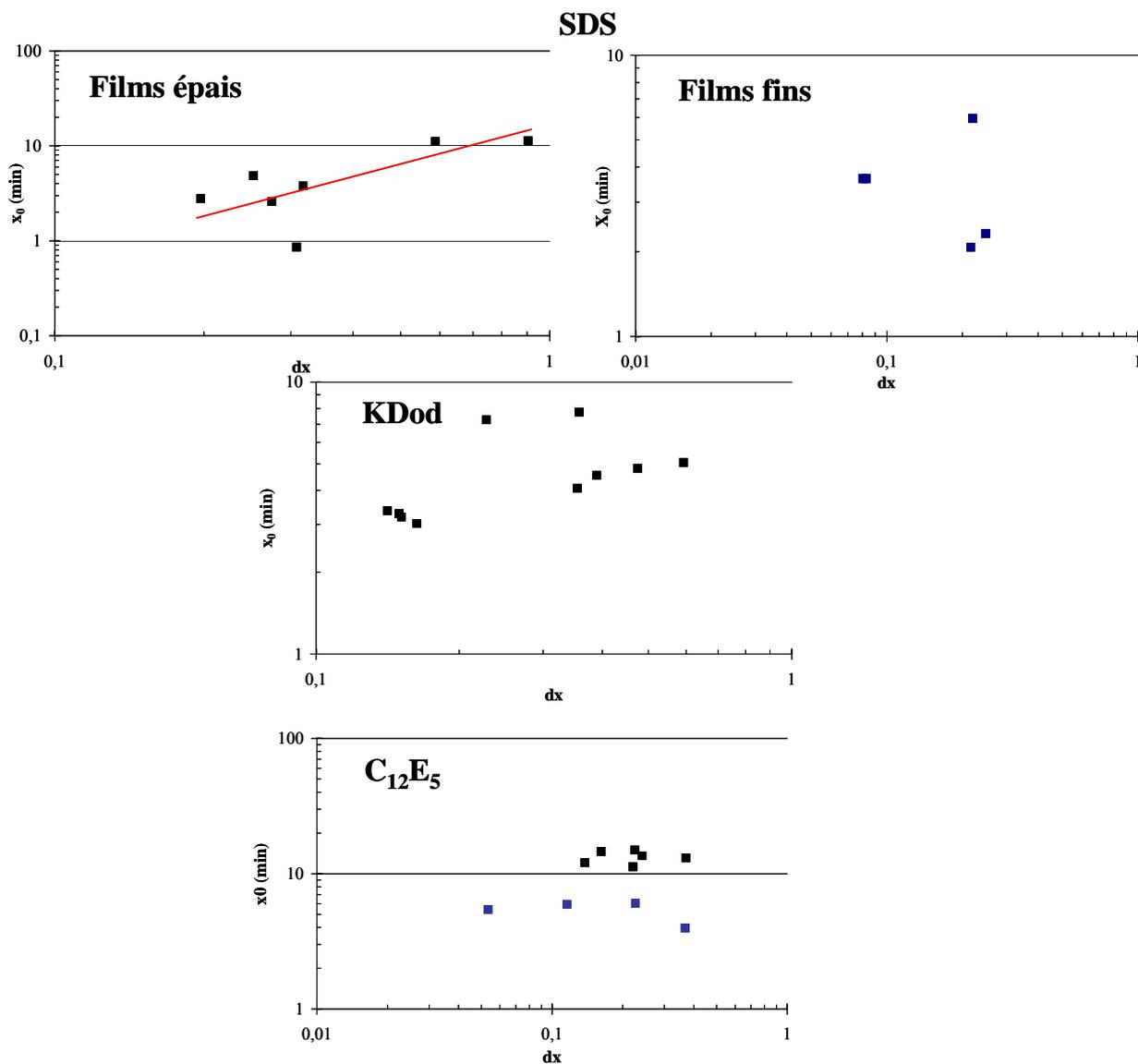


Figure IV-16 : Variations de x_0 en fonction de dx , en échelle logarithmique, pour les trois tensioactifs étudiés.

L'ensemble des valeurs obtenues pour toutes les concentrations sont présentées. Les points noirs et bleus correspondent aux films épais et fins respectivement.

Dans le cas du $C_{12}E_5$, le tensioactif nonionique, les points sont répartis dans une seule zone et aucune corrélation ne semble exister entre x_0 et dx . Ceci est attendu car la viscosité des latex est constante quelque soit la concentration en $C_{12}E_5$. Les résultats obtenus pour le KDod ne peuvent être analysés, toujours à cause de la cristallisation du tensioactif qui altère les mesures. Enfin, dans le cas du SDS, il est extrêmement difficile de conclure. Une droite semble pouvoir passer entre les points, mais leur nombre n'est pas suffisant pour être certain de l'existence d'une telle corrélation.

Pour obtenir davantage d'informations, nous avons cherché à suivre en parallèle la mobilité de la sonde et l'évaporation de l'eau du film. Les mesures d'anisotropie de fluorescence ont alors été couplées avec les mesures de déplacement en fréquence par résonateur de torsion en cristal de quartz.

2.4 Couplage des mesures de fluorescence avec les mesures par résonateur de torsion en cristal de quartz

Afin de mener les mesures d'anisotropie de fluorescence conjointement aux mesures de déplacement en fréquence (donc de variation de la masse selon l'équation de Sauerbrey (I-23)), le cristal de quartz du résonateur de torsion est enduit du latex comportant la PTS et le tensioactif à la concentration choisie, et le tout est inséré dans l'enceinte du dispositif de mesure d'anisotropie de fluorescence. Ainsi, les deux expériences sont réalisées simultanément, et les résultats obtenus peuvent se superposer sur une seule et même échelle de temps.

Seuls les latex contenant du SDS ont été étudiés en couplage. En effet, le KDod cristallisant, il ne nous a pas paru pertinent de l'utiliser, et les latex de POE, trop visqueux, ne permettent pas d'utiliser le résonateur de torsion à cristal de quartz à la valeur d'extrait sec choisie, les gammes de fréquences du dispositif n'étant pas adaptées.

Les résultats obtenus pour les latex contenant du SDS aux diverses concentrations étudiées ainsi que celui du latex pur (dialysé, sans tensioactif) sont présentés en Figure IV-17.

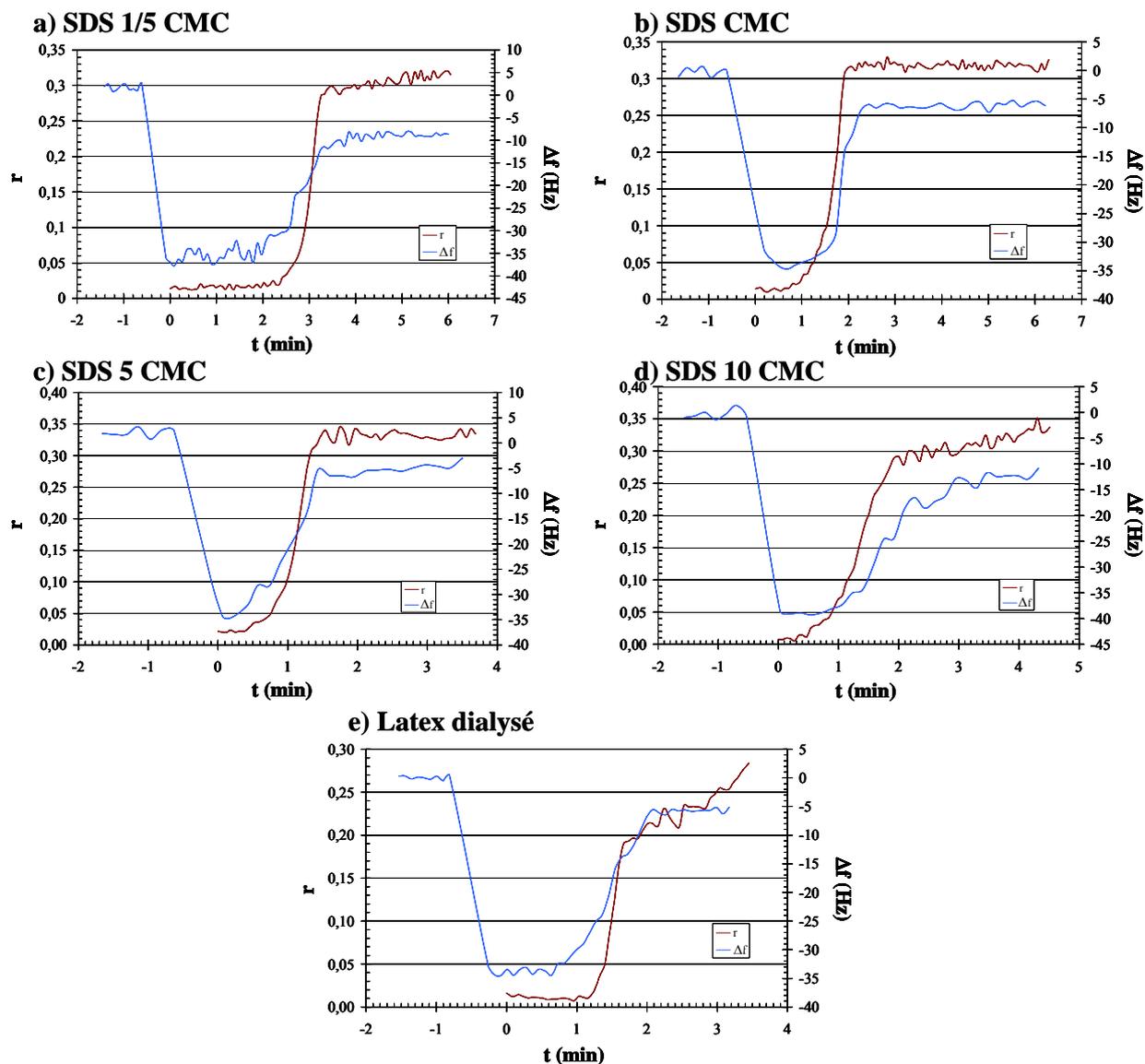


Figure IV-17 : Graphiques représentant les résultats obtenus pour les expériences où les mesures d'anisotropie de fluorescence (en brun) et les mesures de variation de fréquence (donc de masse) par résonateur de torsion à cristal de quartz (en bleu) sont menées simultanément, pour des latex Abu/MMA 4 contenant du SDS à a) 1/5CMC, b) CMC, c) 5 CMC, d) 10 CMC, et e) dans le cas d'un latex dialysé, sans tensioactif. Le zéro en temps a été choisi arbitrairement et correspond au moment où les mesures d'anisotropie de fluorescence ont débuté.

Les déplacements en fréquence mesurés par le résonateur de torsion sont reliés à la masse totale du film déposé sur le cristal de quartz par l'équation de Sauerbrey (I-23). Ainsi, si Δf diminue, la masse augmente, et inversement.

Les graphiques présentés sur la figure ci-dessus présentent tous le même aspect, que ce soit en présence de tensioactif ou non, évoquant une absence d'influence du tensioactif sur le phénomène observé. Les courbes d'anisotropie sont similaires à celles obtenues lors des

expériences réalisées sur les films en cours de séchage déposés sur un substrat plan incliné à la verticale. Les courbes de déplacement de fréquence présentent tout d'abord une diminution, correspondant à la formation du film, puis une augmentation faible suivie d'une augmentation plus rapide pour atteindre un plateau, situé sous la ligne de base initiale du cristal de quartz nu. Ceci est explicité visuellement sur la Figure IV-18.

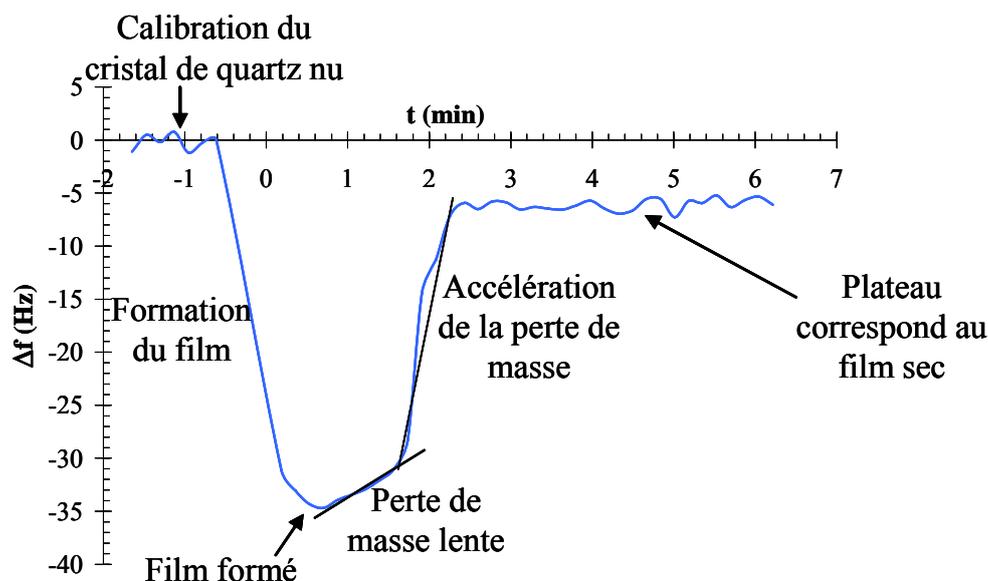


Figure IV-18 : Interprétation des courbes obtenues par les mesures de résonateur de torsion en cristal de quartz. Les déplacements en fréquences sont commentés en termes de variations de masse grâce à l'équation de Sauerbrey.

La diminution de masse est liée à la perte d'eau des films de latex en cours de séchage. Ainsi, une fois le film formé, la perte d'eau est tout d'abord lente et progressive, avec peu de diminution de masse du film, donc peu de perte d'eau. Ensuite, cette perte est fortement accélérée et très importante sur des temps très courts (perte d'environ 60% de masse en moyenne), et mène à la perte de la quasi-totalité de l'eau du film, car la fin de cette accélération est marquée par un plateau signifiant une masse de film constante, donc dans notre cas la fin du processus de séchage.

Le résultat fort et frappant des expériences menées par les deux techniques couplées est la concordance temporelle entre la perte de mobilité de la sonde et l'accélération de l'évaporation de l'eau. En effet, quel que soit l'échantillon considéré (absence ou non et concentration en tensioactif), les valeurs d'anisotropie de fluorescence croissent en même temps que le déplacement en fréquence devient moins négatif. Lorsque le séchage est lent au

début du processus (tel que cela est observé par les mesures de torsion), la sonde fluorescente demeure mobile dans son environnement (anisotropie égale à zéro). Dès que l'eau quitte le film de manière beaucoup plus rapide, la mobilité de la sonde est réduite avec la même soudaineté. Ainsi, élimination de l'eau et mobilité de la sonde sont deux évènements corrélés.

Nous avons cherché à déterminer si ce séchage des films en deux étapes (une lente, une rapide) est un artefact. Pour vérifier ceci, nous avons réalisé la même expérience avec un polymère hydrosoluble, le dextran, qui a été dissous à 2% en poids dans de l'eau avec également la PTS, puis déposé sur le cristal de quartz. Le résultat obtenu est présenté sur la Figure IV-19.

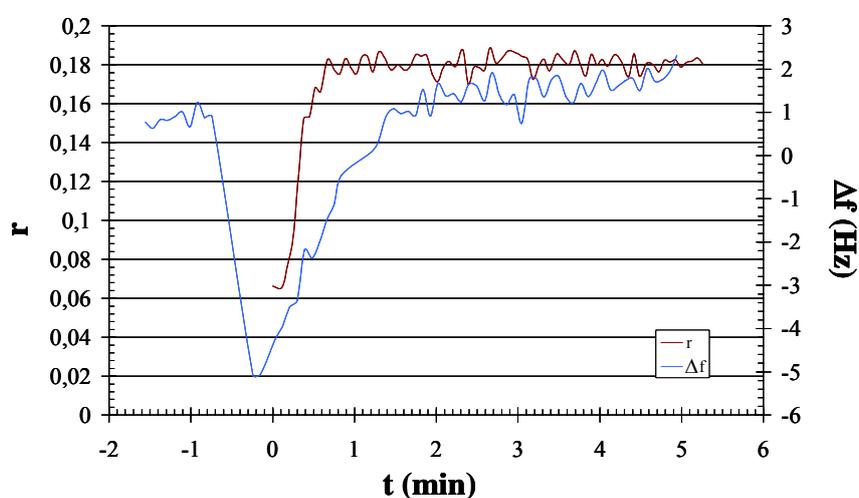


Figure IV-19 : Graphique représentant les résultats obtenus pour les expériences où les mesures d'anisotropie de fluorescence (en brun) et les mesures de variation de fréquence (donc de masse) par résonateur de torsion à cristal de quartz (en bleu) sont menées simultanément, dans le cas du dextran, un polymère hydrosoluble.

Le séchage du film de dextran se produit en une seule étape. Le séchage est linéaire, et la perte de mobilité de la sonde suit le même schéma. Le phénomène observé dans le cas des colloïdes aqueux étudiés n'est donc pas un artefact mais traduit bien la réalité de l'évolution du séchage de ces films.

2.5 Conclusions

Trois tensioactifs ont été étudiés par anisotropie de fluorescence : deux anioniques, le SDS et le KDod, et un non-ionique, le C₁₂E₅. Dans le cas du SDS, ces mesures ont été couplées simultanément à des mesures de déplacement en fréquence, donc de variation de masse du film, réalisées par un résonateur de torsion à cristal de quartz. Les résultats d'anisotropie de fluorescence montrent que le comportement de la sonde est indirectement lié à la viscosité des latex. Les données corrélées d'anisotropie et de torsion obtenues pour le SDS montrent une corrélation entre la mobilité de la sonde et l'évaporation de l'eau du film de latex en cours de séchage. Cette corrélation existe également dans des latex dépourvus de tensioactif. Ainsi, ce n'est pas à la désorption éventuelle du tensioactif que l'on accède par ces techniques mais au processus de séchage dans des films de latex.

La poursuite de ces investigations nécessitera l'utilisation de tensioactifs cationiques, absents de cette étude, pour étudier plus en détails l'influence de la nature du tensioactif sur les phénomènes observés.

Références

- [1] Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry (3 volumes), edited by LINDON, J.C., TRANTER, G.E., HOLMES, J.L., Academic Press, 2000, p. 1200.
- [2] Förster, T., *Ann. Phys.* **2**, 55-75, 1948.
- [3] Förster, T., *Discuss. Faraday Soc.* **27**, 7, 1959.
- [4] STRYER, L., *Ann. Rev. Biochem.* **47**, 819, 1978.
- [5] STRYER, L., HAUGLAND, R.P., *Proc. N.A.S.* **58**, 719, 1967.
- [6] MYUNG- AE HAN CHUNG, M.S., Thèse « Analyse des Microemulsionspolymerisation von Acrylamid mittels Fluoreszenztechniken », Université Technique de Clausthal (Allemagne), 1997.
- [7] MORAWETZ, H., *Science* **240**, 172, 1988.
- [8] LI, Y., KUWABARA, H., GONG, Y.-K., TAKIKI, Y., NAKASHIMA, K., *J. Photochem. Photobiol., B Biol.* **70**, 171, 2003.
- [9] FARINHA, J.P.S., MARTINHO, J.M.G., YEKTA, A., WINNIK, M.A., *Macromolecules* **28**, 6084, 1995.
- [10] YEKTA, A., DUHAMEL, J., WINNIK, M.A., *Chem. Phys. Lett.* **235**, 119, 1995.
- [11] YANG, J., WINNIK, M.A., *Chem. Phys. Lett.* **238**, 25, 1995.
- [12] FENG, J., YEKTA, A. WINNIK, M.A., *Chem. Phys. Lett.* **260**, 296, 1996.
- [13] YEKTA, A., WINNIK, M.A., FARINHA, J.P.S., MARTINHO, J.M.G., *J. Phys. Chem. A* **101**, 1787, 1997.
- [14] FARINHA, J.P.S., VOROBYOVA, O., WINNIK, M.A., *Macromolecules* **33**, 5863, 2000.
- [15] Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry (3 volumes), edited by LINDON, J.C., TRANTER, G.E., HOLMES, J.L., Academic Press, 2000, p. 571
- [16] TRAMIER, M., Thèse « Imagerie des déclins de fluorescence pour l'étude de la dynamique et des interactions de macromolécules en cellules vivantes », Université Paris 6, 2001.

CHAPITRE V

DISCUSSION

1 Analyse et rapprochement des résultats obtenus par AFM et par SFA

L'AFM et le SFA sont deux techniques permettant d'accéder à des informations locales sur les surfaces (par opposition aux mesures d'anisotropie de fluorescence sur les films de latex qui analysent des zones de dimensions macroscopiques). Ainsi, la mise en parallèle des résultats obtenus par ces deux méthodes expérimentales permet d'améliorer la compréhension des phénomènes observés.

1.1 L'adsorption du SDS sur les films de PEMA

Les études par AFM ont permis d'accéder aux structures d'adsorption du SDS sur les films de PEMA en fonction de la concentration de SDS en solution aqueuse. Des structures d'une hauteur proche du rayon d'une micelle de SDS en solution ($\sim 2,2\text{nm}$) et d'une trentaine de nanomètres de taille latérale ont été obtenues. Ces structures, que nous nommons hémimicelles, ne changent pas de dimensions lorsque la concentration en tensioactif dans la solution augmente sur la gamme de concentration étudiée, entre $1/10\text{CMC}$ et 10CMC . Le nombre d'hémimicelles est constant entre $1/10\text{CMC}$ et la CMC (voire plus, mais ceci n'a pu être vérifié exactement jusqu'à présent), puis augmente fortement de sorte que le taux de couverture de la surface à 10CMC devient près de cinq fois plus important qu'il ne l'est à la CMC et aux concentrations inférieures étudiées. L'invariabilité du nombre de structures d'adsorption, donc du taux de couverture de la surface, jusqu'à la CMC peut être due à la présence d'un nombre limité de sites d'adsorption sur la surface de PEMA. En effet, la densité et la taille des hétérogénéités chimiques observées en phase lors de l'immersion d'un film de PEMA (Figure II-3) dans l'eau sont équivalentes à celle des objets adsorbés aux faibles

concentrations. Cela signifierait que ces hétérogénéités chimiques sont les sites d'adsorption préférentiels du SDS. Pour que l'adsorption soit plus conséquente, une barrière d'énergie est à franchir, et ceci ne semble être possible que pour des concentrations de tensioactif en volume au moins supérieures à la CMC.

1.2 La désorption par confinement du SDS à l'interface PEMA-eau

Les profils force-distance obtenus par SFA présentent, quelle que soit la concentration étudiée, une répulsion exponentielle de double-couche électrique à grande distance. Pour les concentrations strictement inférieures à la CMC, une attraction hydrophobe apparaît dans les derniers nanomètres avant contact, suivie d'un phénomène de cavitation au contact. Lorsque la CMC est atteinte et au-delà, l'attraction hydrophobe et la cavitation disparaissent. Une explication à ceci peut résider dans l'évolution de l'hydrophobie de la surface de PEMA sur laquelle le SDS vient s'adsorber lorsque la concentration en SDS dans la solution varie. Sous la CMC, les études par AFM ont montré que peu d'objets hydrophiles sont adsorbés sur la surface de PEMA. Celle-ci demeure ainsi globalement hydrophobe, expliquant l'attraction observée à courte portée et le pontage de microcavités (ou d'une cavité macroscopique) de vapeur. Au-delà de la CMC, la densité d'agrégats hydrophiles de tensioactifs sur la surface de PEMA augmente, diminuant fortement la proportion de zones hydrophobes sur la surface, faisant disparaître la contribution de l'attraction hydrophobe entre les surfaces macroscopiques. En outre, ces zones ne sont plus de dimensions suffisantes pour permettre « l'ancrage » et donc le pontage de cavités de vapeurs. Ceci n'exclut pas nécessairement la formation de telles cavités localement, mais celles-ci sont trop instables pour perdurer et doivent donc disparaître quasi-instantanément. La formation d'une cavitation stable n'est donc plus favorisée.

1.3 Potentiels effectifs et aires par charge de surface

L'ajustement dans un modèle DLVO des profils force-distance obtenus par SFA a permis l'obtention des valeurs d'aire par charge de surface et de potentiel effectif vu de loin (Figure III-14) pour chacune des concentrations en SDS étudiée.

Il n'a pas été possible de mesurer le potentiel zéta des surfaces de PEMA dans l'eau pure, mais il apparaît que le PMMA, chimiquement très proche du PEMA, possède un potentiel zéta faiblement négatif, environ -12mV, aux pH d'étude [1]. Ainsi, lorsque les surfaces de PEMA sont immergées dans l'eau pure, leur potentiel zéta doit être du même ordre de grandeur et de signe négatif. Lorsque les surfaces sont immergées dans une solution de SDS à 10 CMC, la déplétion des micelles est observée. Pour qu'il y ait déplétion, les surfaces doivent être de même signe que les objets déplétés, en l'occurrence les micelles de SDS. Les surfaces possèdent ainsi également un potentiel zéta négatif à cette concentration. Ces résultats suggèrent que le potentiel zéta des surfaces demeure négatif quelle que soit la concentration de la solution en tensioactif dans laquelle elles sont immergées.

Le potentiel de surface effectif apparaît très fortement négatif dès que les surfaces de PEMA sont immergées dans du SDS à faibles concentrations. Quand la concentration en SDS augmente, le potentiel devient moins négatif pour atteindre un plateau autour de -55mV. Une variation monotone du potentiel de surface est donc postulée lorsque la concentration en SDS croît. Lorsque la concentration de SDS en solution est faible, l'adsorption de molécules dissociées de tensioactif anionique augmente le potentiel négatif de la surface. Au fur et à mesure de l'augmentation en volume de la concentration en SDS, l'adsorption des tensioactifs s'accroît et devient coopérative pour former des agrégats de surface. Les contre-ions de ces agrégats, positifs, contribuent à la diminution du potentiel négatif de surface. A partir d'une concentration proche de la CMC, un plateau est obtenu. La formation d'agrégats supplémentaires (cf. résultats AFM du Chapitre II) ne modifie pas le potentiel effectif de la surface. Cependant, il est surprenant d'obtenir des potentiels de surface aussi négatifs pour les faibles concentrations de SDS. En effet, il semble peu probable que l'adsorption de molécules uniques ou d'agrégats de SDS en faible nombre puisse expliquer un tel potentiel.

Pour tenter d'analyser les valeurs obtenues des potentiels de surface, intéressons nous à présent aux valeurs d'aires par charge de surface provenant des ajustements DLVO. L'aire par charge de surface possède une valeur quasi-stable, vers 4nm^2 par charge en moyenne, quelle que soit la concentration de SDS en volume. Ces aires par charge sont reliées au nombre d'agrégats de tensioactif sur la surface. La valeur de 4nm^2 par charge est une valeur élevée par rapport à ce qui est attendu lorsque l'on détermine l'aire par charge à partir des images obtenues par AFM. En effet :

Dans une monocouche, chaque molécule de SDS occupe une aire proche de $0,5\text{nm}^2$ [2][3]. Le taux de dissociation de la micelle de SDS étant environ de 27% (cf. Tableau I-2), nous

pouvons considérer qu'une molécule sur 4 est dissociée¹. Ainsi, une monocouche de SDS comporte une charge tous les 2nm². A 1/10CMC, les analyses des images AFM indiquent que l'on a 490 objets sur une zone de 4µm², occupant une surface de 4.10⁶nm². Chaque objet ayant un diamètre d'environ 30nm, son aire, en l'assimilant à un disque, vaut 707nm². L'aire totale des objets est donc de 346 430nm² ce qui correspond à 173 215 charges. Ainsi, à 1/10CMC, on s'attend, à partir des images obtenues par AFM, à obtenir une aire par charge de 23,1nm². Si le même raisonnement est réalisé à 10CMC, où l'on a 2943 objets sur 9µm², l'aire par charge attendue est de 8,7nm². Une diminution de l'aire par charge de surface lorsque la concentration en tensioactif augmente devrait donc être observée. Quelle que soit la concentration, il apparaît que les valeurs d'aires par charge obtenues à partir des ajustements des profils force-distance dans un modèle DLVO sont beaucoup plus faibles, signifiant que les surfaces sont plus chargées que cela n'a été anticipé. A ces potentiels de surface et longueurs d'écrantage il est connu que l'approximation DLVO conduit à des aires par charge surestimées. Par exemple une analyse plus rigoureuse dans un traitement EPB (« extended Poisson Boltzmann ») [4] montrerait que la correction peut atteindre 10 à 20% des aires par charges. Néanmoins le facteur 2 à 10CMC, voire 3 à 1/10CMC n'est pas retrouvé. Comme l'adsorption du SDS ne suffit pas à expliquer cette forte charge de surface, des charges négatives additionnelles doivent être présentes et s'adsorbent sur la surface de PEMA. Une proposition est la provenance de charges HCO_3^- et CO_3^{2-} issues de la dissolution de CO_2 de l'air dans l'eau (I-1) venant s'adsorber sur la surface de PEMA. Ainsi, l'adsorption des molécules de SDS implique un remplacement de charge (une molécule de SDS remplace une espèce HCO_3^- ou CO_3^{2-}) et donc une compétition pour l'adsorption à la surface. En outre, l'adsorption de telles espèces expliquerait bien la constance de la valeur de l'aire par charge, ainsi que le potentiel fortement négatif des surfaces à faibles concentrations de SDS.

2 Analyse des résultats d'anisotropie de fluorescence et de résonateur de torsion à cristal de quartz

Les mesures d'anisotropie de fluorescence et de résonateur de torsion à cristal de quartz indiquent la présence d'un séchage en deux étapes pour les latex étudiés. La première

¹ En l'absence de données à ce sujet, nous considérons que le taux de dissociation du contre-ion sodium du SDS dans les agrégats de surface et dans les micelles de SDS est comparable.

étape correspond à un séchage lent et progressif, la seconde est caractérisée par une accélération brutale à la fin de laquelle le film conserve une masse constante.

L'origine de cette accélération du séchage est à discuter. La première hypothèse envisageable est une accélération par mouillage. Le séchage des films de latex est souvent inhomogène, la surface séchant plus rapidement que le reste du film [5]. Si la partie plus sèche est plus hydrophobe que la zone interne du film moins sèche, l'eau aura tendance à se diriger préférentiellement vers les parties les plus hydrophiles, privilégiant une présence de l'eau près de l'interface film-substrat, comme cela est illustré sur la Figure V-1. L'eau peut alors être expulsée par les bords, peut-être par effet de gravité puisque les mesures sont réalisées verticalement.

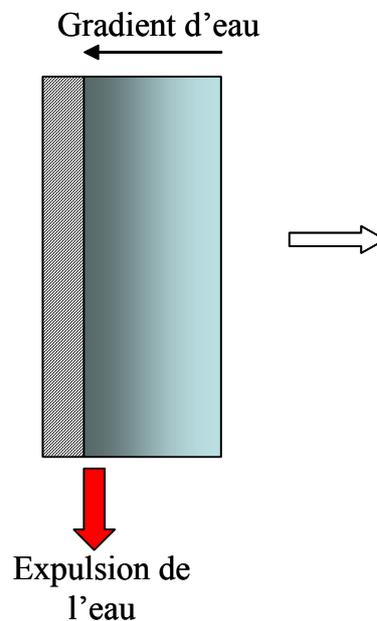


Figure V-1 : Illustration de la présence d'un gradient d'eau dans un film de latex dont le séchage est inhomogène. Si la partie plus sèche est plus hydrophobe que la zone interne du film moins sèche, l'eau aura tendance à se diriger préférentiellement vers les parties les plus hydrophiles, privilégiant une présence de l'eau près de l'interface film-substrat.

Ce phénomène a été vu sur d'autres systèmes [6]. Ce modèle est attractif mais pose un problème majeur. En effet, la perte de mobilité de la sonde est concomitante à l'accélération de la perte d'eau. Or, dans ce modèle, la perte de mobilité de la sonde ne peut se produire au

même moment, car il reste suffisamment d'eau dans le système pour que celle-ci soit mobile même lorsqu'une pellicule sèche est formée en surface du film.

Un autre modèle peut néanmoins être postulé. Lors de l'évaporation de l'eau, les particules se compactent de plus en plus, puis se déforment. Le compactage postérieur se fait avec la présence de microcanaux (les bordures de Plateau) où l'eau passe toujours, de même que la sonde fluorescente. Ces canaux permettent notamment à l'eau de s'évaporer. L'accélération finale du séchage est interprétée en termes de cascade de cavitations successives dans l'épaisseur du film, ce qui serait en accord avec les phénomènes observés par SFA. Dans ce cas, la perte de mobilité de la sonde est simultanée à l'accélération de l'évaporation de l'eau. Un schéma décrivant le processus postulé est présenté en Figure V-2.

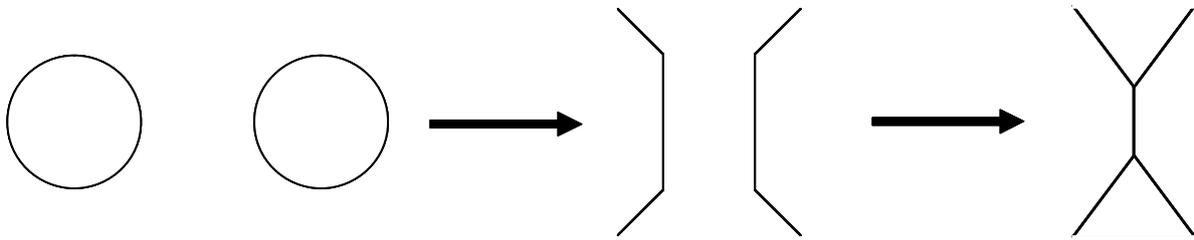


Figure V-2 : Modèle de déformation des particules à grande distance permettant d'expliquer l'accélération du processus de séchage et de perte de mobilité de la sonde dans les films de latex en cours de séchage.

Pour tester la validité de ce modèle, il est nécessaire de procéder à un calcul permettant de déterminer si le processus postulé permet d'expliquer une perte de près de 60% de l'eau contenue dans le film durant la phase d'accélération du séchage. Pour ce faire, calculons la déformation des particules de latex lorsqu'elles se rapprochent au cours du séchage. La pression entre les particules est définie par [7] :

$$P = P_0 e^{-\kappa D} \quad (\text{V-1})$$

où κ^{-1} est la longueur d'écrantage de Debye, D la distance, et P_0 est définie par :

$$P_0 = 2\varepsilon\varepsilon_0\kappa^2\Psi_0^2 \quad (\text{V-2})$$

où ε_0 est la permittivité du vide, ε la constante diélectrique relative du milieu et Ψ_0 le potentiel de surface. En utilisant une valeur de potentiel de 80mV (valeur moyenne des potentiels obtenus par SFA), et une longueur d'écrantage de Debye égale à 10nm, on obtient une valeur $P_0 \sim 10^5 \text{N.m}^{-2}$. La déformation des particules est déterminée à partir de [8] :

$$\delta = 2 \left(\frac{1-\nu^2}{E} \right) \left(2\pi R \kappa^{-1} \right)^{\frac{1}{2}} P_0 e^{-\kappa D} \quad (\text{V-3})$$

où ν est le coefficient de poisson, E le module d'Young, et R le rayon de la particule de latex, dans notre cas égal à 50nm. La signification de δ est illustrée sur la **Figure V-3**.

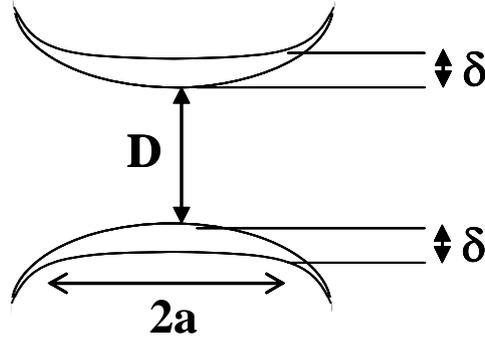


Figure V-3 : Significations de δ , de D et du rayon a .

Ainsi, en prenant ν très faible et $E \sim 10^6 \text{Pa}$, on obtient :

$$\delta = 1,1 \cdot 10^{-8} e^{-\kappa D} \quad (\text{V-4})$$

soit

$$\delta(\text{nm}) = 11 e^{-\kappa D} \quad (\text{V-5})$$

A partir des valeurs de δ , le rayon de la zone aplatie des surfaces peut être obtenue, grâce à la théorie de Hertz, selon :

$$a = \sqrt{\delta R} \quad (\text{V-6})$$

Le Tableau V-1 présente les valeurs de δ et de a pour différentes valeurs de D .

D (nm)	δ (nm)	a (nm)
100	≈ 0	≈ 0
30	0,5	5,0
20	1,5	8,7
10	4	14,1
4	7	18,7

Tableau V-1 : Valeurs de δ et de a en fonction de D.

Ainsi, lorsque l'on se trouve à une distance interparticulaire inférieure à 10nm, la valeur de δ est conséquente. Ainsi, la séparation réelle entre les surfaces n'est pas D mais $D+2\delta$, augmentant fortement la distance interparticulaire, d'autant plus que le rayon de la zone déformée des particules est également grand. La quantité d'eau située entre les particules est de ce fait plus importante que supposée, et la cavitation est susceptible d'évacuer de grandes quantités d'eau. Ce modèle permet donc bel et bien d'expliquer l'accélération de la perte d'eau simultanément à la perte de mobilité de la sonde dans les films de latex en cours de séchage.

Références

- [1] WALKER, S.L., BHATTACHARJEE, S., HOEK, E.M.V., ELIMELECH, M., *Langmuir* **18**, 2193, 2002.
- [2] KAWAI, T., KAMIO, H., KONDO, T., KON-NO, K., *J. Phys. Chem. B* **109**, 4497, 2005.
- [3] TURNER, S.F., CLARKE, S.M., RENNIE, A.R., THIRTLE, P.N., COOKE, D.J., LI, Z.X., THOMAS, R.K., *Langmuir* **15**, 1017, 1999.
- [4] ATTARD, P., MITCHELL, D.J., NINHAM, B.W., *J. Chem. Phys.* **89**, 4358, 1988.
- [5] DANIEL, J.-C., PICHOT, C., Les latex synthétiques : élaboration, propriétés, applications, Ed. Tec & Doc, Lavoisier, 2005.
- [6] GUIGNER, D., FISCHER, C., HOLL, Y., *Langmuir* **17**, 3598, 2001.
- [7] VERWEY, E.J.W., OVERBEEK, J.T.G., Theory of stability of lyophobic colloids, Elsevier, Amsterdam, 1948.
- [8] ATTARD, P., PARKER, J.L., *Phys. Rev. A* **46**, 7959, 1992.

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

Cette thèse a contribué à l'avancement dans la compréhension des mécanismes de séchage et du comportement des tensioactifs dans les films de latex en cours de séchage. Nous avons réussi à fabriquer une surface macroscopique polymère peu rugueuse et stable lors de son immersion dans un milieu aqueux dont l'interface est représentative d'un système réel. Trois techniques expérimentales, dont une couplée, ont été utilisées. Deux s'intéressent aux phénomènes d'un point de vue microscopique, l'AFM et le SFA, pour chercher à comprendre un mécanisme global, tandis que la troisième, l'anisotropie de fluorescence couplée ou non aux mesures de résonateur de torsion à cristal de quartz, concerne le niveau macroscopique. Les structures d'adsorption d'un tensioactif sur une surface de polymère en fonction de sa concentration en solution aqueuse ont été obtenues, et la désorption de ce dernier étudiée par SFA, avec l'existence de deux régimes de concentration : attraction entre les surfaces puis cavitation au contact pour les concentrations inférieures à la CMC, alors que cela n'est plus le cas pour les concentrations plus élevées. La cinétique des sauts au contact dans le régime inférieur à la CMC est actuellement en cours d'analyse. Elle devrait permettre de proposer un modèle de formation de ponts capillaires microscopiques. Les mesures sur un système réel de latex ont mis en évidence un mécanisme de séchage en deux étapes : un séchage lent, suivi d'une accélération brutale. Même si tout n'est pas explicité, une convergence entre l'ensemble des résultats obtenus par ces techniques apparaît. Cependant, le processus fin concernant le devenir du tensioactif dans ces systèmes ne peut être atteint par ces techniques. Les résultats obtenus permettent surtout de mieux appréhender les mécanismes de séchage dans des systèmes colloïdaux aqueux.

La poursuite des travaux passe par la généralisation de ces résultats en employant notamment d'autres tensioactifs sur les mêmes systèmes, tout d'abord anioniques (ce qui a commencé à être étudié en fluorescence et en résonateur de torsion), pour permettre des comparaisons avec le SDS, puis neutres et cationiques, pour déterminer l'influence de la nature du tensioactif sur les phénomènes observés.

Le comportement du séchage sur le latex employé ici semble général quel que soit le tensioactif ajouté, et même en l'absence de tensioactif. Il serait intéressant de changer de latex, en faisant varier les températures de transition vitreuse, pour voir si les mêmes effets apparaissent. En effet, des résultats préliminaires semblent indiquer que dans le cas de latex à T_g élevée, le mécanisme de séchage à deux étapes ne semble pas être observé. Ceci permettrait d'avoir une vision microscopique de la déformation des particules et de leur « collage » durant le processus de séchage.

Enfin, l'accès au mécanisme microscopique peut être obtenu par simulation numérique du séchage de tels systèmes.

ANNEXE

ANALYSE ET TRAITEMENT DES IMAGES

1 Introduction

L'analyse d'images est basée sur des concepts mathématiques qui permettent de décrire quantitativement le contenu des images de provenances diverses. Analyse et traitement d'images sont liés, la réalisation d'une mesure étant généralement consécutive à une transformation sur l'image. Le but est d'extraire des images à traiter un nombre restreint d'objets ou de paramètres contenant l'information recherchée.

Les techniques d'analyse d'images utilisent plusieurs classes de méthodes d'analyse. En fonction des domaines d'application, des formations des utilisateurs ainsi que des raisons historiques, les techniques de traitement d'images se sont divisées en six à huit écoles. Les deux plus importantes sont :

- *l'école issue du traitement du signal* [1][2] : les transformations proposées sont essentiellement linéaires. Les plus couramment utilisées sont la transformée de Fourier et les transformations par convolution. Pour analyser une image, on transforme la nature de l'information pour la présenter sous une forme plus explicite, aucune perte d'information n'ayant lieu.

- *l'école française la morphologie mathématique* [3][4] : Elle repose sur des concepts ensemblistes. L'idée de base consiste à comparer, en tout point, l'image analysée à un élément de référence (élément structurant). Et l'analyse par morphologie mathématique consiste à ignorer toute la partie non intéressante de l'information contenu dans l'image de manière à ne faire apparaître que la partie caractéristique de ce que l'on veut étudier. En d'autres termes, cela consiste à gérer la perte d'information.

Nous ne ferons pas ici une présentation exhaustive de l'ensemble des opérations d'analyse et de traitement des images, largement détaillée dans les divers ouvrages cités.

Nous nous contenterons de rappeler quelques principes de base et de détailler les opérations que nous avons utilisées.

Ainsi, pour analyser les images des structures d'adsorption de tensioactifs à l'interface polymère-eau obtenues par AFM, il est nécessaire d'identifier les éléments qui la composent. Il s'agit ici de détecter les objets adsorbés.

Pour ce faire, quatre grandes étapes sont nécessaires : la numérisation en niveaux de gris de l'image saisie, l'amélioration de l'image par transformation d'échelles de gris ou par filtrage, la segmentation de l'image par seuillage et l'extraction par analyse numérique des grandeurs géométriques moyennes (nombre, aire moyenne, diamètre ...) et des barycentres de l'ensemble des particules.

2 Numérisation et mémorisation

La numérisation est basée sur l'échantillonnage bidimensionnel et la quantification de la luminance en niveaux de gris. L'image numérique est alors constituée de points élémentaires appelés pixels définis par leur position et leur niveau de gris.

Ces pixels sont soit de forme carrée soit de forme rectangulaire (rapport 4/3). Les centres des pixels peuvent être disposés suivant une trame (maillage) carrée, rectangle ou hexagonale. La maille étant la structure élémentaire qui permet de définir le voisinage d'un pixel c'est-à-dire le nombre de pixels voisins et leur distance au pixel considéré. En trame carrée, le voisinage est constitué de 8 pixels situés à des distances différentes ; en trame hexagonale, le voisinage est de 6 pixels situés à des distances égales.

Par ailleurs, l'ensemble des valeurs que peut prendre un pixel constitue la palette de couleurs. Les palettes sont généralement codées sur 8 bits, soient 256 nuances possibles appelées niveaux de gris. En binaire, la palette se réduit à deux valeurs 0 (noir) ou 1 (blanc). Ainsi une image numérisée suivant une maille 512 x 512, avec 8 bits alloués à chaque pixel, occupera 262144 octets de mémoire! Il en résulte des temps d'acquisition et de traitement de l'image longs et un besoin important de mémoire informatique.

3 Amélioration et transformation de l'image

Une image en niveaux de gris ne permet généralement pas une extraction directe des objets à analyser pour diverses raisons : éclairage de l'objet non uniforme, objet perçu à travers un bruit important, contraste insuffisant, etc... . Pour extraire les objets, il est donc nécessaire de pratiquer divers types d'améliorations.

3.1 Rapport signal/bruit

Une amélioration du rapport signal/bruit peut être obtenue en effectuant N acquisitions de l'image pour amplifier le signal, le rapport sera alors amélioré d'un facteur \sqrt{N} ; mais cette amplification du signal, bien qu'intéressante, s'avère souvent insuffisante.

3.2 Filtrage

Une bonne amélioration de l'image (suppression du bruit de fond, modification du contraste, accentuation des contours des objets) est essentiellement obtenue par une opération de filtrage. Les différentes catégories de filtrage des images à niveaux de gris sont : le *filtrage linéaire* (issu de la vision de l'image numérique comme étant un signal bidimensionnel numérisé), le *filtrage morphologique* (utilisant des opérateurs morphologiques : ouverture, fermeture...) et le *filtrage adaptatif* (comparaison des pixels d'un voisinage). Les deux principales actions de filtrage sont : éliminer le bruit pour les filtres "passe-bas" et mettre en évidence les contours pour les filtres "passe-haut".

- *filtrage linéaire global par transformée de Fourier* : il s'agit d'effectuer un produit de convolution entre la transformée de Fourier discrète de l'image et une fonction de transfert du filtre. Avantage essentiel de la méthode : toute l'image est traitée en une seule fois. Inconvénients majeurs : la méthode est assez longue, la transformée de Fourier pose des problèmes sur les bords, en particulier lorsqu'il y a de fortes disparités dans les niveaux de gris d'un bord à l'autre (cas de la frontière de la goutte).

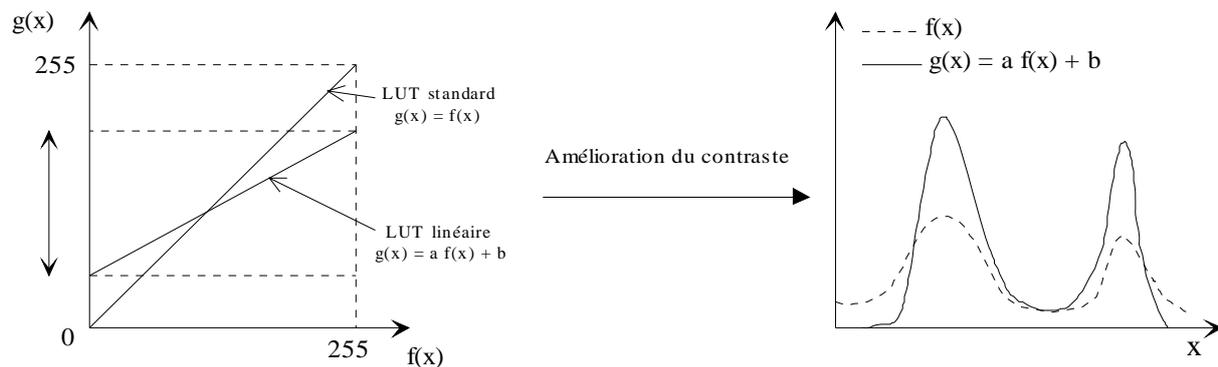
- *filtrage linéaire local et produit de convolution par une fonction de voisinage* : on utilise comme fonction de voisinage un noyau de convolution (3x3 ou plus repéré par son centre) qui est successivement centré sur chaque pixel de l'image. L'image transformée est calculée pour chaque pixel comme étant la somme pondérée des valeurs des pixels du voisinage. La nature du filtrage dépend de la fonction de voisinage utilisée.
- *Filtres "passe bas"* : éliminent assez bien le bruit mais adoucissent les contours d'une image.
- *Filtres "passe haut"* : ils sont relatifs à des fonctions dérivées (gradient, laplacien) de la fonction de gris de l'image. En mettant en évidence les gradients de gris de l'image, ils augmentent son contraste et permettent de détecter les contours des objets.
- *filtrage morphologique* : élaboré spécifiquement pour les images numériques, il constitue une alternative au filtrage linéaire. Les filtres non linéaires de base sont les filtres "passe-bas" (ouverture, fermeture) et les filtres "passe-haut" (gradient et laplacien morphologique) [paragraphe A2.5].
- *filtrage adaptatif* : il utilise les filtres d'ordre (qui classent les niveaux de gris d'un voisinage et sélectionnent parmi ces quantités une ou plusieurs valeurs) et les filtres de position (qui recherchent le voisinage le plus homogène et dont le niveau de gris moyen est affecté au point central). Le filtre *médian*, non linéaire et le plus utilisé, consiste à ne retenir que la valeur médiane dans le voisinage défini par le noyau.

3.3 Modification des niveaux de gris – Histogramme

3.3.1 Anamorphose

Le passage de l'image analogique à l'image numérique s'effectue en utilisant une certaine échelle de correspondance (table de couleur ou LUT pour "Look Up Table") entre les niveaux de gris analogiques $f(x)$ et les niveaux de gris numériques $g(x)$. La modification de cette échelle (transformation des niveaux de gris) s'appelle une *anamorphose*. Cette opération permet d'améliorer le rendu d'une image mais elle n'ajoute pas d'information nouvelle dans

l'image. Elle s'effectue par l'intermédiaire d'une fonction (affine, exponentielle...) qui peut être définie sur toute l'étendue des niveaux de gris ou dans un intervalle donné.



Ainsi, pour occuper au mieux les niveaux de gris numériques, il faut parfois comprimer l'échelle de gris (pour une image trop contrastée) ou au contraire la dilater (pour une image peu contrastée).

3.3.2 Histogramme

L'histogramme des niveaux de gris est une fonction qui donne la fréquence d'apparition de chaque niveau de gris dans l'image. On le représente par un diagramme en "tuyaux d'orgue" ou en "bâtons" avec en abscisse, les niveaux de gris (0 à 255), et en ordonnée, le nombre de pixels affectés de ce niveau. L'histogramme est évidemment modifié par l'anamorphose.

Il permet d'examiner la qualité du contraste de l'image. Par exemple, une image d'écriture sur papier présentera un histogramme avec deux maxima correspondant aux deux domaines respectifs (caractères noirs et papier blanc).

Il est surtout utilisé pour déterminer les seuils de binarisation lors du seuillage. Ainsi l'image précédente peut être segmentée si l'on choisit un seuil (niveau de gris) qui sépare les deux pics.

4 Segmentation par seuillage

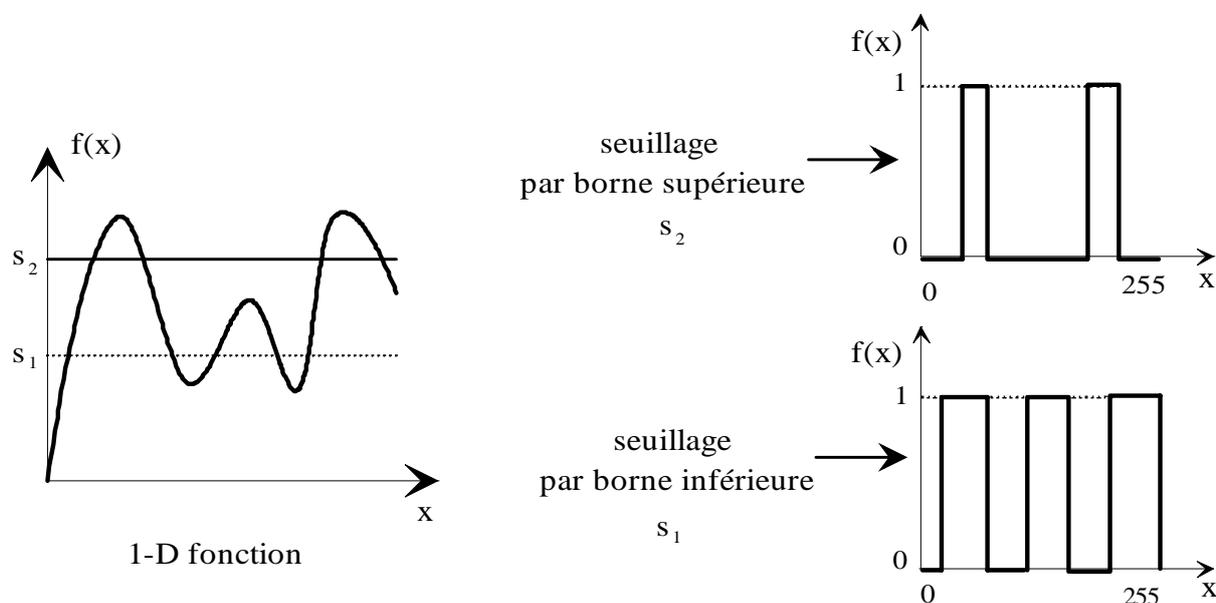
La segmentation est un processus de partition de l'image numérisée en régions disjointes. Son but est d'extraire des éléments ou primitives qui préservent le plus d'informations symboliques et structurelles, tout en réduisant le volume des données à analyser. Les méthodes de segmentation peuvent être classées en trois grands groupes : le seuillage, la détection de contour et l'extraction de région. D'autres critères peuvent intervenir, tels que la texture ou le mouvement, mais ils sont plus difficiles et plus coûteux à extraire.

Les méthodes de seuillage globales utilisant l'histogramme des niveaux de gris ou locales par information de contour sont les plus simples et les plus utilisées, surtout pour séparer des objets ou détecter des frontières d'un fond.

Le but du seuillage est de transformer une image numérique à 256 niveaux de gris en une image à deux niveaux (binaire) au moyen de bornes (ou seuils de binarisation). Toute la difficulté réside dans le choix de ses bornes.

Si l'histogramme est bimodal, on choisit comme seuil le niveau de gris qui sépare les deux sommets.

Si la fonction de niveaux de gris $f(x)$ présente des maxima, on seuille par borne inférieure, S_1 ou S_2 sur la figure ci-dessous. Dans ce cas, tous les points de l'image dont les niveaux de gris $f(x)$ sont supérieures à S_1 ou S_2 prennent la valeur 1, alors que les autres points prennent la valeur 0.



5 Opérations élémentaires de morphologie mathématique

L'idée de base de la morphologie mathématique est de comparer les objets que l'on veut analyser à un autre objet de forme connue appelé élément structurant (ou noyau structurant ou Kernel). Pour réaliser cette comparaison, la morphologie mathématique utilise des transformations ensemblistes classiques (union, intersection, complémentation, et différence symétrique), des transformations en tout ou rien et des transformations de voisinage utilisant un élément structurant.

La *transformation en tout ou rien* consiste à comparer la morphologie en tout point, selon une proposition logique. Pour ce faire, l'élément structurant (B) est déplacé de façon à ce que son origine (généralement son centre) soit successivement placé sur chaque pixel de l'image initiale. Pour chaque position, une question relative à l'union, à l'intersection ou à l'inclusion est posée. Le résultat de la comparaison, positif ou négatif, constitue en chaque point l'image transformée. D'où le nom de transformation en tout ou rien (l'image transformée sera mise au niveau 1 pour un résultat positif, à 0 pour un résultat négatif). Les deux transformations de base sont l'érosion et la dilatation. Les autres transformations, comme l'ouverture et la fermeture, sont construites par itération ou combinaison. De nombreux éléments structurants peuvent être définis selon leur convexité et leur anisotropie (disque, contour de cercle, segment, bipoint). On choisit l'élément structurant de forme beaucoup plus simple que l'objet analysé et en fonction d'une propriété particulière pour mettre en évidence un type précis d'information morphologique dans l'image.

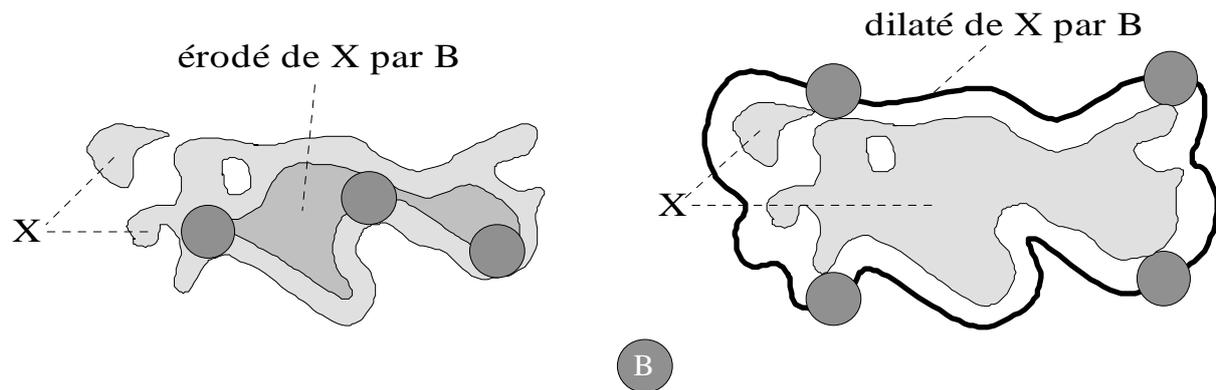
Les *transformations de voisinage* sont plus générales car on utilise un élément structurant composite composé de deux parties, l'une teste la morphologie au niveau 1, l'autre la morphologie au niveau 0. Les deux transformations de voisinage essentielles sont l'amincissement et l'épaississement. Les squelettes constituent l'une des utilisations importantes de ces transformations.

Toutes les transformations morphologiques sont applicables à des images binaires et à des images en niveaux de gris.

5.1 Erosion – Dilatation

5.1.1 Sur une image binaire

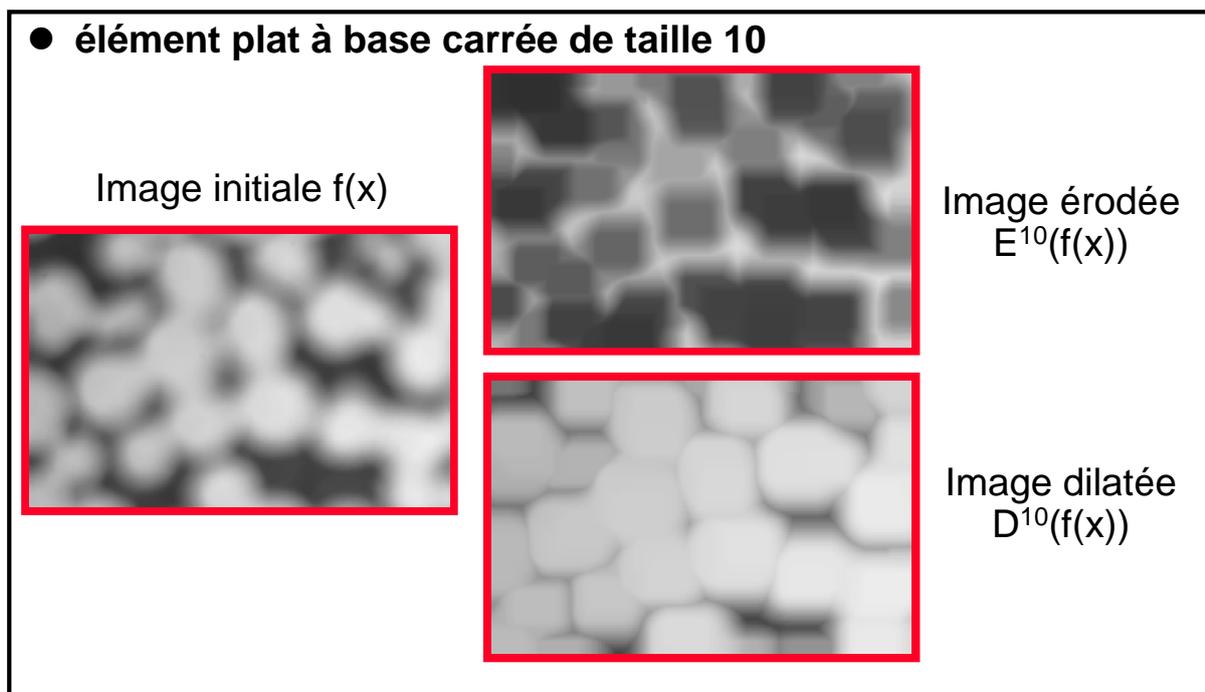
L'érodé est défini comme l'ensemble des positions pour lesquelles l'élément structurant (B) est totalement inclus dans l'ensemble initial X. Le dilaté est l'ensemble des points où l'intersection de l'élément structurant B et de l'ensemble X est non nulle.



Erosion et dilatation morphologiques

5.1.2 Sur une image à niveaux de gris

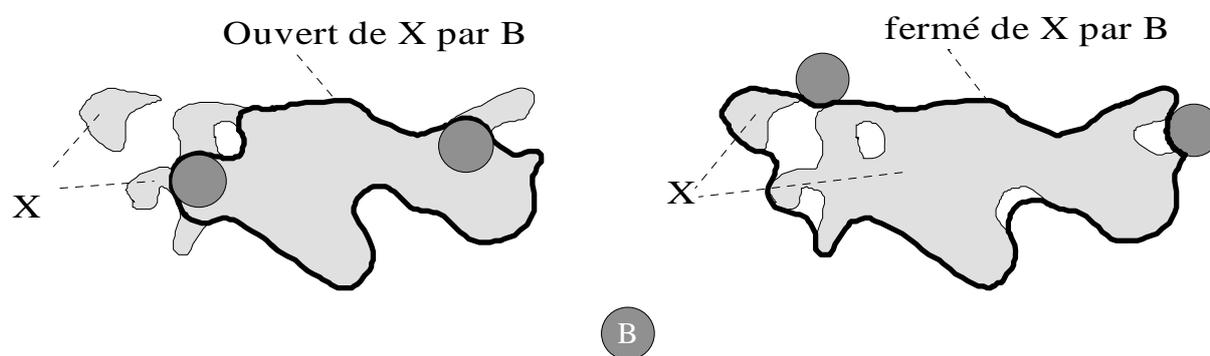
L'érosion numérique consiste à affecter à chaque pixel de l'image transformée la valeur minimale (l'*inf*) des pixels correspondant au voisinage défini par l'élément structurant. Pour la dilatation numérique c'est la valeur maximale (le *sup*) qu'il faut affecter.



5.2 Ouverture – Fermeture

5.2.1 Sur une image binaire

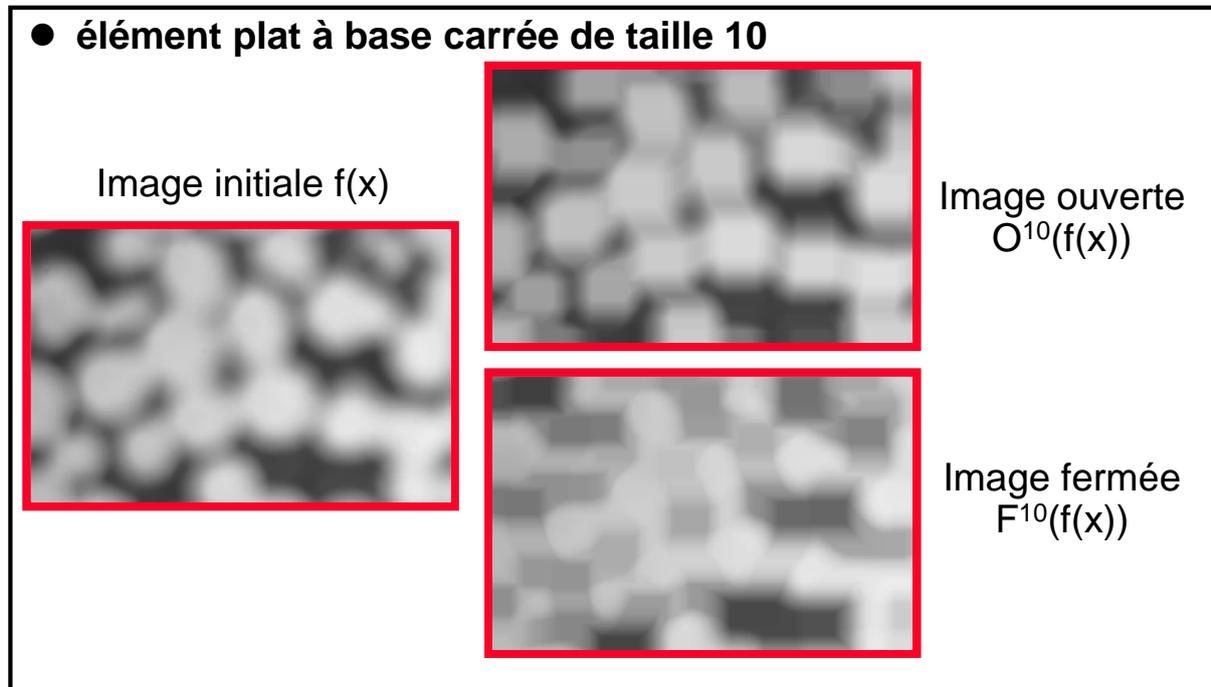
L'ouverture et la fermeture sont des opérations plus élaborées qui résultent de la combinaison de la dilatation et de l'érosion. Par définition, l'ouverture est une érosion suivie d'une dilatation : elle adoucit les contours, supprime les îlots et isthmes. La fermeture est une dilatation suivie d'une érosion : elle connecte les objets très proches, remplit des petits lacs et ferme les golfes étroits.



Ouverture et fermeture morphologiques

5.2.2 Sur une image à niveaux de gris

L'ouverture numérique abaisse les pics (zones claires) mais n'affecte pas les vallées (zones sombres). La fermeture numérique comble les vallées et n'affecte pas les pics.



5.3 Gradient morphologique

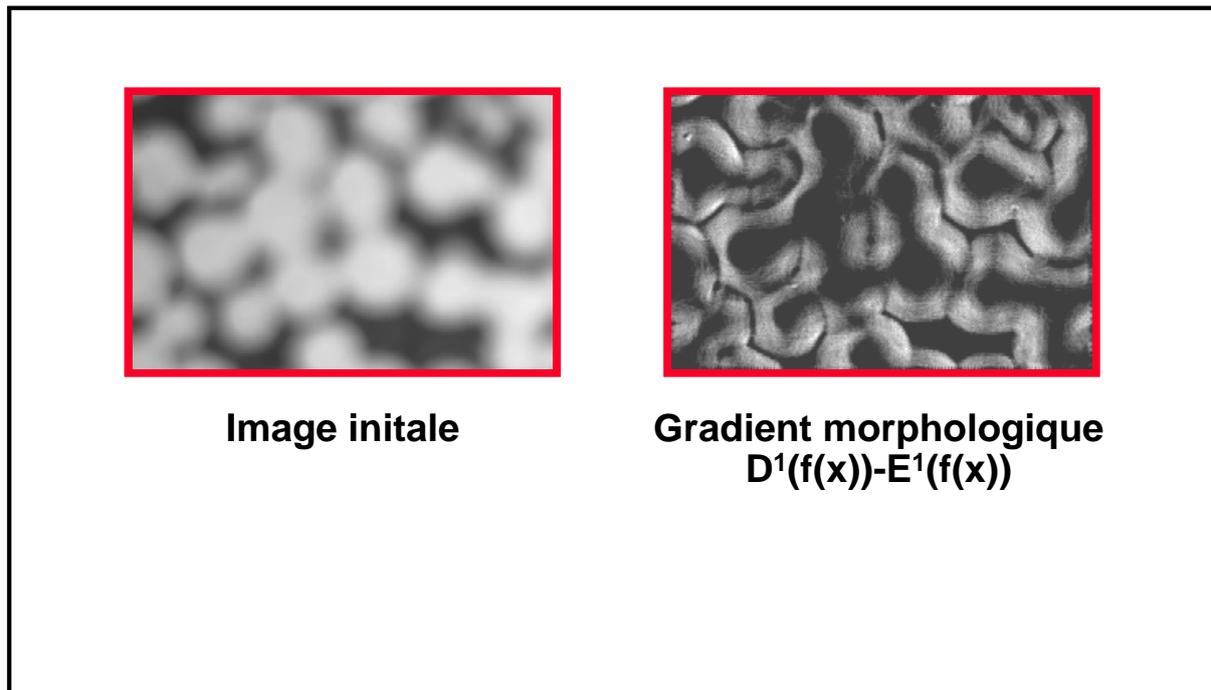
La détection de la frontière d'un objet nécessite au préalable une détection locale des discontinuités en niveaux de gris. Elle peut être effectuée par exemple par une opération de gradient. $f(x)$ étant la fonction de gris de l'image, le gradient est défini par :

$$g(x) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |f(x) - f(x_i)| \quad [\text{A2.1}]$$

où n représente le nombre de points x_i voisins de x (8 pour une trame carrée).

Il est également possible d'obtenir une image gradient par transformation morphologique. L'algorithme utilisé ne correspond pas exactement à celui défini ci-dessus. Le gradient morphologique consiste à effectuer la différence entre le dilaté et l'érodé numérique. L'image gradient présente des niveaux de gris élevés pour les zones de l'image initiale dont les niveaux de gris varient fortement (transition entre l'intérieur et l'extérieur de la goutte).

5.3.1 Sur une image à niveaux de gris



5.4 Transformations de voisinage

Considérons une image binaire et un point de la trame (hexagonale ou rectangulaire). Le voisinage d'un point est soit l'hexagone élémentaire soit le carré de taille 2 centré en ce point (en se limitant aux premiers voisins). En attribuant la valeur 1 (point blanc) ou 0 (point noir) à chacun des points, on forme une configuration de voisinage v . En réseau carré, il existe pour chaque point 8 plus proches voisins. La configuration de voisinage est par conséquent définie par une grille élémentaire 3x3 centré sur le point considéré. L'ensemble des 8 configurations déduites d'un élément structurant générique par des rotations d'angle $\pi/4$ constitue une famille de voisinage.

Effectuer une transformation de voisinage par la famille v consiste à attribuer la valeur 1 à chaque point de la trame ayant une configuration appartenant à la famille de voisinage. Par exemple, si on veut extraire les points de contour, on va faire appel à des voisinages tels que le point central soit à 1 et au moins un des autres points à 0.

Les familles de voisinage sont très nombreuses. Les principales configurations, utilisées pour les réseaux hexagonal et rectangulaire, sont représentées par des lettres et constituent une nomenclature appelée *alphabet de Golay*.

5.4.1 *Amincissement*

L'*amincissement* consiste à enlever les points correspondant à une configuration de voisinage donnée. L'érosion est un exemple d'amincissement.

5.4.2 *Épaississement*

L'*épaississement* consiste à ajouter des points correspondant à une configuration. La dilatation est un exemple d'épaississement.

5.4.3 *Squelettisation*

La *squelettisation* est une transformation d'images qui associe à chaque forme son squelette (le squelette d'un disque est son centre, celui d'un ruban la ligne médiane). L'extraction d'un squelette n'est pas toujours évidente du fait des diverses définitions utilisées. Pour des images binaires, le squelette est obtenu par l'intermédiaire d'une transformation de voisinage particulière (voir alphabet de Golay). Le squelette, obtenu par amincissement homotopique, est un ensemble de pixels connexes d'épaisseur un pixel. A partir de cette ossature linéaire, il devient possible de reconnaître les extrémités, les points de jonction et les branches (barbules).

	CONFIGURATION DE VOISINAGE		AMINCISSEMENT	EPAISSISSEMENT	TRANSFORMATION EN TOUT OU RIEN
	Trame hexagonale (x = 0 ou 1)	Trame rectangulaire (x = 0 ou 1)			
L	$\begin{matrix} 1 & 1 \\ x & 1 & x \\ 0 & 0 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1 & 1 & 1 \\ x & 1 & x \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix}$ suivi de $\begin{matrix} 1 & x & 1 \\ x & 1 & x \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix}$	Squelette homotopique	Squelette par zone d'influence avec L ^C puis E ^C Segmentation	
M	$\begin{matrix} 1 & x \\ 1 & 1 & 0 \\ 1 & x \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1 & 1 & x \\ 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & x \end{matrix}$	Squelette homotopique (moins utilisé)	Epaississement à partir de points isolés avec M ^C	
D	$\begin{matrix} 0 & x \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & x \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0 & x & x \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & x \end{matrix}$ suivi de $\begin{matrix} x & 0 & x \\ 0 & 1 & 1 \\ x & 0 & x \end{matrix}$	Marqueur homotopique	Enveloppe quasi-convexe avec D ^C	
C	$\begin{matrix} 1 & x \\ 1 & 0 & x \\ 1 & x \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1 & x & x \\ 1 & 0 & x \\ 1 & 1 & x \end{matrix}$ suivi de $\begin{matrix} x & 1 & x \\ 1 & 0 & x \\ x & 1 & x \end{matrix}$		Enveloppe fortement convexe	
E	$\begin{matrix} x & x \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & x & x \end{matrix}$ suivi de $\begin{matrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ x & 0 & x \end{matrix}$	Ebarbulage	Squelette par zone d'influence E ^C avec L ^C	Points extrêmes du squelette
I	$\begin{matrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix}$			Points isolés
F	$\begin{matrix} 1 & x \\ x & 1 & 1 \\ 1 & x \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1 & 1 & 1 \\ x & x & x \\ x & x & x \end{matrix}$ et toutes les autres configurations avec 3 (1) et 5 (x)			Points triples
H	$\begin{matrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{matrix}$	Contour		Erosion, Dilatation etc...
R	$\begin{matrix} x & x \\ x & 1 & 0 \\ x & x \end{matrix}$	$\begin{matrix} x & x & x \\ x & 1 & 0 \\ x & x & x \end{matrix}$	Erosion linéaire	Dilatation linéaire avec R ^C	

ALPHABET DE GOLAY

5.4.4 *Ebarbulage*

L'*ébarbulage* consiste à rogner le squelette à partir de ses extrémités en itérant l'opération n fois. Cependant si on ne fixe pas de limite à n , les squelettes ne comportant pas de boucles pourront disparaître. L'*ébarbulage* partiel (nombre d'itération d'amincissement petit) élimine bien les petites branches parasites, mais amincit également les branches qu'on désire conserver.

Références

- [1] CASTELMAN, K.C., *Digital Image Processing*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., chap.9,10,11,14 et 15, 1979.
HALL; E.L., *Computer Image Processing and Recognition*, Academic Press, 1979.
GONZALEZ, R.C., WINTZ, P., *Digital Image Processing*, Addison-Wesley Publishing, 1987.
- [2] KUNT, M., *Traitement numérique des images*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993.
- [3] COSTER, M., CHERMANT, J.L., *Précis d'Analyse d'Images*, Presses du CNRS, 1989.
- [4] SERRA, J., *Image Analysis and Mathematical Morphology*, Academic Press, vol.1, 1982.

Les recherches présentées dans ce mémoire s'intéressent à la désorption du tensioactif dans les films de latex en cours de séchage. Les travaux concernent d'une part l'élaboration d'un système expérimental modélisant le rapprochement de deux particules de latex recouvertes de tensioactif pour accéder aux paramètres influençant la désorption, et d'autre part l'étude de ce phénomène directement sur un latex. Un protocole pertinent de fabrication d'un film polymère mince déposé sur du mica, de faible rugosité, et résistant à une immersion prolongée dans un milieu aqueux a été obtenu. L'adsorption d'un tensioactif anionique, le dodécyl sulfate de sodium (SDS) sur un film polymère de poly (méthacrylate d'éthyle) (PEMA) est investiguée par microscopie à force atomique et indique la présence d'agrégats de surface dont la densité croît lorsque la concentration en tensioactif dans la solution dépasse la concentration micellaire critique (CMC). Le profil des interactions s'exerçant entre deux surfaces de polymère immergées en solutions aqueuses de tensioactif en fonction de la séparation entre les interfaces est obtenu par la technique de mesure des forces de surface (surface force apparatus, SFA), et permet de répondre à la question de l'occurrence ou non de la désorption du tensioactif (SDS) lorsque le milieu aqueux intermédiaire séparant les interfaces de PEMA est réduit jusqu'au contact physique, comme dans le mécanisme de séchage lorsque les colloïdes de latex se rapprochent au fur et à mesure que l'eau disparaît. L'étude de la désorption du tensioactif dans un système réel, à savoir lors du séchage d'un film de latex, est menée par mesures d'anisotropie de fluorescence et mesures par résonateur de torsion et montre la simultanéité entre la perte de mobilité de la sonde fluorescente hydrophile et l'évaporation de l'eau, augurant d'un comportement analogue pour le tensioactif.

The research presented in this memory concerns surfactant desorption in latex film as the film is drying. Work relates on the one hand to the development of an experimental system modelling the bringing together of two latex particles covered with surfactant to give insight into the parameters influencing desorption, and on the other hand to the study of this phenomenon directly on a latex. A relevant protocol to deposit a thin polymeric film onto mica, of low roughness, and resistant to an extended immersion in an aqueous medium has been obtained. The adsorption of an anionic surfactant, the dodecyl sulphate of sodium (SDS), on a polymeric film of poly (ethyl methacrylate) (PEMA) is investigated by atomic force microscope and indicates the presence of surface aggregates with an increasing density when the bulk concentration of surfactant exceeds the critical micellar concentration (CMC). The profile of the interactions between two polymer surfaces immersed in aqueous solutions of surfactant as a function of their separation is obtained by the surface force apparatus (SFA). The technique provides information about the occurrence of the desorption of surfactant (SDS) when the intermediate aqueous medium separating the PEMA interfaces reduced down to the physical contact. This models the drying when the latex colloids approach as water disappears. The study of the desorption of surfactant in a real system, namely during drying of a latex macroscopic film, is undertaken by measurements of fluorescence anisotropy coupled to a torsion resonator. It evidences the simultaneous loss of mobility of the hydrophilic fluorescent probe and the evaporation of water, forecasting a similar behaviour for the surfactant.¶