



Films multi-couches polyélectrolytes à l'interface liquide/air : de l'interface à la mousse

Stéphane Pivard

► To cite this version:

Stéphane Pivard. Films multi-couches polyélectrolytes à l'interface liquide/air : de l'interface à la mousse. Physique [physics]. Université de Strasbourg, 2023. Français. NNT : 2023STRAE011 . tel-04419185

HAL Id: tel-04419185

<https://theses.hal.science/tel-04419185>

Submitted on 26 Jan 2024

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.

ÉCOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE ET CHIMIE PHYSIQUE (ED 182)

Institut Charles Sadron (ICS) – CNRS-UPR22

THÈSE présentée par :

Stéphane PIVARD

Thèse soutenue le : **27 Septembre 2023**

Pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : **Physique**

**Films Multi-couches Polyélectrolytes à l'Interface
Liquide/Air : de l'Interface à la Mousse**

**Polyelectrolyte Multilayer Films at the Liquid/Air Interface:
from Interface to Foam**

THÈSE dirigée par :

Mme DRENCKHAN Wiebke
M. SCHOSSELER François

Directrice de recherche, ICS, Université de Strasbourg
Directeur de recherche, ICS, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

M. FRANCIUS Grégory
M. SAINT-JALMES Arnaud

Directeur de recherche, LCPME, Université de Lorraine
Directeur de recherche, IPR, Université de Rennes I

EXAMINATEUR :

M. FELIX Olivier
Mme QUILLIET Catherine

Chargé de recherche, ICS, Université de Strasbourg
Maître de conférences, LIPhy, Université Grenoble I

"Surtout si on pense que la mission est foupoudav"

Capitaine John H. Miller

Il Faut Sauver Le Soldat Ryan

Steven Spielberg

1998

Remerciements

Après ces quatre années, j'ai un bon nombre de personnes à remercier pour leur contribution à l'aboutissement de ce travail de thèse.

En premier lieu je remercie l'ensemble de mon jury de thèse : Grégory FRANCIUS et Arnaud SAINT-JALMES qui ont accepté d'être les rapporteurs de mon travail, Olivier FELIX pour l'intérêt qu'il a porté tout du long à ce travail. Enfin, un grand merci à Catherine QUILLIET de me faire l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je remercie chaleureusement Wiebke et François de m'avoir fait confiance et m'avoir permis de découvrir la Rhéologie et la Microfluidique. Merci de m'avoir guidé, pour votre patience, votre bienveillance et votre soutien sans faille. Vous avez fait en sorte que je puisse accomplir ce travail dans les meilleures conditions et je vous suis extrêmement reconnaissant de m'avoir aidé à avancer même quand je doutais de moi. Que ce soit sur le plan scientifique ou sur le plan personnel, vos enseignements ont été fondamentaux et je suis très content d'avoir pu partager tout ceci avec vous.

Merci à l'équipe Mousse : Martin (et sa passion pour Francis Cabrel), Imen, Jonathan, Manon, Aurélie, Friedrich, Sébastien, Katja, Guillaume, Lucas, le Sergent Bollache, Vipin ainsi que nos copains du rez-de-chaussée Antoine et Benjamin. Ça a été un réel plaisir de travailler avec vous, au-delà des collaborations dans les laboratoires, les moments de partage autour d'un repas, d'un café terrasse ou devant les vidéos les plus bizarres qu'Internet peut nous offrir sont des souvenirs que je chéris. Vous avez également joué un rôle important pour le bon déroulement de mon travail mais aussi pour ma santé mentale, j'espère que vous le savez et si ce n'est pas le cas, a priori maintenant vous le savez.

Merci à Corentin Trégouët pour toutes nos discussions qui m'ont permis de surmonter certaines défis expérimentaux ainsi que pour l'intérêt qu'il a porté à l'avancée de mes travaux ; Felix pour la collaboration en dilatométrie ; Jean pour son aide sur l'aspect théorique de mon sujet ; Catherine et Mélanie pour la caractérisation (et le trafic de chocolat) ; Jean-Philippe pour la RMN ; Christophe pour ton aide avec le montage microfluidique et d'avoir gardé ton calme les quarante-cinq fois où je suis venu te déranger parce que j'avais une nouvelle idée ; Damien pour tout en fait, tu as été présent et toujours disponible pour m'aider, me donner un conseil avisé, me laisser voler des plaques de PMMA, ta présence a été un énorme plus ; Michel, que j'ai dérangé trop souvent pour des questions de PEI ou de Plasma cleaner ; Thierry, Pierre, Michel (et son grand cœur de rocker) et Doru pour leur soutien moral pendant la rédaction. Merci au reste de l'Institut Charles Sadron et ces belles personnes (exemple : Jean-Marc), vous m'avez offert un cadre de travail très agréable et nos discussions me manqueront.

Ces quatre dernières années clôturent un parcours long au cours duquel j'ai eu la chance de croiser quelques professeurs sans qui je ne serai sûrement pas arrivé jusque là et que j'aimerais remercier également : Vincent LE HOUEROU, Jérôme COMBET, Maurice BROGLY.

Merci aux personnes (aux sobriquets parfois capillotractés) qui ont été à mes côtés pendant ces longues années. Les membres de l'ICB, Anthony, Valentine, Peggy, Guillaume (qui fait les meilleures formations sécurité) avec qui refaire le monde autour d'une (ou plusieurs) Mardi(s) a toujours été une joie immense. Mes frères de Disregard Us, Alex, Flo et Lucas (qui quitte le groupe), faire du bruit avec vous c'est génial, même quand mon pedalboard flanche. J'aimerais aussi remercier Matolde, Fups, Pony, Nem, Agathe, Hugo, Jean-Yves, Thia, Yann, Mathilde, Will, Andréa, Morgane, Benji, Erika, Vero, Mayou, Guigui, Prosty, Ryu, Arnaud, Olivier, David, Baptiste, Kreu, Thomas, Céline, Nicolas, Aurélien, Loïc, Elodie, Coco et Alexis. L'équipe de la Mandragore, Gilles, Chacha, Jenny, Laetitia. Enfin toute la team Itawak (et Ben même s'il n'est pas dans l'asso) et leurs bières neuves.

Merci à mon père, Philippe (mort aux vaches, vive l'anarchie !), ma mère, Leslie, mes sœurs Laurence, Maya et Milena de me soutenir depuis le début dans tout ce que j'entreprends. Vous me poussez depuis toujours à donner le meilleur de moi-même et c'est à peu près certain que sans vous et votre amour, je ne serai pas arrivé jusqu'à la rédaction de ces lignes. Merci à ma cousine Mariane qui a su trouver les mots justes quand j'hésitais à me lancer. Merci à mon oncle Pierre et ma tante Marielle, votre bonne humeur et votre curiosité (pour la science et la capitale du pays des cigognes) m'ont toujours fait énormément de bien par leur sincérité. Merci Mamie, merci Papi, merci Noëlle.

Merci Leandro, tu as su porter les casquettes de collègue et ami à la perfection. Tu m'as transmis énormément de choses (dont l'amour de la Feijoada) entre tes enseignements et tes conseils, je t'en serai éternellement reconnaissant. On a bien bossé, on s'est bien marré et pourvu que ça continue.

Emeline, cette aventure n'aurait pas eu la même saveur sans ta douce présence à mes côtés. Merci pour tout ce que tu m'offres au quotidien, tu sais que notre bonheur m'est très précieux.

Contributions

L'étendue des travaux présentés dans ce manuscrit est relativement vaste. Ceci a été rendu possible grâce aux contributions de différents partis que je juge nécessaire de mentionner en avant-propos.

RMN. Les RMN ^1H ainsi que l'intégration du signal ont été réalisés par Jean-Philippe LAMPS, qui a également fourni l'interprétation critique des spectres.

Chromatographie d'exclusion stérique. La caractérisation des différents échantillons de NaPSS par cette technique a été effectuée par Catherine FOUSSAT et Mélanie LE-GROS.

Scripts. Le script *Matlab* qui a permis la lecture des données et la superposition des modèles de Hooke et Neo-Hooke et la détermination du nombre élastocapillaire a été écrit par Leandro JACOMINE, j'ai cependant pu l'épauler en discutant avec lui sur la manière dont le script doit fonctionner pour que nous obtenions les données que nous voulions obtenir. Les scripts *Mathematica* pour la CMD et la GSD ont été écrits par François SCHOSSELER.

Rhéologie de cisaillement. J'ai participé à la mise en place du dispositif, des protocoles de mesures et ai préparé toutes les solutions utilisées et ai été en charge du nettoyage du dispositif. J'ai réalisé les expériences préliminaires mais les résultats finaux présentés dans ce manuscrit ont été mesurés par Leandro JACOMINE pendant que je m'occupais de la microfluidique.

Microfluidique. J'ai participé activement à la réalisation des prototypes mais l'usinage des moules à puce microfluidique a été entièrement réalisé par Antoine EGELE, le perçage spécial pour l'aiguille de gaz a été réalisé par Damien FAVIER. Les socles permettant le maintien du dispositif ont été fabriqués par Christophe LAMBOUR. Aurélie HOUILLIER-FARGETTE a contribué à la mise en place du dispositif de prise de vue et m'a épaulé pour la mise en place de paramètres photo optimaux. Enfin, la mise en place des modèles a été initiée par Wiebke DRENCKHAN.

Table des matières

Remerciements	3
Contributions	5
I Introduction	11
1 Introduction générale	13
2 Polyélectrolytes aux interfaces : quelques points clés	17
2.1 Polyélectrolytes aux interfaces liquide/air	17
2.1.1 Comportement des polyélectrolytes en solution	17
2.1.2 Interface, tension de surface et mesures	19
2.1.3 Adsorption de polyélectrolytes aux interfaces liquide/air	20
2.2 Complexes de polyélectrolytes	26
2.2.1 Influence des paramètres physicochimiques	26
2.2.2 Interactions polyélectrolytes forts/faibles	28
2.3 Multicouches de polyélectrolytes	29
2.3.1 Multicouches de polyélectrolytes sur substrat solide	30
2.3.2 Propriétés mécaniques des films adsorbés sur substrat solide	33
2.3.3 Propriétés mécaniques des capsules LbL	34
2.3.4 Multicouches de polyélectrolytes aux interfaces liquide/liquide	34
2.3.5 Multicouches de polyélectrolytes aux interfaces liquide/air	35
II Matériels et méthodes	39
3 Physicochimie	41
3.1 Préparation des solutions de polyélectrolytes	41
3.2 Caractérisation du NaPSS (Acros Organics)	41
3.2.1 Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)	41
3.2.2 Degré de sulfonation	42
3.3 Purification et analyse thermogravimétrique du NaCl	43
4 Tensiométrie de surface sur bulle montante	45
4.1 Dispositif expérimental	45
4.2 Importance de la propreté et protocole de lavage	45
4.3 Traitement hydrophobe des aiguilles	48
4.4 Mesures de tension de surface	48
4.5 Détermination de la différence de pression à l'interface ΔP	49
4.6 Adsorption de multicouches sur bulle montante	50
4.7 Rhéologie dilatationnelle	51
4.8 Modèles d'élasticité	51
4.9 Détermination du module élastique dilatationnel K	54

4.9.1	Approche simple	54
4.9.2	Approche GSD (General Stress Decomposition)	55
4.10	CMD (Capillary Meniscus Dynamometry)	57
5	Rhéologie de cisaillement	61
5.1	Dispositif expérimental	61
5.2	Protocole de lavage	62
5.3	Remplissage de la cellule et mise en place de la géométrie	62
5.4	Échange de phases liquides	62
5.5	Type de mesures et paramètres expérimentaux	65
6	Microfluidique	67
6.1	Fabrication des puces	67
6.1.1	Usinage des moules	67
6.1.2	Protocole de moulage	67
6.2	Conditionnement des puces	69
6.2.1	Perçage des puces & mise en place des aiguilles	69
6.2.2	Assemblage du dispositif	70
6.2.3	Traitement hydrophile des parois internes	70
6.3	Contrôle des paramètres de bullage	70
6.4	Photographie et analyse	71
6.5	Récupération et analyse des bulles LbL	74
6.6	Quantification des écoulements dans un système multi-puces	74
III	Etudes sur interface unique	75
7	Dynamique d'adsorption de monocouches de NaPSS	77
7.1	Tension de surface de l'eau et de NaPSS	77
7.1.1	Facteurs intrinsèques aux solutions de NaPSS	78
7.2	Rhéologie dilatationnelle d'une monocouche de NaPSS	81
7.2.1	Introduction	81
7.2.2	Essais préliminaires en compression/dilatation linéaire	81
7.2.3	Déformations sinusoïdales de l'interface	83
7.2.4	Mesures de la tension de surface : limites	85
7.3	Relation pression/déformation	87
7.4	Conclusions	91
8	Rhéologie dilatationnelle de matériau LbL à l'interface liquide/air	93
8.1	Dépôt LbL : cinétique d'adsorption	93
8.2	Evolution des propriétés viscoélastiques	97
8.3	Limites du régime linéaire de déformation	100
8.4	Rhéologie en régime non-linéaire : analyse par GSD	101
8.5	CMD : analyse de contraintes anisotropes et inhomogènes	112
8.6	Comparaison avec la littérature	114
8.7	Conclusions	115
9	Rhéologie de cisaillement des multicouches	117
9.1	Préambule	117
9.2	Cisaillement de la première couche de NaPSS	118
9.3	Première bicouche	118
9.3.1	Résultat type	118
9.3.2	Balayage temporel	120
9.3.3	Conclusions intermédiaires	124
9.4	De [PSS/PAH] à [PSS/PAH] ₃	125

9.5	Détermination du coefficient de Poisson	132
9.6	Comparaison avec la littérature	133
9.7	Conclusions	133
IV	Microfluidique	137
10	Production de bulles	139
10.1	Introduction	139
10.1.1	Contexte	139
10.1.2	Objectifs, contraintes et organisation du chapitre	139
10.2	Etude du bullage	140
10.2.1	Concepts clefs	140
10.2.2	Présentation du dispositif	141
10.2.3	Fonctionnement	142
10.3	Résultats	142
10.3.1	Étude qualitative	142
10.3.2	Étude quantitative	143
10.4	Conclusions	148
11	Transfert de phase liquide en microfluidique	149
11.1	Etat de l'art	149
11.2	Dépôt d'une bicouche [PSS/PAH]	151
11.2.1	Contexte et contraintes expérimentales	151
11.2.2	Résultats et discussion	152
11.3	Échange de phases liquides : système à quatre puces microfluidiques . . .	157
11.3.1	Sans bulle	157
11.3.2	Avec bulles	158
11.3.3	Limites du dispositif	159
11.3.4	Conclusions	159
11.4	Description des premiers échantillons	160
11.5	Conclusions	163
V	Conclusions générales	165
	Bibliographie	171

Première partie

Introduction

Chapitre 1

Introduction générale

Nous parlons de méta-matériaux pour des matériaux conçus par l'Homme et dont les propriétés dépassent ce qui peut être observé dans la nature. Pour la production de méta-matériaux à grande échelle, il reste à développer des stratégies ascendantes par auto-assemblage contrôlé des unités structurales qui les composent. A ce jour aucune stratégie de conception systématique n'existe pour des assemblages d'éléments structuraux millimétriques, trop massifs pour être contrôlés par l'agitation thermique. Dans le cas des mousses le contrôle de la structure est très limité. L'objectif de cette thèse était de générer des mousses composées de bulles d'air sur lesquelles une peau polymère a été déposée et de déterminer les propriétés structurales de la mousse en fonction de celles de la peau polymère (Fig. 1.1). Cette étude visait à créer une nouvelle classe de méta-matériaux moussés avec des propriétés structurales inédites en conjuguant la production microfluidique de bulles avec le dépôt couche par couche (de l'anglais Layer-by-Layer, LbL) de polyélectrolytes de charge opposée pour former ce que nous appelons des "bullons". Cela implique de réussir à adsorber de façon alternée un couple de polyélectrolytes au comportement abondamment décrit dans la littérature en adaptant aux interfaces liquide/air des techniques déjà connues pour le dépôt alterné sur les surfaces solides,¹⁻⁷ sans utiliser de couche de tensioactif d'ancrage, sur des bulles générées de manière continue.

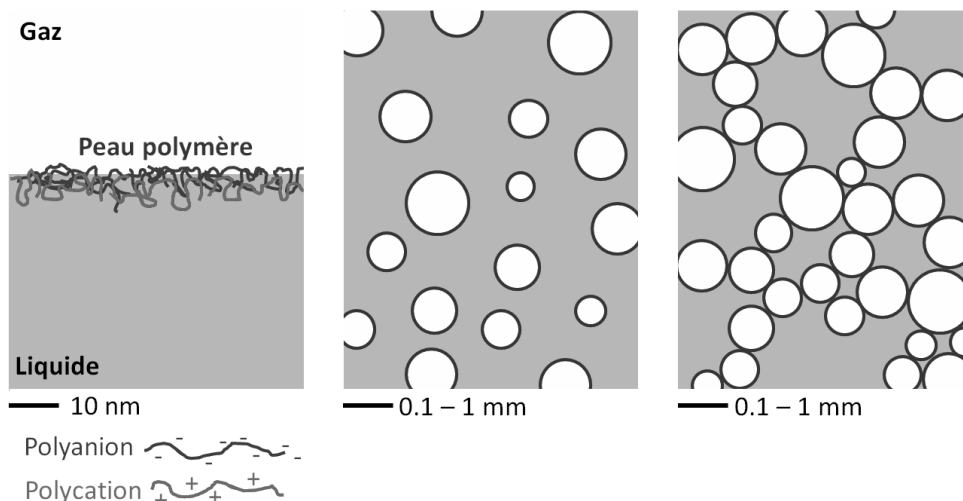


Figure 1.1 Schéma d'une peau polymère (gauche) et d'un assemblage de bulles couvertes par des peaux polymères ("bullons", milieu) en vue de former une mousse liquide (droite).

La première étape de cette thèse consistait donc à créer une peau polymère à l'interface liquide/air avec des propriétés physiques contrôlées par la construction de multicouches de polyélectrolytes de charge opposée. Dans cette approche, des couches de polyanions et de polycations sont déposées en alternance sur la surface de la bulle (Fig. 1.1). L'inversion de charge à l'interface entraîne une forte attraction entre les couches

alternées et donc la formation d'une peau résistante.⁸⁻¹² Le principal avantage de la méthode LbL est qu'elle permet de contrôler à la fois l'épaisseur du film à l'échelle du nanomètre et les propriétés mécaniques des films. Ces deux paramètres peuvent être contrôlés par le type de polyélectrolytes, le nombre de couches ou les conditions d'accumulation (pH ou concentration en sel). Un bref résumé des effets de ces paramètres, décrits dans une très vaste littérature, est donné dans le Chapitre 2.

Pour construire la peau polymère, nous avons choisi un couple polyanion/polycation très étudié dans la littérature : le poly(styrène sulfonate de sodium) ou NaPSS, que nous caractérisons dans le Chapitre 3, et la poly(allylamine hydrochlorure) ou PAH. Nous utilisons le terme bicouche pour décrire un ensemble composé d'une couche de NaPSS et d'une couche de PAH. Les méthodes de dépôt LbL habituelles, trempage ou pulvérisation, sont inapplicables à notre situation. Notre principale difficulté expérimentale a donc consisté à gérer la construction progressive des films multicouches, en la réalisant de manière fiable et reproductible, sans abîmer l'interface très fragile en construction par les échanges de phases liquides nécessaires au dépôt LbL. Une grande partie du temps a été utilisée pour imaginer, construire ou perfectionner des solutions expérimentales à cette problématique. Elles sont décrites pour la rhéologie interfaciale dilatationnelle dans le Chapitre 4, pour la rhéologie de cisaillement dans le Chapitre 5, et pour la production de bulles par technique millifluidique dans le Chapitre 6. Dans ce dernier cas, nous avons conçu un dispositif millifluidique multi-fonctions composé d'éléments simples et interchangeables et qui combine la génération de bulles avec des conditions de bullage très précises et le dépôt LbL par transfert de phase liquide.

L'outil de choix pour caractériser l'interface d'une bulle est le tensiomètre à bulle montante, qui mesure la tension interfaciale en fonction du temps, en ajustant l'équation de Young-Laplace au profil d'une bulle soumise à la loi de Laplace et à la déformation gravitationnelle (Fig. 1.2). Mais la formation d'une peau viscoélastique à la surface d'une bulle invalide très vite cette approche. Le développement d'une méthode basée sur la mesure de pression de gaz interne nous a permis d'utiliser cette technique pour mesurer les modules dilatationnels élastique et visqueux même après l'apparition de contraintes interfaciales anisotropes et inhomogènes qui empêchent de décrire la forme de la bulle par l'équation de Young-Laplace. Les méthodes de mesure et d'analyse utilisées sont détaillées dans le Chapitre 4.

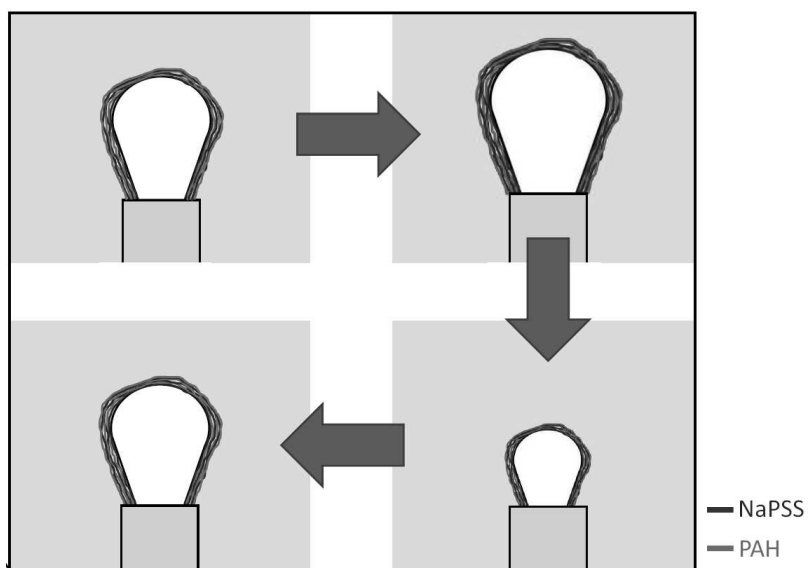


Figure 1.2 Illustration d'une déformation sinusoïdale de l'aire de la bulle, sur laquelle des couches de polyélectrolytes en LbL sont adsorbées, pendant une mesure.

Ainsi nous avons pu d'abord étudier la cinétique d'adsorption de la première monocouche de NaPSS (Chapitre 7) puis, directement sur celle-ci, celle des couches de poly-

électrolytes supplémentaires qui formeront un film LbL dont nous avons mesuré l'évolution des modules dilatationnels élastique, K' , et visqueux, K'' , en fonction du nombre de couches déposées (Chapitre 8).

L'étude des propriétés rhéologiques des films multicouches aux interfaces liquide/air a été prolongée par des expériences de rhéologie de cisaillement sur des interfaces planes (Chapitre 9). Ces expériences reposent sur une géométrie anneau-double paroi (DWR)(Fig. 1.3), qui demande une grande délicatesse. Elles montrent que les propriétés rhéologiques d'une bicouche [PSS/PAH] sont dépendantes de son histoire de préparation et de sollicitation. Dans un second temps nous montrons que, si les modules de cisaillement élastique et visqueux, G' et G'' , augmentent de plusieurs ordres de grandeur avec le nombre de bicouches de polyélectrolytes adsorbées, cette augmentation présente une cinétique qui dépend également des conditions de préparation et de mesure des interfaces multicouches.

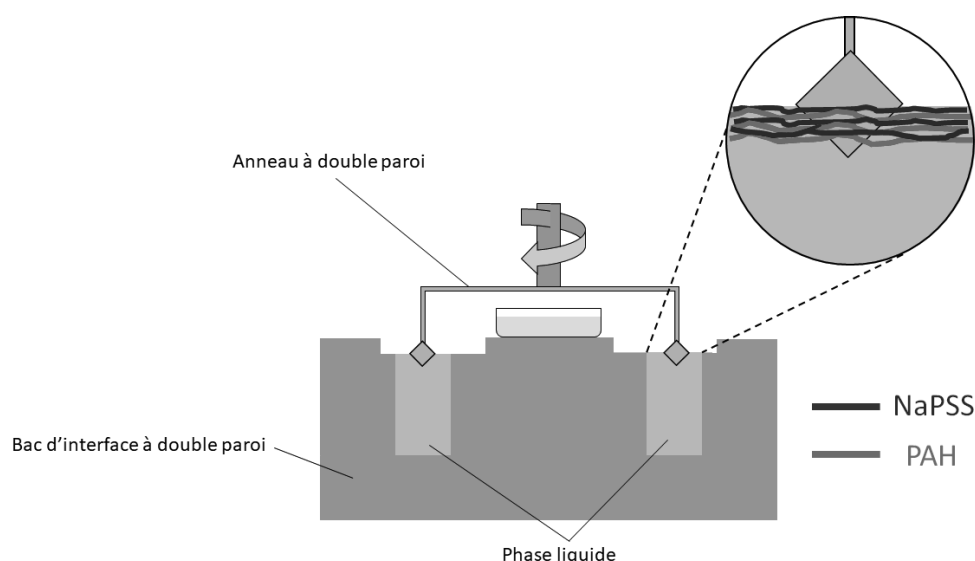


Figure 1.3 Illustration du film LbL dans la géométrie DWR pendant une mesure en cisaillement.

Les techniques de rhéologie interfaciale dilatationnelle et de cisaillement ont montré toutes deux que les films polyélectrolytes multicouches formés à l'interface liquide/air sont des systèmes hors équilibre et fragiles mais elles convergent pour indiquer que ces films deviennent des solides viscoélastiques à partir de la cinquième ou sixième couche adsorbée, malgré des conditions de préparation et de caractérisation différentes.

Ce résultat justifie d'essayer de préparer des bulles couvertes d'une peau solide viscoélastique par une technique millifluidique, dans des conditions encore une fois différentes. Pour le dispositif millifluidique décrit au Chapitre 6, nous avons étudié les paramètres qui contrôlent la taille et l'espacement des bulles dans le chapitre 10 et nous avons analysé le fonctionnement d'un dispositif constitué de quatre puces dans le Chapitre 11. Nous décrivons dans ces chapitres les modèles utilisés pour prédire l'impact de chaque paramètre expérimental sur le bullage et l'écoulement des phases liquides et des bulles à travers le dispositif. En travaillant avec ces modèles, il a été possible de définir des conditions satisfaisantes pour produire des bulles de manière continue tout en permettant le dépôt de couches de polyélectrolytes successives.(Fig. 1.4) Le Chapitre 11 présente finalement quelques résultats préliminaires obtenus sur nos premières mousses liquides de "bullons".

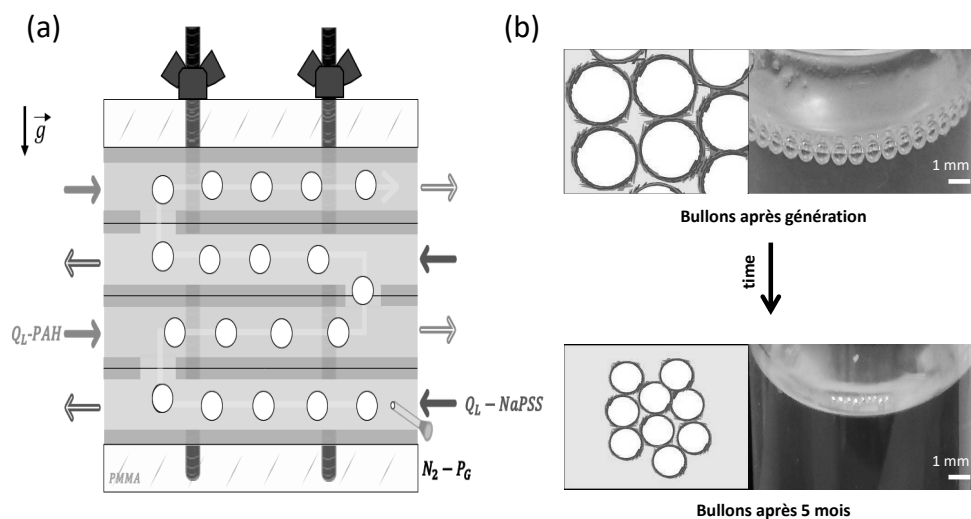


Figure 1.4 (a) Schéma du montage à 4 puces microfluidiques. (b) Évolution des bulles récoltées au cours du temps.

Chapitre 2

Polyélectrolytes aux interfaces : quelques points clés

2.1 Polyélectrolytes aux interfaces liquide/air

Les polymères sont des macromolécules constituées par la succession de liaisons covalentes d'unités structurales, appelées monomères, qui comportent un ou plusieurs groupes fonctionnels. Les polyélectrolytes sont des polymères dont un certain ratio de monomères portent des charges électriques en solution, naturellement ou après fonctionnalisation, ce qui les distingue des polymères neutres. Les chaînes de polyélectrolytes peuvent être soit positivement chargées (cations) soit négativement chargées (anions), selon les groupes fonctionnels présents sur le polymère. Ces charges électriques confèrent aux polyélectrolytes, dont la structure des chaînes est communément articulée autour d'un squelette carboné hydrophobe, une meilleure solubilité grâce à leur capacité à se dissocier en solution. La libération des contre-ions qui compensent la charge globale des chaînes leur confère des comportements dynamiques et des propriétés uniques. Les interactions électrostatiques entre les groupes chargés de ces polymères et les contre-ions présents dans la solution jouent un rôle crucial dans leur conformation, leur agrégation et leurs propriétés physiques en solution.^{13,14}

2.1.1 Comportement des polyélectrolytes en solution

La littérature portant sur les polyélectrolytes en solution est vaste, leur comportement en milieu aqueux est étudié depuis la seconde moitié du XX^{ème} siècle. Les travaux théoriques pour expliquer le comportement et les changements de conformation des polyélectrolytes en régime dilué, appuyés par différentes expériences par diffusion de lumière ou de rayon X, sont nombreux.¹⁵⁻¹⁷ En solution, les polyélectrolytes sont des chaînes plus ou moins flexibles qui peuvent adopter différentes conformations, allant de structures compactes (globulaire, cylindrique, en collier de perle) dans un mauvais solvant¹⁸ à des structures linéaires dans un solvant theta (où les interactions entre les monomères, les molécules du solvant et les contre-ions qui peuvent être présents en solution sont équivalentes en termes d'énergie).^{19,20} Il est courant de considérer que les chaînes adoptent une conformation semblable à celle d'un ver (de l'anglais "wormlike chains") dans un solvant theta²¹ comme illustré Fig. 2.1. Ces conformations dépendent des interactions électrostatiques entre les groupements chargés, du taux de charge, des interactions hydrophobes entre le squelette carboné et le solvant, de la présence ou non de contre-ions en solution, de leur concentration, de la température et du pH. La structure des chaînes est gouvernée par la portée des interactions électrostatiques qui dépendent de deux grandeurs, la longueur de Bjerrum l_B qui définit la distance minimale entre deux monomères chargés et la longueur de Debye κ^{-1} qui définit la longueur d'écran entre charges et caractérise

la portée du potentiel électrostatique $V(r)$ en fonction de la distance r

$$V(r) \propto \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (2.1)$$

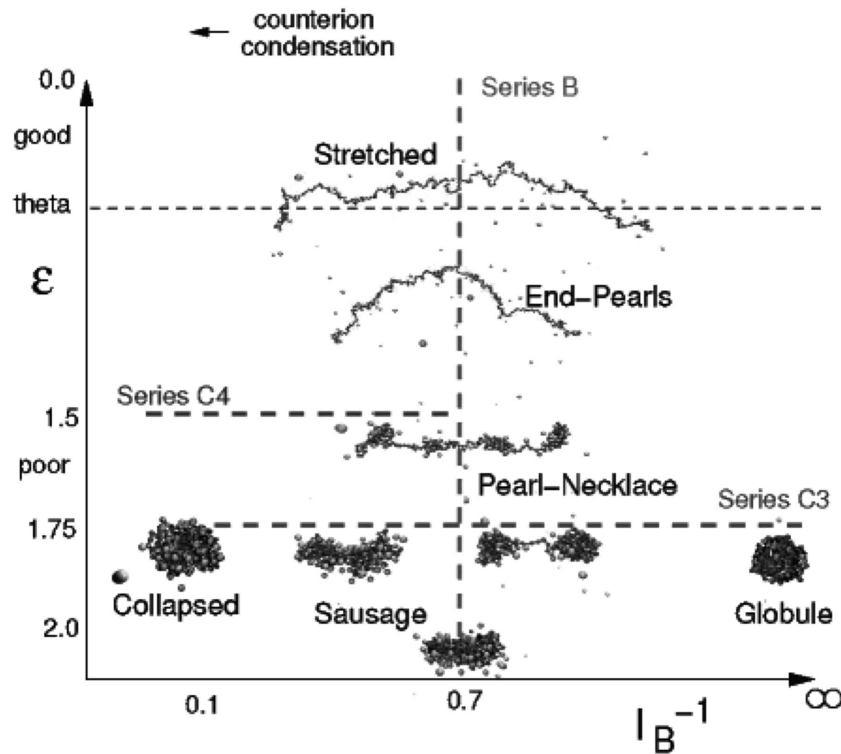


Figure 2.1 Représentations schématiques de différentes conformations de chaînes de polyélectrolytes issues de différentes séries de simulation en fonction de la qualité du solvant ϵ et de la longueur de Bjerrum l_B (taux de charge $f = 0,33$) (source : Limbach et al. ¹⁹).

Cette dernière est modifiable en ajoutant des ions à la solution ce qui va augmenter la force ionique. L'ajout d'ions va alors venir changer la conformation des chaînes en solution^{22,23} permettant aux chaînes de se chevaucher et de s'interpénétrer.²⁴ La conformation des chaînes de polyélectrolytes dépend donc de la concentration du sel mais aussi de sa valence et de sa nature,^{25,26} allant d'une conformation étendue à une conformation globulaire à plus haute concentration en sel, cette transition pouvant être seulement partiellement réversible quand on utilise des sels multivalents à forte concentration.²⁷

Jusqu'ici nous avons considéré des polyélectrolytes forts dont les groupements chargés sont entièrement dissociés en solution tel que le poly(styrène sulfonate de sodium) (NaPSS). Il faut à présent considérer les polyélectrolytes faibles, c'est-à-dire les polyélectrolytes où la dissociation entre le groupement chargé et son contre-ion dépend aussi du pH en plus de la force ionique comme la poly(allylamine hydrochloride) (PAH) ou le poly(acide acrylique) (PAA). Comme présenté Fig. 2.2, ces deux polyélectrolytes présentent des charges pour le premier à pH acide et à pH basique pour le second.

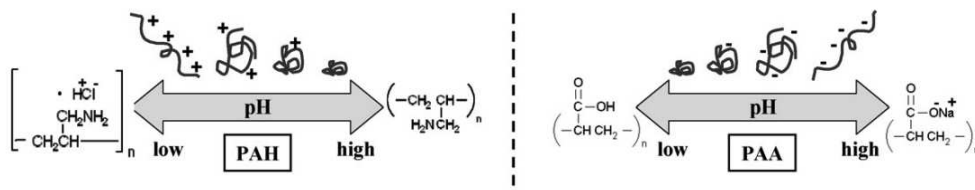


Figure 2.2 Effet du pH sur la conformation des polymères PAH et PAA. Le PAH est fortement cationique à faible pH, mais il se neutralise à mesure que le pH augmente. Le PAA est non chargé à faible pH, mais devient fortement anionique à mesure que le pH augmente (source : Grulan et al. ²⁸).

Le contrôle du pH va donc influencer le comportement des polyélectrolytes faibles en solution, faisant varier leur densité de charge et donc leur conformation ainsi que la viscosité de la solution.^{28,29} Cette variation du taux de charge doit être prise en compte car elle va être influencée par la concentration en polyélectrolytes ainsi que par la taille des chaînes.³⁰

L'importance de la longueur des chaînes de polyélectrolytes, qu'ils soient forts ou faibles, va principalement dépendre de la concentration de sel en solution^{21,31} et du type de solvant, l'influence de la taille des chaînes étant plus importante dans un mauvais solvant pour $M_w > 10^5$ g/mol.³² Des mesures par diffusion de lumière dynamique montrent que c'est à cette concentration que l'on commence à observer une augmentation du rayon de giration et une plus faible mobilité des chaînes en solution³³ à faible concentration en sel. Plusieurs études ont montré qu'à grande concentration en sel (la concentration d'ions provenant de la dissociation des groupements présents sur les chaînes de polyélectrolytes est significativement plus faible), l'influence de la taille des chaînes et l'augmentation du degré de dissociation par variation de pH sont négligeables car les interactions intra- et interchaînes sont écrantées par l'excès d'ions en solution et la diminution de la longueur de Debye.^{34–36}

2.1.2 Interface, tension de surface et mesures

La cohésion d'une phase liquide provient des forces cohésives en son sein (interaction de van der Waals, liaisons hydrogènes, ...) entre les molécules qui la composent. Si les molécules à l'intérieur de la phase liquide sont à l'équilibre thermodynamique, les interactions des molécules à l'interface avec les molécules qui composent le second milieu ont un coût énergétique qui se traduit par l'existence d'une énergie de surface $E_s = A\gamma$ proportionnelle à l'aire de l'interface, A , et à la tension de surface, γ , une force par unité de longueur qui s'exprime en N/m. Comme tout système hors équilibre va tendre à minimiser son énergie, à température et pression constante une interface va toujours essayer d'adopter la forme qui lui est la plus favorable énergétiquement pour un volume donné. C'est pour cette raison qu'en l'absence de force extérieure les bulles d'air en solution sont toujours sphériques. La tension de surface est uniforme en tout point d'une interface à partir duquel il est possible de déterminer deux rayons de courbure R_1 et R_2 selon deux axes orthogonaux et ainsi, il est possible d'exprimer la différence de pression à l'interface selon la loi de Young-Laplace

$$\Delta P = P_{in} - P_{out} = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.2)$$

avec P_{in} et P_{out} les pressions de chaque côté de l'interface.

Mesure de la tension de surface. Deux techniques sont fréquemment utilisées pour mesurer la tension de surface, d'une part la plaque de Wilhelmy : une plaque fine est placée de manière à être en contact avec l'interface qui vient exercer une force $F = P\gamma \cos(\theta)$ sur la plaque avec P son périmètre et θ son angle de contact, ce qui permet une mesure directe de la tension de surface.

La seconde technique est celle de la bulle montante/goutte pendante : une bulle de gaz est créée à l'extrémité d'une aiguille dans une phase liquide. La forme de la bulle est la résultante de l'équilibre entre les forces hydrostatiques qui la déforment et de la tension de surface qui tend à garder la bulle sphérique. Il est alors possible de calculer la tension de surface en superposant l'équation de Young-Laplace au profil de la bulle. Si cette méthode est indirecte, elle a deux avantages : elle requiert un volume de liquide relativement faible (10-25 mL) et permet de déformer l'interface, cette dernière méthode permet la caractérisation de l'interface par rhéologie dilatationnelle (voir Section 4.7).

2.1.3 Adsorption de polyélectrolytes aux interfaces liquide/air

La particularité principale de la plupart des polyélectrolytes est leur amphiphilie, c'est-à-dire que leur structure comporte une partie hydrophobe (leur squelette carboné) et une partie hydrophile (leurs groupements chargés, une fois le contre-ion dissocié dans l'eau) tels des tensioactifs chargés, à la différence que ces derniers sont de petites molécules. Cette particularité structurale permet aux chaînes de polyélectrolytes de s'adsorber aux surfaces de contact entre deux phases non-miscibles comme les interfaces liquide/air. Ce phénomène va avoir pour effet d'abaisser la tension de surface des interfaces liquide/air. Cependant, l'amphiphilie des polyélectrolytes n'est pas systématique.

Complexes tensioactifs/polyélectrolytes. Certains polysaccharides, polyacrylamides, polystyrènes complètement sulfonés ou encore des polyélectrolytes faibles ne présentent pas de propriétés tensioactives (poly(diallyldimethylammonium chlorure)) ou uniquement dans des conditions expérimentales particulières (PAA, PAH).³⁷ Leur adsorption à l'interface peut cependant se produire après l'adsorption préalable d'une couche de tensioactifs de charge opposée. La littérature sur l'étude des propriétés de ces complexes tensioactif/polyélectrolyte aux interfaces liquide/air est riche et montre par différentes techniques de mesure (goutte pendante, plaque de Wilhelmy, ellipsométrie, réflectivité aux rayons X) que la quantité de chaînes de polyélectrolytes adsorbées à l'interface augmente avec la concentration de tensioactifs,^{38,39} que les propriétés interfaciales varient en fonction de la rigidité des chaînes adsorbées,⁴⁰ et que ces propriétés peuvent être ajustées en utilisant des chaînes de polyélectrolytes hydrophobiquement modifiées par greffage chimique.⁴¹ Nous n'approfondissons pas la discussion de ces travaux car les nôtres ont été réalisés en l'absence de tensioactifs à l'interface.

Polyélectrolytes amphiphiles. Notre étude par tensiométrie de surface a été réalisée avec des chaînes de polyélectrolytes amphiphiles fortement chargés dont la cinétique d'adsorption aux interfaces liquide/air est également bien connue. Tout d'abord les travaux de Sen *et al.*^{42,43} ont montré que les techniques de synthèse et de purification des chaînes de NaPSS vont avoir une influence sur leurs propriétés aux interfaces tout comme la méthode de sulfonation.

Mesures statiques de la tension de surface. Les premières études ne permettent pas de suivre l'évolution de γ au cours du temps et ont été réalisées de manière statique à l'équilibre thermodynamique, indépendamment du temps à l'aide d'un tensiomètre à plaque de Wilhelmy. Okubo⁴⁴ a fait des mesures avec plusieurs polyélectrolytes différents dans l'eau pure (Fig. 2.3, gauche). Il a montré d'une part que la diminution de tension de surface γ est fonction de la concentration en polyélectrolytes en solution qui doit dépasser une concentration critique m^* (exemple : 0,1 % w/w pour le NaPSS) mais surtout que l'hydrophobie des chaînes et des macro-ions joue aussi un rôle important dans la décroissance de γ en fonction de la concentration en polyélectrolytes.

Les mesures effectuées par Caminati *et al.*⁴⁶ montrent qu'à concentration fixe la diminution de γ dépend linéairement de $M_w^{0.5}$. Leur détermination de l'excès de surface Γ à partir de l'équation de Gibbs,

$$\Gamma = -\frac{1}{k_B T} \frac{\partial \gamma}{\partial \ln C_0}, \quad (2.3)$$

avec k_B la constante de Boltzmann, T la température, et C_0 la concentration de polyélectrolytes en solution leur permet de conclure que l'adsorption de chaînes de poids moléculaire plus important résulte en une augmentation de l'épaisseur de la couche adsorbée. Les travaux de Yim *et al.*⁴⁵ (Fig. 2.3, droite), couplant des mesures par diffusion

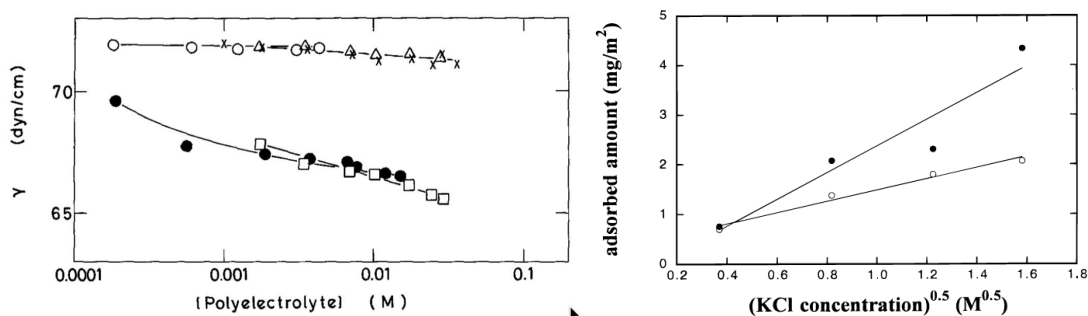


Figure 2.3 (à gauche) Evolution de la tension de surface avec la concentration pour NaPSS (○), Et_4NPSS (×), Pr_4NPSS (□), Bu_4NPSS (●) (source : Okubo⁴⁴). (à droite) Variation de l'excès de surface Γ avec la racine carrée de la concentration en KCl pour deux poids moléculaires de NaPSS $M_w = 56\,000$ (○) et $M_w = 1\,150\,000$ (●) (source : Yim *et al.*⁴⁵).

de rayons X et réflectivité de neutrons, montrent que, à concentration fixe en polyélectrolytes, augmenter la concentration en sel permet d'accroître l'excès de surface Γ tel que $\Gamma \propto [\text{KCl}]^{0.5}$ avec un coefficient de proportionnalité qui croît avec la longueur des chaînes, en précisant que l'épaississement de l'épaisseur de la couche se produit uniquement dans la région distale de l'interface. Ils montrent aussi que Γ augmente avec la concentration en polyélectrolytes, ce qu'ils justifient par l'augmentation de boucles de chaînes en solution, concluant que la tension de surface n'est pas influencée par la concentration en sel mais uniquement par la concentration en polyélectrolytes.⁴⁷ Natesh *et al.*⁴⁸ ont montré que, dans l'eau pure, la mesure de γ est dépendante de la température de mesure et réversible à concentration fixe en polyelectrolytes.

Isotherme de compression. La formation de monocouches de polyelectrolytes à l'interface dans une cuve de Langmuir permet d'étudier l'évolution de l'isotherme de compression de la pression de surface $\Pi = \gamma_0 - \gamma$ en comprimant l'interface selon l'axe tangent à l'interface. Cette méthode couplée à de la réflectivité de neutrons,⁴⁹ ou à de l'AFM (sur substrat solide, après séchage),⁵⁰ montre que les chaînes peuvent adopter différentes conformations à l'interface comprimée en fonction de leur taux de charge. Dans le cas des chaînes de NaPSS, ces études montrent que, pour un taux de charge supérieur à 35 %, la mesure de Π est réversible entre compression et dilatation, résultant en un étirement des chaînes dans la zone distale (zone de l'interface en regard du solvant) alors que les sections de chaînes adsorbées en région proximale ne semblent pas modifier leur conformation, ce qui est en accord avec les travaux de Yim *et al.*^{45,47}

Mesures dynamiques de la tension de surface. Le développement des méthodes d'acquisition de données ont permis de mettre en place des mesures de tension de surface dynamique, en fonction du temps. Les travaux théoriques de Cohen-Stuart *et al.*⁵¹ montrent que, à faible force ionique, la cinétique d'adsorption des chaînes de polyélectrolytes à l'interface dépend de la concentration en sel. Aux plus grandes concentrations de sel, le potentiel barrière à franchir pour adsorber une chaîne est plus faible. Ils expliquent qu'au fur et à mesure que l'interface se peuple de chaînes de polyélectrolytes, cette barrière augmente, ce qui entrave l'adsorption de chaînes supplémentaires tout en montrant que les forces répulsives qui freinent l'adsorption sont localisées, au plus proche de l'interface.

Les travaux de Théodoly *et al.*⁵² avec des plaques de Wilhelmy montrent que la cinétique d'adsorption est aussi influencée par le taux de charge des chaînes (Fig. 2.4), tout en ajoutant que l'augmentation de la concentration de polyélectrolytes en solution joue également un rôle dans la diminution de γ . Leur étude a démontré que pour des chaînes de NaPSS, la diminution de γ après 24H est plus importante pour des chaînes sulfonées à 55 % que pour des chaînes très peu ou totalement sulfonées (Fig. 2.5.a).

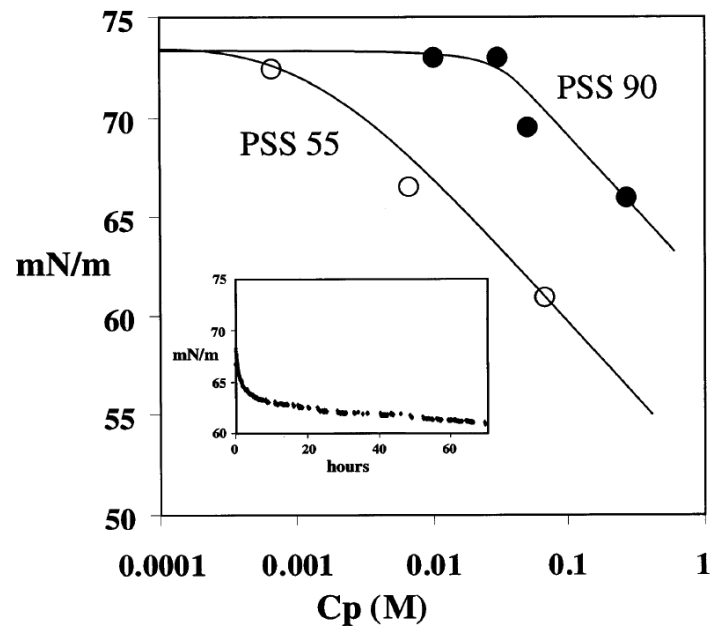


Figure 2.4 Tension de surface après 24 heures de solutions de NaPSS en fonction de la concentration de polyélectrolytes en solution. Encadré : évolution temporelle de la tension superficielle pour une solution 0,1 M de NaPSS avec un taux de charge de 55 % (source : Théodoly et al.⁵²).

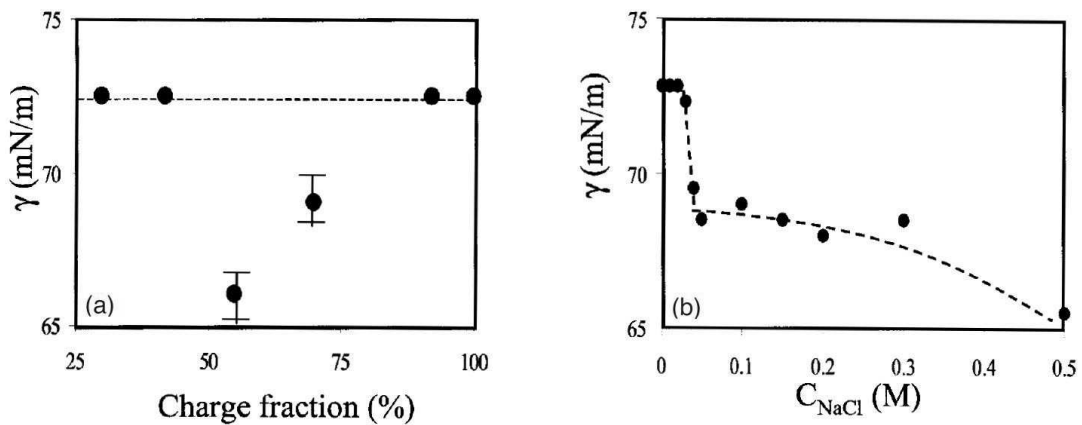


Figure 2.5 (a) Tension de surface des solutions de NaPSS 0,01 M après 24 heures en fonction du taux de charge. (b) Tension de surface d'une solution 0,01 M de NaPSS (taux de charge 42 % après 24 heures en fonction de la quantité de NaCl ajoutée dans la solution (source : Théodoly et al.⁵²).

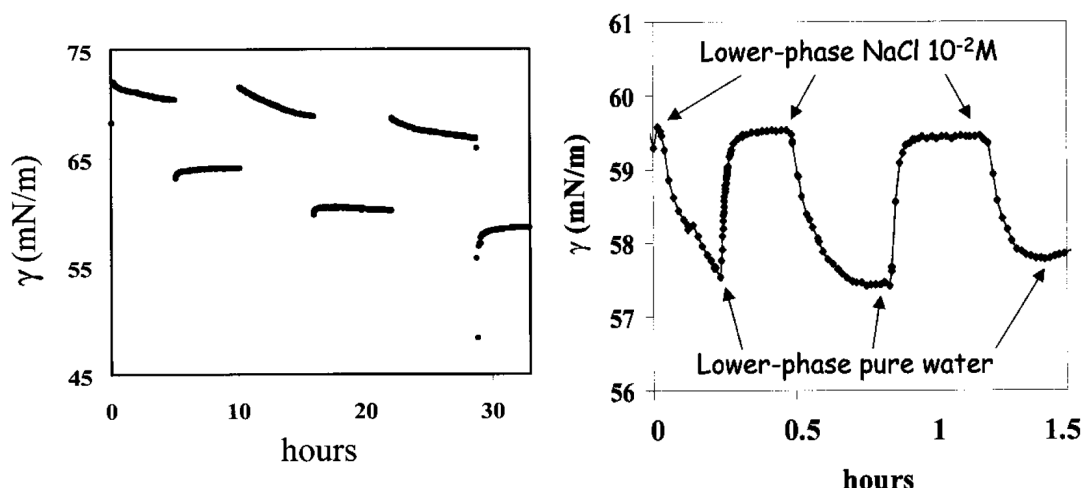


Figure 2.6 (à gauche) Effet des cycles de compression et de décompression sur la surface d'une solution de NaPSS (taux de charge 55 %) à 0,01 M. sur la mesure de tension de surface dynamique. (à droite) Effet de l'échange de la solution de polymère par de l'eau pure et par une solution saline sur la tension superficielle d'une couche de NaPSS (taux de charge 55 %) adsorbée à l'interface (source : Théodoly *et al.*⁵²).

Ils montrent également que, pour des concentrations $[\text{NaCl}] < 0,05 \text{ M}$, aucune activité de surface n'est mesurée (Fig. 2.5.b), confirmant encore l'importance de travailler en présence de sel. Approfondissant leur étude en cuve de Langmuir pour étudier l'isotherme de compression, dans leurs conditions expérimentales il ne leur a pas été possible d'observer par ellipsométrie ou par réflectivité de neutrons comment la conformation des chaînes change au fur et à mesure de la compression. Mais ils ont pu identifier que les propriétés de surface sont dépendantes de l'historique des compressions successives subies par l'interface (Fig. 2.6, gauche). Enfin ils montrent par des rinçages successifs que la concentration de NaCl dans la phase liquide influence la mesure de la tension de surface dynamique (Fig. 2.6, droite), expliquant qu'une désorption des chaînes peut être observée, particulièrement pour des NaPSS au taux de charge supérieur à 90%.

En l'absence de déformation cette variation de γ en fonction de la force ionique du solvant est partiellement réversible (Fig. 2.6, droite). La dépendance de la cinétique d'adsorption de chaînes de NaPSS à la concentration en polyélectrolytes à concentration fixe en sel, et inversement, a également été mesurée par Noskov *et al.*⁵³ Ils montrent aussi que la variation de tension de surface et donc que l'adsorption des chaînes à l'interface est un phénomène à la cinétique relativement lente puisque l'équilibre n'est pas atteint après plusieurs heures de mesure.

Rhéologie de monocouches de polyélectrolytes. Si beaucoup de travaux ont été publiés sur les mesures d'élasticité dilatationnelle de surface de complexes polyélectrolytes/tensioactifs, le nombre d'études portant sur des mesures équivalentes en l'absence de tensioactifs est plus limité. Les travaux de Noskov *et al.*⁵⁴ fournissent une étude très complète du comportement de chaînes de polyélectrolytes aux interfaces liquide/air basée sur la mesure de l'élasticité dilatationnelle de surface

$$\varepsilon = \varepsilon_r + \varepsilon_i = \delta \gamma / \delta \ln S \quad (2.4)$$

avec ε_r et ε_i les parties réelles et imaginaires de l'élasticité de surface et S la surface, par différentes techniques (méthode des ondes capillaires, cuve de Langmuir, bulle montante) aux fréquences adaptées à chaque méthode. Les résultats les plus intéressants pour notre étude sont ceux obtenus à partir de mesures sur des interfaces peuplées de

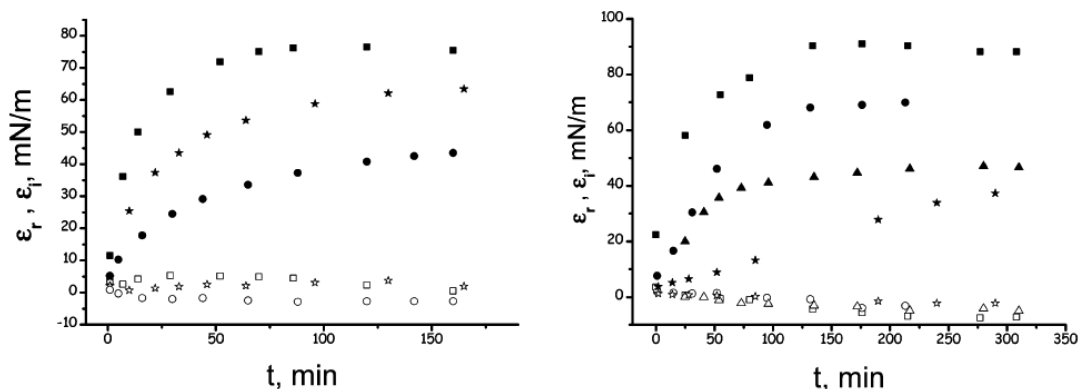


Figure 2.7 Dépendances cinétiques des parties réelle (symboles pleins) et imaginaire (symbole vide) de l'élasticité de surface de solutions de NaPSS à la fréquence de 0,12 Hz pour des concentrations massiques de 0,1 % (cercles), 0,5 % (astérisques) et 0,8 % en poids (carrés) dans l'eau pure (à gauche) et avec 1M de NaCl en solution (à droite). (source : Noskov et al.⁵⁵).

polyélectrolytes forts : un polyanion, NaPSS, ou un polycation, le poly(chlorure diméthyl diallyl ammonium) (PDMDAAC)). Par la suite, nous discuterons ces résultats plus en détail.

NaPSS.⁵⁵ Les auteurs montrent que l'élasticité de surface évolue avec le temps, montrant que les valeurs de ε sont dépendantes de la fréquence de mesure. À 200 Hz la croissance de ε_r avec le temps est linéaire, indépendamment de la concentration en polyélectrolytes, alors qu'à 0,12 Hz, ils observent que la variation de ε_r (et de ε_i , à plus petite échelle) est dépendante de la concentration en polyelectrolytes (Fig. 2.7, gauche).

En reproduisant leurs mesures avec du sel en solution (Fig. 2.7, droite) ils ont observé que les valeurs finales de ε_r sont plus élevées mais que le temps nécessaire pour atteindre cette valeur est plus grand, confirmant l'impact de la concentration en sel sur la cinétique de l'élasticité de surface dynamique et sur sa valeur d'équilibre. Ils notent cependant que l'augmentation du temps requis pour atteindre de plus grandes valeurs de ε_r est en désaccord avec les prédictions de Cohen-Stuart *et al.*⁵¹ argumentant qu'il s'agit là d'un argument en faveur de l'hypothèse que la couche de polyélectrolytes adsorbée présente des microhétérogénéités dans sa structure. A travers ces mesures, ils ont identifié deux types supplémentaires de comportement pour la cinétique de l'élasticité de surface, soit avec un maximum local suivi d'une décroissance, soit une croissance retardée dans le temps, à faible concentration de polyélectrolytes. Leur hypothèse est l'existence de plusieurs états métastables des couches de NaPSS à l'interface comme l'avaient également mentionné Theodoly *et al.*⁵²

PDMDAAC.⁵⁶ Les auteurs montrent tout d'abord que l'évolution de la tension de surface dynamique et de l'élasticité de surface dépend ici aussi de la concentration en sel.⁵⁶ Le régime de décroissance de $\gamma(t)$ est sensible à la concentration en polyélectrolytes en l'absence de sel (Fig. 2.8, gauche) et en présence de sel (Fig. 2.8, droite), et la cinétique d'adsorption est également accélérée par l'augmentation de [NaPSS] .

L'évolution de ε est aussi dépendante de la concentration en polyélectrolytes en l'absence de sel, à faible concentration un pic est observé à 5000 s alors qu'à plus grande concentration ε diminue puis se stabilise après 8000 s. En présence de sel, ils observent que la décroissance de $\gamma(t)$ est toujours linéaire après 4000 s. La cinétique de cette décroissance est également dépendante de la concentration en polyélectrolytes : l'augmentation de la concentration en polyélectrolytes abaisse la valeur minimale de γ mesurée. Les variations de cinétique observées ici sont comparables à celles observées aux mêmes concentrations avec des chaînes de NaPSS en présence de sel.

Ils mesurent également une faible variation de ε_i mais, comme observé Fig. 2.9, l'évo-

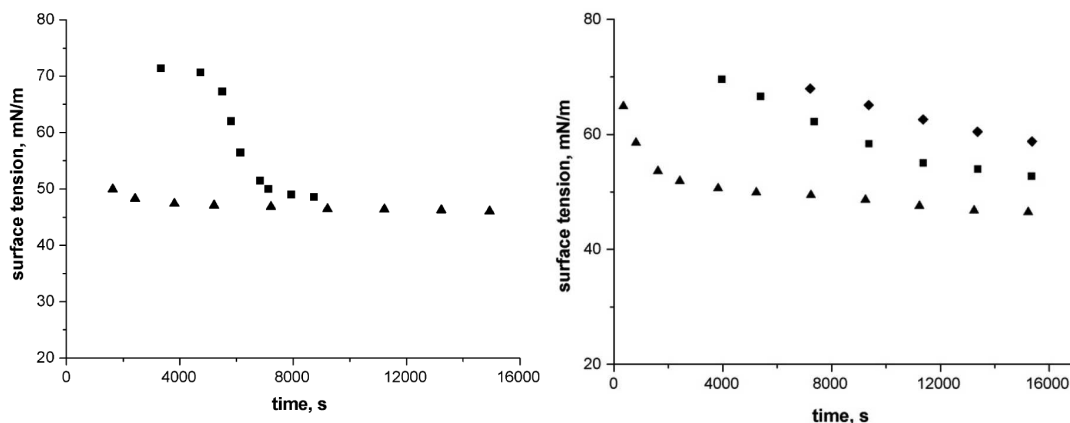


Figure 2.8 (à gauche) Dépendances cinétiques de la tension de surface dynamique des solutions de PDMDAAC à des concentrations massiques de polyélectrolytes de 5 % (carrés) et 8 % (triangles) sans sel. (à droite) Dépendances cinétiques de la tension de surface dynamique des solutions de PDMDAAC dans 1M de NaCl à des concentrations massiques de polyélectrolytes de 0,5 % (diamants), 1 % (carrés) et 2,5 % (triangles). Les symboles pleins correspondent à la partie réelle de l'élasticité et les symboles ouverts à la partie imaginaire (source : Noskov et al.⁵⁶).

lution de ε_r avec le temps est non seulement dépendante de la concentration en polyélectrolytes (à grande concentration de sel) mais aussi l'élasticité de surface diminue au cours du temps après avoir atteint une valeur maximum à 2000 s, ce qui est cette fois-ci en accord avec la théorie.⁵¹ Les auteurs expliquent que dans ce cas de figure la présence de boucles de chaînes en solution est exclue. Dans le cas du PDMDAAC, de copolymères à blocs ou de polyélectrolytes naturels⁵⁴ les propriétés interfaciales et leur cinétique varient avec les concentrations des différentes espèces en solution, soulignant l'originalité des propriétés interfaciales du NaPSS en regard des autres polymères qu'ils ont étudiés.

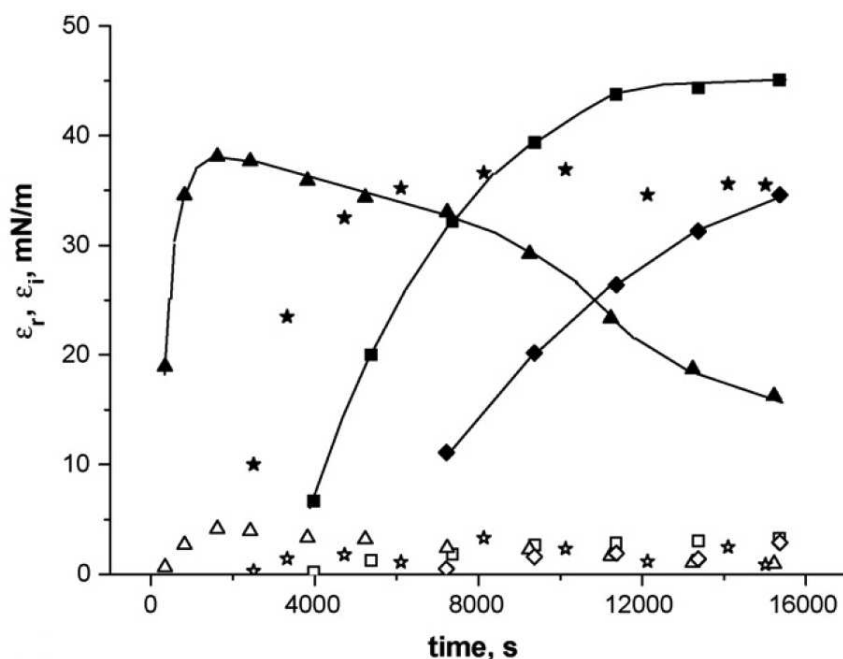


Figure 2.9 Dépendances cinétiques de l'élasticité de surface dynamique des solutions de PDMDAAC dans 1M de NaCl à des concentrations massiques de polyélectrolytes de 0,5 % (diamants), 1 % (carrés) et 2,5 % (triangles), la concentration des données représentées par des étoiles est inconnue. Les symboles pleins correspondent à la partie réelle de l'élasticité et les symboles ouverts à la partie imaginaire. Les lignes sont des guides pour l'œil (source : Noskov et al.⁵⁶).

Régime de déformation. Noskov et al.⁵⁷ discutent aussi pour différents systèmes l'importance de prendre en compte l'amplitude de déformation lors de mesures de l'élasticité

de surface. Ils montrent qu'à fort taux de déformation des contraintes non-linéaires apparaissent et qu'il faut alors introduire de nouveaux outils pour traiter le signal et isoler les composantes élastiques linéaires.

2.2 Complexes de polyélectrolytes

2.2.1 Influence des paramètres physicochimiques

Le mélange de polyélectrolytes de charges opposées en solution résulte en la formation de complexes de polyelectrolytes (PEC, de l'anglais "Polyelectrolytes Complexes") par appariement de charges opposées entre chaînes, ce qui tend à augmenter l'entropie du système par la libération de contre-ions en solution. Ce phénomène est le sujet d'une littérature vaste depuis plus d'un demi-siècle,⁵⁸ portant sur l'influence des paramètres environnementaux sur la formation et les propriétés structurales et mécaniques de ces complexes, dépendantes de l'arrangement des chaînes, du ratio entre les deux types de compensation de charges, intrinsèque (entre chaînes de polyélectrolytes) et extrinsèque (compensation par des contre-ions entre les chaînes constituant les PEC), et des interactions entre les chaînes (liaisons hydrogènes, hydrophobes, etc...) (Fig 2.10). Nous ne développons que sommairement le sujet des PEC, autour d'articles clés qui introduisent les notions fondamentales et importantes pour notre projet.

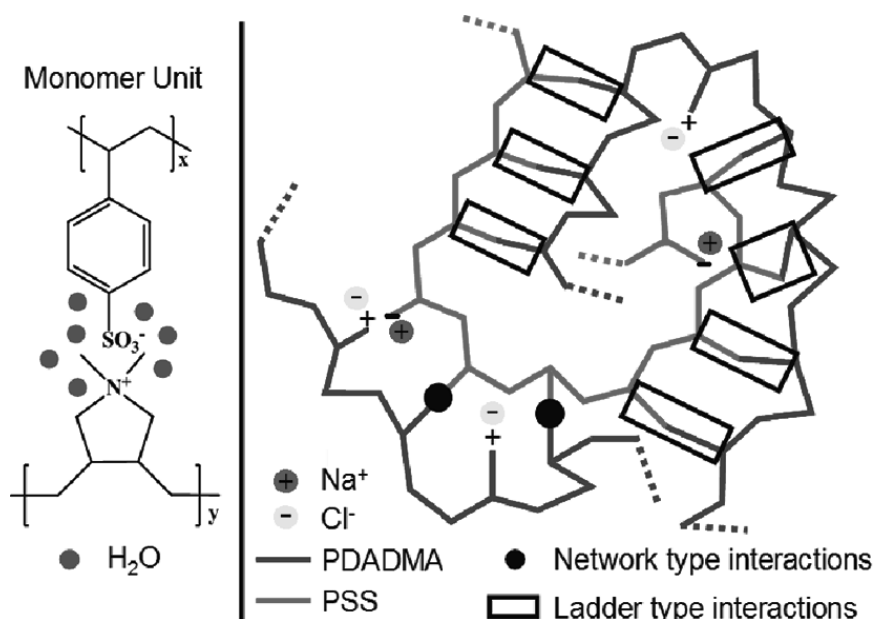


Figure 2.10 (à gauche) Représentation chimique d'une unité monomère PSS/PDADMA. (à droite) Illustration des différentes interactions dans un complexe polyélectrolyte (source : Markarian *et al.*⁵⁹).

La structure de PEC a été étudiée par diffusion de neutrons et de rayons X dans des travaux comme ceux de Kim *et al.*⁶⁰ qui ont fonctionnalisé différents homopolymères. Ils montrent que le coefficient de diffusion, qui représente la mobilité des chaînes et donc la conformation des complexes ne dépend pas forcément de la concentration en sel du milieu en fonction du couple polyanion-polycation qui est choisi. Le coefficient de diffusion de complexes guanidine/sulfonate est indépendant de la concentration en sel et est très faiblement influencé par le chauffage de la solution, contrairement aux complexes ammonium/sulfonate pour lesquels l'augmentation de la concentration de sel accroît le coefficient de diffusion à température fixe et inversement.

Markarian *et al.*⁵⁹ ont montré, en travaillant avec des chaînes de NaPSS deutérées, que la présence d'unités de PDADMA modifiait la conformation des chaînes de PSS. Le rayon de giration des PEC D-PSS/PDADMA est relié à la longueur des chaînes de PSS mais reste relativement peu dépendant de la concentration en sel (Fig. 2.11) : les

interactions entre les chaînes de PSS et PDADMA influencent la rigidité des PEC et leur expansion à faible concentration de sel.

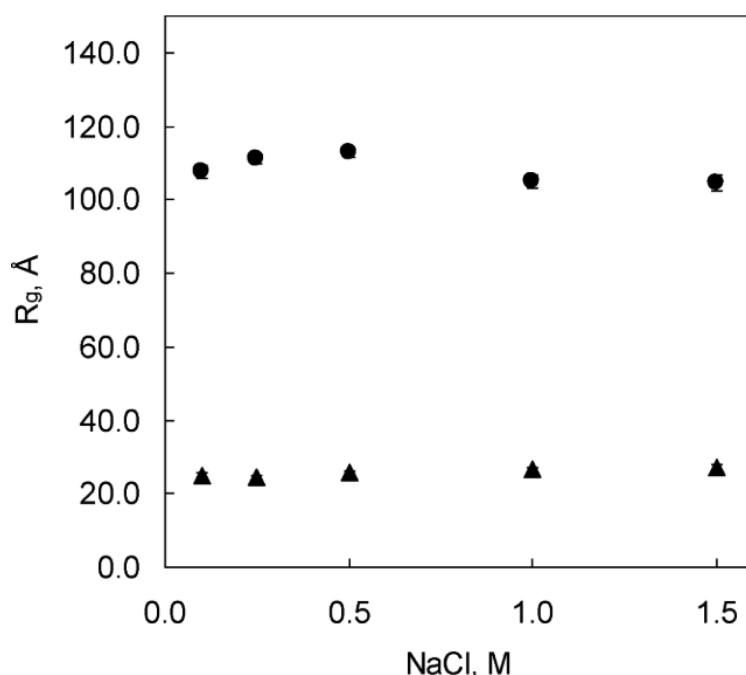


Figure 2.11 Rayons de giration issus des ajustements de la fonction de Debye pour les polymères gaussiens de chaînes simples de D-PSS/PDADMA de PEC immergés dans différentes solutions de NaCl : D-PSS 104K (cercles), D-PSS 14K (triangles) (source : Markarian et al.⁵⁹).

L'étude du facteur de forme révèle qu'à des concentrations de sel élevées, ces interactions entraînent un gonflement des chaînes en raison de l'hydratation des PEC par la présence d'ions dopants. Il s'agit de contre-ions présents dans la structure des PEC, qui provoquent un découplage des paires PSS/PDADMA dans les PEC.⁵⁹ Ce phénomène de dissociation par ajout de sel et donc de compensations extrinsèques va influencer sur les temps de relaxation des chaînes qui, dans le cas des PEC, sont dépendants d'un coefficient de friction des chaînes et de la concentration en sel.⁶¹ Les auteurs mentionnent lors de mesures par rhéologie de cisaillement qu'au-delà d'une fréquence de 0,01 Hz, la taille des chaînes commence à impacter les propriétés mesurées.

Les différents phénomènes de relaxation dans les PEC se produisent sur différentes échelles de temps, l'équilibre entre les compensations intrinsèques/extrinsèques localement étant de l'ordre de 10^{-2} s. Le réarrangement des segments de chaînes par des phénomènes de reptation ou de relaxation selon le modèle de Rouse sont des phénomènes plus longs, allant jusqu'à 10^4 s et dépendent de la concentration en sel.⁶² L'influence des paramètres physicochimiques a été mesurée par des techniques rhéologiques après séchage, ce qui a permis de réaliser deux types de courbes maîtresses pour des PEC.⁶³ Pour les courbes d'équivalence temps-température, le coefficient de décalage dépend de la loi d'Arrhénius ou de la loi de Williams-Landel-Ferry ; pour des courbes d'équivalence temps-concentration en sel, le coefficient de décalage dépend de la concentration en sel. Les auteurs montrent enfin que travailler avec des chaînes plus longues augmente les temps de relaxation, que les coefficients de décalage décroissent avec la concentration en sel. Cette décroissance est influencée par la longueur des chaînes.

Ces différentes études montrent que la formation de PEC est très dépendante des paramètres expérimentaux que nous fixerons. La conformation des chaînes de PEC va dépendre du couple de polyélectrolytes que nous choisirons pour notre étude ainsi que de la taille de chaînes de chaque polyélectrolyte. Il sera important de prendre en compte que la concentration en sel et la température vont jouer un rôle déterminant dans l'association des chaînes de charges opposées et la cinétique de leur réarrangement.

2.2.2 Interactions polyélectrolytes forts/faibles

Les polyelectrolytes peuvent être classés comme forts ou faibles en fonction de la tendance qu'ils ont à se dissocier en solution facilement (forts) ou non (faibles). Les groupements sulfonate du PSS sont des exemples de groupes qui se dissocient facilement en solution. Pour les polyélectrolytes faibles, comme le PAH, le taux de dissociation dépend de la valeur du pH.

Contrôle du taux de dissociation des polyélectrolytes faibles. Faire varier le pH des solutions induit une modification du taux de dissociation des chaînes de polyélectrolytes faibles. Des travaux par mesure de l'excès de surface montrent qu'il est possible de faire varier la complexation de ce type de chaînes sur des particules de charge opposée (Fig. 2.12).^{64,65} Cette notion doit être prise en compte car elle peut influencer sur l'arrangement de polyélectrolytes faibles avec différents polyélectrolytes forts lors de la formation de PEC.⁶⁶

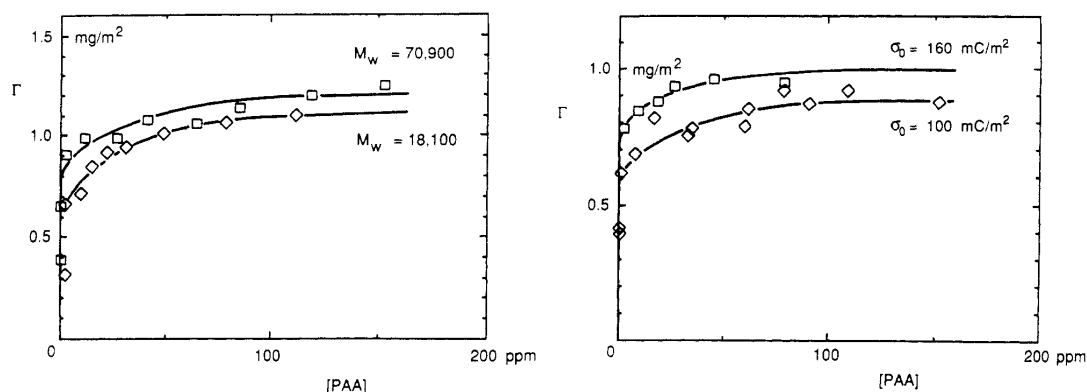


Figure 2.12 (à gauche) Effet du poids moléculaire sur les isothermes d'adsorption du PAA sur le latex (densité de charge surfacique $\sigma_0 = 160 \text{ mC/m}^2$) dans KNO (0,1 M), à pH = 4,0. (à droite) Effet de la densité de charge de surface sur les isothermes d'adsorption du PAA = 18 100 sur le latex dans KNO (0,001 M), à pH = 4,0 (source : Blaakmeer et al.⁶⁴).

Comportement des PECs en solution. En fonction du pH et de la force ionique, des diagrammes de phase peuvent être établis pour prédire le comportement des complexes en solution : s'ils restent sous forme soluble, s'ils forment des coacervats (gouttelettes liquides de polyelectrolytes en suspension) ou s'ils précipitent. Si nous considérons que les groupements portés par des polyélectrolytes forts sont totalement dissociés en solution, l'arrangement des chaînes dans un PEC dépend du degré de dissociation des groupements chargés d'une chaîne de polyélectrolyte faible. Si les chaînes de polyélectrolytes faibles sont dans une solution où la concentration en groupements dissociés est faible par rapport à la concentration de groupes non-dissociés, alors les parties non-dissociées constituent des boucles délimitées par les groupements dissociés qui forment des liaisons électrostatiques avec les chaînes de charge opposée (Fig. 2.13). A mesure que le taux de dissociation augmente, ces boucles sont raccourcies et l'association entre les deux polyélectrolytes devient plus étroite, avec un ratio de compensation de charges intrinsèque qui avoisine 1:1, c'est-à-dire que chaque groupement d'une chaîne de polyélectrolyte faible forme une liaison électrostatique avec un groupement du polyélectrolyte fort de charge opposée.⁶⁷ En pratique, l'encombrement stérique, la flexibilité des chaînes et le caractère aléatoire de l'association empêchent une compensation intrinsèque totale et il reste toujours une fraction de contre-ions dans le complexe pour assurer la neutralité électrique du complexe.

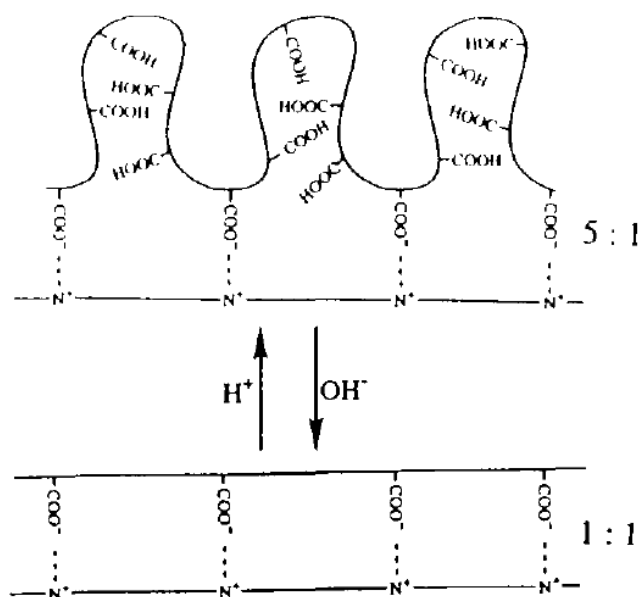


Figure 2.13 Changement structural du PEC en fonction du degré de dissociation des chaînes de polyélectrolyte faible (source : Tsuchida⁶⁷).

Le pH influence le taux de dissociation des polyélectrolytes faibles et la concentration saline influence l'écrantage des charges que portent les chaînes de polyélectrolytes. A faible concentration saline les PEC sont solubles. Il existe pour chaque couple de polyélectrolyte fort/faible une concentration critique en sel (dépendante du pH) au-delà de laquelle les PEC perdent en solubilité et leur teneur en eau devient faible.⁶⁸ En fonction du pH, les groupement chargés portés par les chaînes de polyélectrolyte faible seront plus ou moins dissociés ce qui va définir si les PEC vont former un précipité (faible taux de dissociation) ou un coacervat (fort taux de dissociation).⁶⁷ Ainsi il semble que définir finement le pH (taux de dissociation) et la concentration en sel (compensation extrinsèque des charges) lors des expériences est nécessaire pour contrôler la façon dont les chaînes vont s'arranger en PEC en solution.

2.3 Multicouches de polyélectrolytes

L'utilisation de polyélectrolytes pour former des films fins aux propriétés contrôlées sur des interfaces solides chargées a été popularisée par les travaux de Decher *et al.*^{1,69} dans les années 1990. Ce dernier a popularisé le dépôt couche par couche de polyélectrolytes de charge opposée, la technique dite Layer-by-Layer (LbL) (Fig. 2.14), en utilisant le système PSS/PAH comme système modèle. Le principe est de déposer par trempage de manière alternée des chaînes de polyélectrolytes sur un substrat chargé. Les chaînes de polyélectrolytes s'adsorbent sur le substrat par liaisons électrostatiques. Entre chaque phase de dépôt, le film et son substrat sont rincés dans l'eau saline pour emporter l'excédent de chaînes qui ne sont pas adsorbées puis le film est immergé dans une solution contenant le polyélectrolyte de charge opposée qui vient à son tour former des liaisons avec la couche précédente, le dépôt d'une couche induisant une surcompensation de charge en surface. En répétant ce procédé il est possible d'obtenir un film composé d'un nombre précis de couches successives de polyélectrolytes de charges opposées. L'épaisseur du film augmente avec le nombre de couches selon un régime de croissance linéaire ou exponentiel qui dépend des espèces utilisées pour former le film.¹ Sa structure va dépendre des paramètres physicochimiques utilisés (pH et concentration saline principalement) ; ces paramètres influencent le taux de charge dans le cas des polyélectrolytes faibles. Les contre-ions peuvent diffuser dans le film ce qui va affecter sa structure : toutes les charges portées par les chaînes de polyélectrolytes sont compen-

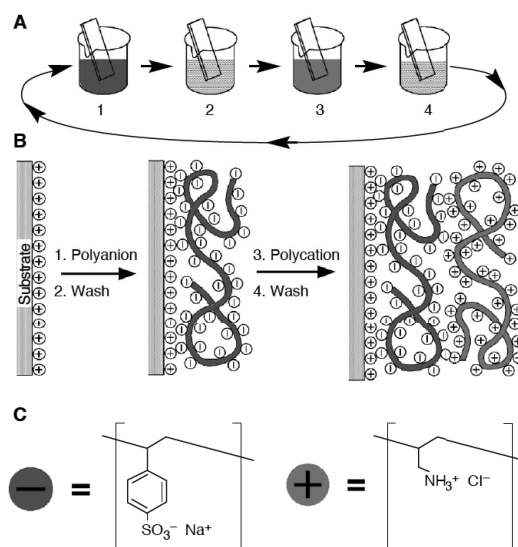


Figure 2.14 (A) Schéma de la construction d'un film multicouches par trempage. Les étapes 1 et 3 représentent l'adsorption d'un polyanion et d'un polycation, respectivement, et les étapes 2 et 4 sont des étapes de lavage. Les quatre étapes sont la séquence de construction de base pour l'architecture de film la plus simple, (A/B) $_n$. (B) Schéma moléculaire simplifié des deux premières étapes de l'adsorption, décrivant le dépôt d'un film à partir d'un substrat chargé positivement. Les contre-ions sont omis pour plus de clarté. La conformation et l'interpénétration des couches de polyélectrolytes sont idéalisées pour représenter l'inversion de la charge de surface à chaque étape de l'adsorption. (C) Structures chimiques de deux polyélectrolytes typiques, la poly(styrène sulfonate) et la poly(allylamine hydrochloride) (source : Decher¹).

sées soit entre chaînes, on parle de compensation intrinsèque des charges, ou alors par les contre-ions présents entre les chaînes, on parle alors de compensation extrinsèque des charges. Entre deux couches la conformation des chaînes varie avec le ratio entre compensation intrinsèque/extrinsèque. Enfin, l'hydratation des films qui peut également être influencée par la concentration, vient aussi jouer pour modifier la conformation des chaînes et avec elle, la structure des films qui peut être finement contrôlée par les paramètres physicochimiques susmentionnés.

2.3.1 Multicouches de polyélectrolytes sur substrat solide

Substrat plan. Decher *et al.* a montré par diffusion de rayons X et de neutrons que les films LbL sont structurés et que l'arrangement des chaînes est dépendant de la méthode de dépôt.¹ La densité de charge est constante dans le film et ce, malgré le fait que le taux de charge des polyélectrolytes faibles dépende du pH. Il explique que si la stœchiométrie 1:1 n'est pas forcément respectée, les charges se compensent de manière intrinsèque car les chaînes se chevauchent. L'arrangement des chaînes dans la structure du film LbL est peu dépendante du temps⁷⁰ mais dépend surtout des paramètres physicochimiques. Les travaux de Choi *et al.*⁷¹, qui couplent les expériences de diffusion à des mesures par FT-IR sur l'influence du pH dans la structure des films, montrent qu'en utilisant des polyélectrolytes faibles comme le PAH, la variation de pH permet de modifier l'épaisseur finale du film. Les expériences réalisées avec du NaPSS et du PAH, un polyélectrolyte faible, montrent que c'est à pH 4, quand le taux de charge du PAH est supérieur à 90 % que l'épaisseur du film est minimale. Le contrôle du pH est d'autant plus important qu'en fonction du couple de polyélectrolytes utilisé, le taux de charge optimum varie avec le pH et avec lui, l'épaisseur du film formé : certains films LbL seront à l'inverse du couple PSS/PAH, plus fins en milieu basique (exemple : des films PDADMAC/PAA.⁷² La relation entre taux de charge et épaisseur n'est pas monotone, il existe pour chaque couple de polyélectrolytes un taux de charge optimum pour lequel l'épaisseur est maximale, taux au-delà duquel l'épaisseur finale sera moins grande pour un nombre de couches donné.^{73,74}

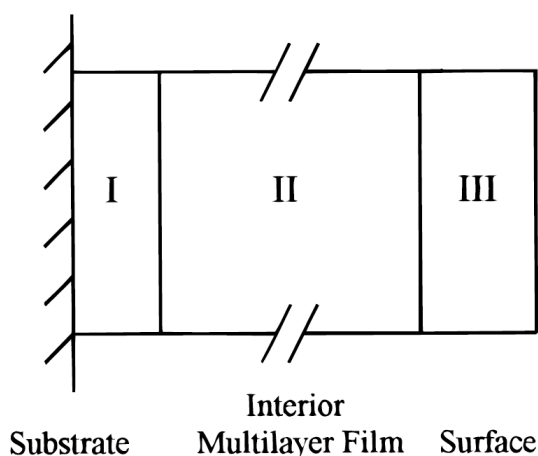


Figure 2.15 Représentation schématique d'un film multicouche. Les films multicouches peuvent être subdivisés en trois régions : I, la région proche du substrat, II, film multicouche "en vrac", III, la région proche du substrat (source : Ladam et al.³).

Dans les différentes études citées plus haut dans cette section, l'impact du sel est également mentionné. Schlenoff *et al.*⁴ ont étudié les effets de la concentration saline en solution sur la structure des films LbL de polyélectrolytes forts/faibles. Leurs travaux montrent que, passée l'adsorption des premières couches, l'épaississement du film avec le nombre de couches est linéaire et dépend de la concentration en sel. Ils montrent l'existence de deux plateaux au-delà desquels l'augmentation de la concentration en polyélectrolytes et du temps de dépôt n'influent plus sur l'épaisseur des films ; l'excès de charge dans les couches les plus externes du film (en regard du solvant) et l'encombrement stérique des chaînes empêchent l'adsorption de chaînes supplémentaires.

La structure de ces films est décrite selon trois zones (Fig. 2.15) : une première, épaisse de quelques couches, et dont la structure dépend du substrat, une deuxième zone plus dense et une troisième zone moins dense, qui est en contact direct avec le solvant. La compensation de charges intrinsèque est plus importante dans la deuxième zone, qui est la plus dense de toute la structure, la concentration en contre-ions est plus importante dans la troisième zone.^{4,7,72}

La mesure du potentiel zêta est réversible en fonction de la composition de la couche la plus externe mais des mesures supplémentaires de l'indice de réfraction par réflectométrie à balayage d'angle en milieu liquide montrent que la structure des films peut être modifiée périodiquement en alternant les phases liquides, car dépendante de la composition de ces dernières.³ Les films ont une certaine porosité qu'il est possible de quantifier par mesure d'adsorbance dans l'UV de colorants qui peuvent diffuser dans les films,² ou par réflectivité de neutrons. La porosité peut être modifiée en faisant varier la concentration saline.⁷ L'augmentation de la concentration en sel ou du pH (dans le cas des polybases faibles, comme le PAH) va augmenter la compensation de charge extrinsèque ainsi que la teneur en eau dans les films, ce qui va avoir pour effet de faire gonfler les films. La variation de pH va également modifier le taux de charge des polyélectrolytes faibles) donc va aussi permettre de contrôler la porosité.

Des expériences par microscopie à force atomique en milieu liquide confirment que, pour le couple PSS/PAH, la cinétique d'adsorption est rapide, résultant en des films à l'aspect granuleux dont la rugosité dépend de la teneur en eau. Diverses expériences, après séchage ou sur des films immergés en solution, montrent que l'épaisseur et la topographie sont très dépendantes de la teneur en eau.⁷⁵ La rugosité mesurée dépend fortement de la couche terminale et est plus importante pour une couche de PSS que pour une couche de polyélectrolyte faible.⁷⁶ Il est possible de réduire cette rugosité en faisant subir un recuit aux films (de l'anglais, annealing). Ce procédé peut être effectué par différentes techniques : chauffage⁷⁷ ou immersion dans une solution de concentration saline plus élevée.^{7,76} La diffusion de contre-ions et de molécules d'eau dans le film a un

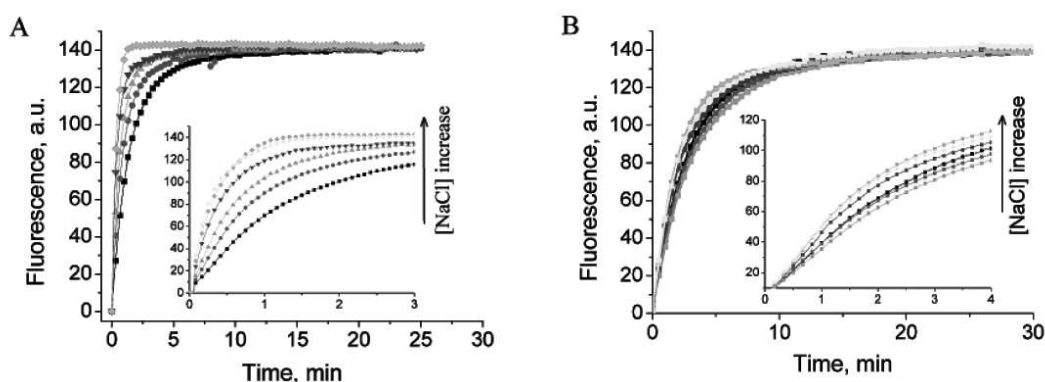


Figure 2.16 Courbes de relargage de fluorescéine à pH 8,0 (A) et pH 7,0 (B) à 10, 25, 50, 100, 250 et 500 mM NaCl (à partir du bas). Les encarts montrent plus en détail la phase de démarrage du relargage (source : Antipov et al.⁶).

effet plastifiant qui va accroître la mobilité des chaînes et leur permettre d'adopter une conformation plus étirée (confirmée par l'augmentation du rayon de giration de chaînes de PSS dans les travaux de Schlenoff). La rugosité peut aussi être diminuée en ajoutant des étapes de rinçage d'abord dans des solutions à plus grande concentration en sel, puis l'eau pure, ce qui permet d'obtenir des films où les compensations de charges intrinsèques sont plus importantes, ce qui résulte en des films beaucoup plus lisses.⁷⁸ Ces traitements influent sur la rugosité des films et leurs propriétés optiques mais à taux d'humidité constant, l'épaisseur des films n'est que très peu impactée.

Il est donc judicieux de fixer la concentration en sel dans nos expériences pour ne pas avoir à considérer les effets induits par la variation de [NaCl]. De plus il est important de considérer que même après construction du film, il peut y avoir des effets à long terme dûs au sel. L'intervalle de temps entre la construction d'une couche et les expériences visant à en mesurer les propriétés viscoélastiques ne doit pas être trop important sous peine de devoir considérer des effets de vieillissement.

Nanoparticules. Une attention particulière a été portée sur le système PSS/PAH et la possibilité de former des capsules par dépôt LbL sur des nanoparticules dans des solutions colloïdales. Les films sont perméables aux petites molécules ce qui permet, par variation de pH, de dissoudre le cœur pour obtenir des capsules vides. La vitesse de diffusion des molécules qui composent le cœur permet de quantifier par spectroscopie de fluorescence la perméabilité de ces capsules (Fig. 2.16) : un plus grand nombre de couches adsorbées va retarder la diffusion de ces petites molécules. Augmenter la concentration saline en solution après encapsulation va avoir pour effet d'augmenter la porosité et accélérer ce processus de diffusion, tout comme l'abaissement du pH ou la nature du solvant. Il faut cependant noter une dépendance au substrat.^{6,79} En plus, la solubilisation de certaines espèces (exemple : mélamine) induit une pression osmotique plus importante (en comparaison avec la fluorescéine) qui peut faire gonfler les capsules, la formation d'oligomères dans le processus peut amener certaines molécules à s'enchevêtrer dans le film et en modifier localement la structure.⁵

La variation de pH permet d'influencer la porosité des capsules aux molécules de poids moléculaire plus important (des enzymes, par exemple). Ce processus réversible résulte de la variation de pression osmotique entre l'intérieur et l'extérieur des capsules.⁸⁰ D'une part cette variation de perméabilité diminue significativement si l'épaisseur du film dépasse 10 bicouches PSS/PAH mais, d'autre part, les travaux de Caruso *et al.*⁸¹ ont montré à l'inverse que 2 bicouches sont suffisantes pour encapsuler des enzymes et les garder stables au delà de 24 h.

Au-delà de ces modifications structurales réversibles, les capsules peuvent, elles aussi, être recuites une fois le cœur dissout. Le protocole de traitement imposé aux

capsules (traitement thermique et/ou recuit à plus grande concentration saline) va influencer la taille des capsules et l'épaisseur du film. Ces changements structuraux sont irréversibles, pouvant aller jusqu'à l'effondrement des capsules sur elles-mêmes par augmentation de la pression osmotique si elles sont mises en contact avec des macromolécules (enzymes, polyélectrolytes) en trop grande concentration, puisque le film leur est imperméable.⁸² Des expériences par microscopie confocale à balayage montrent que des capsules de PSS/PAH recuites à 70 °C présentent un diamètre final inférieur mais une épaisseur de film plus importante, soulignant que le film conserve une certaine cohésion pendant le traitement.

Les études menées sur la structure des capsules montrent qu'utiliser des chaînes qui ont un plus grand rayon de giration améliore la stabilité des capsules dans le temps. Cependant, Milkova *et al.*⁸³ ont montré par diffusion de lumière qu'en solution, à pH acide et aux mêmes concentrations molaires, l'épaississement du film croît plus lentement avec des chaînes de PAH plus courtes que les chaînes de NaPSS. Ce qui permet un contrôle plus fin de l'épaisseur finale du film.

Fixer la valeur du pH dans nos expériences semble aussi essentiel que celle de la concentration saline discutée dans la section précédente. En décidant de travailler à pH acide il devrait donc nous être possible de fabriquer des films stables. Si faire varier le pH pourra être intéressant, il faut surtout se rappeler que les mesures des propriétés viscoélastiques que nous ferons ne seront réellement comparables avec les résultats obtenus dans la littérature que si nous suivons à la lettre le protocole expérimental que les auteurs décrivent.

2.3.2 Propriétés mécaniques des films adsorbés sur substrat solide

Le module de Young E peut être déterminé par Microscopie à Force Atomique (AFM) couplée à une microbalance à quartz, une technique relativement répandue dans le domaine des multicouches. Ces mesures montrent que E est croissant avec le nombre de couches.⁸ La limitation de la mesure par AFM est que la valeur de E mesurée est celle du film et de son substrat, qu'elle est dépendante de la vitesse d'indentation et de la géométrie de l'indenteur. La mesure par indentation AFM montre néanmoins que E décroît significativement quand la concentration saline dépasse 0,2 M.⁹

La technique de flambage sous contrainte, comme dans les travaux de Nolte *et al.*,^{10,84} couplée à des mesures par ellipsométrie, a l'avantage de permettre d'isoler la contribution du film au module de l'ensemble film/substrat. Le module de Young E dépend tout d'abord du nombre de couches de polyelectrolytes qui composent le film, il est de l'ordre de 1-10 GPa pour des films secs. La particularité de cette technique est de révéler que au delà de 40 couches E reste relativement stable (même si une légère diminution est mesurée au delà de 80 couches). En travaillant avec les couples PAA/PAH et PSS/PAH ils démontrent que c'est à pH acide que les plus hautes valeurs de E pour des films LbL sont mesurés.^{10,84}

Enfin, les propriétés élastiques sont très dépendantes de l'humidité relative des films séchés. Les valeurs de E sont beaucoup plus faibles pour des films hydratés bien que les chaînes de NaPSS soient peu sensibles à l'humidité : des mesures de E plus faibles après second séchage suggèrent que l'eau a un effet plastifiant sur le film. Avec l'augmentation du nombre de couches, l'épaisseur du film est principalement due à l'arrangement des chaînes de PAH mais ses propriétés élastiques sont dictées par celles des chaînes de PSS.^{85,86} Sachant que nous travaillerons avec des films très hydratés, il faudra donc s'attendre à ce que nous mesurons des valeurs de E beaucoup plus faibles que pour des films séchés.

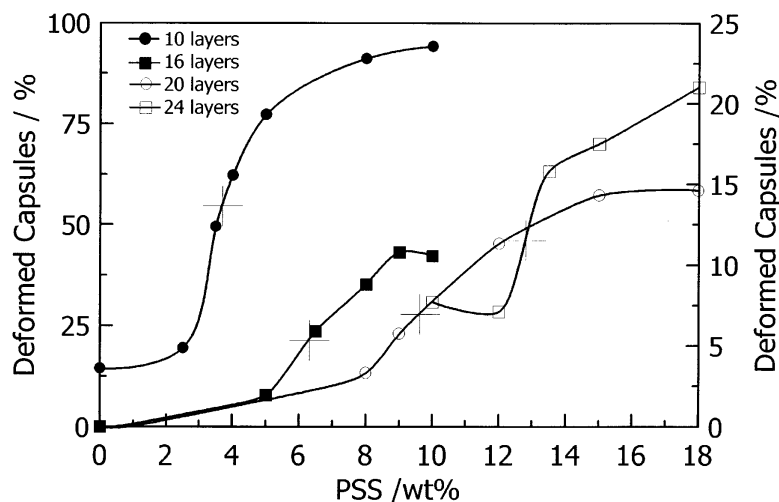


Figure 2.17 Pourcentage de capsules PSS/PAH déformées en fonction de la concentration en PSS en solution pour créer une pression osmotique (rayon des capsules : $2\ \mu\text{m}$. Nombre de couches indiqué dans la légende. L'axe de gauche est utilisé pour les symboles fermés et l'axe de droite pour les symboles ouverts. Les croix indiquent les points de transition critiques (source : Gao et al.⁵).

2.3.3 Propriétés mécaniques des capsules LbL

Les propriétés mécaniques de nanocapsules PSS/PAH peuvent être étudiées par AFM en déformant les capsules par indentation ce qui permet de déterminer le module de Young E par différents modèles, en connaissant le rayon et l'épaisseur des capsules, par la relation entre la force imposée et la déformation. Nous pouvons également mesurer le rayon d'adhésion de la capsule sur un substrat chargé. Différentes valeurs de E sont mesurées, entre 100 MPa et 2 GPa en fonction du nombre de couches (entre 10 et 20 dans les études considérées^{11,12,87}) qui composent les capsules. Les propriétés mécaniques dépendent de la nature du substrat sur lequel les multicouches ont été adsorbées¹¹ mais aussi de leurs dimensions (rayon et épaisseur du film) qui varient en fonction de la taille des nanoparticules utilisées pour la fabrication.^{12,87} À concentration fixe en sel, les expériences en solution très acide ou très basique révèlent que le pH permet d'assouplir les capsules.⁸⁸ Les dimensions des capsules peuvent aussi être modifiées en immergeant les capsules dans des solutions avec différents types de sel ; dans le cas de NaCl, un effondrement des propriétés élastiques est observé pour $[\text{NaCl}] \geq 3\ \text{M}$ qui suit l'effondrement de la structure des capsules sur elles-mêmes.⁸⁹

D'autres études sur la structure des capsules sont justement réalisées par observation de cet effondrement des capsules par augmentation de la pression osmotique (Fig. 2.17).^{5,90} Ces études montrent que les capsules PSS/PAH sont sensibles à la variation de pression osmotique, les immerger dans une solution suffisamment concentrée en NaPSS (2 - 4 %) suffit à faire imploser les capsules. Cette sensibilité à la pression osmotique est plus importante pour les grandes capsules et est réduite si les capsules sont composées d'un nombre plus important de couches.

Il est donc important de prendre en compte dans nos expériences, dans lesquelles il n'y aura pas d'effet de pression osmotique, que faire varier la composition de la phase liquide après formation des films peut en affecter la structure et donc les propriétés mécaniques.

2.3.4 Multicouches de polyélectrolytes aux interfaces liquide/liquide

Le comportement de multicouches de polyélectrolytes aux interfaces liquide/liquide a aussi été étudié et ces études montrent qu'il est aussi possible de former des capsules par des techniques microfluidiques, de sonication ou d'électro-nébulisation. Comme pour

les capsules formées sur substrat solide, la porosité de ces capsules est ici aussi dépendante de la valeur du pH de la phase continue permettant de passer de manière réversible d'un état fermé à un état ouvert.⁹¹ L'utilisation d'une couche d'ancrage de tensioactifs induit une dépendance des propriétés structurales des capsules au substrat comme pour les capsules fabriquées sur substrat solide.^{92,93} La diminution de tension de surface par l'ajout de polyélectrolytes en solution favorise l'émulsification et pour un système de deux phases liquides non-miscibles, la taille moyenne des gouttes obtenues ainsi que leur distribution est dépendante du couple de polyélectrolytes choisi.⁹⁴

LbL sur émulsions

L'utilisation de polyélectrolytes permet de former des émulsions de Pickering, c'est-à-dire des émulsions qui sont stabilisées par la formation de particules solides à l'interface liquide/liquide.⁹⁵ L'émulsion est généralement créée en utilisant un disperseur. L'interface est fonctionnalisée de plusieurs manières, soit en créant des gouttes qui contiennent une espèce chargée en solution comme le bromure de diméthylidioctadécylammonium (DO-DAB), un tensioactif quaternaire chargé positivement,⁹⁶ en ajoutant une espèce amphiphile émulsifiante, soit par adsorption de nanoparticules chargées suivie d'un dépôt de polyélectrolytes en couche par couche réalisé pour stabiliser l'interface des gouttes. Le procédé de fabrication va déterminer la stabilité des gouttes, dans certains cas une bicouche de polyélectrolytes peut être adsorbée avant les nanoparticules ce pour améliorer la stabilité dans le temps de l'émulsion.⁹⁷ La répétition d'étapes de dépôt peut favoriser le peuplement de l'interface par un plus grand nombre de nanoparticules, favorisant la stabilité dans le temps.⁹⁸ L'utilisation de sel n'est pas systématique car une forte concentration peut entraîner une resolubilisation des chaînes adsorbées à la surface des nanoparticules, ce qui permet aussi de favoriser une conformation plane des chaînes à l'interface, les films adsorbés en présence de sel, plus épais, présentent une moins bonne stabilité à haute température et s'épaississent. L'utilisation de polyélectrolytes faibles permet, en faisant varier le pH, de contrôler le taux de charge pour favoriser l'adsorption des nanoparticules à l'interface liquide/liquide.⁹⁹ Le pH de la phase continue et sa concentration en sel sont importants pour la stabilité des émulsions dans le temps. En fonction du couple de polyélectrolytes choisi, la valeur de pH peut avoir une influence sur les phénomènes de séparation de phase (crémage ou sédimentation) qui peuvent être favorisés.¹⁰⁰

2.3.5 Multicouches de polyélectrolytes aux interfaces liquide/air

La littérature portant sur des multicouches de polyélectrolytes aux interfaces est très restreinte en comparaison de celles sur les complexes tensioactifs/polyélectrolytes ou sur les films multicouches de polyélectrolytes à des interfaces différentes. Des expériences d'ellipsométrie ont été réalisées en cuve de Langmuir pour étudier l'épaisseur des films.^{101,102} A faible quantité de sel la croissance de l'épaisseur du film est linéaire, indépendamment de la concentration en polymère si elle est supérieure à 5×10^{-4} M. En-dessous de cette concentration la croissance linéaire est plus faible. A l'inverse, à une concentration en sel supérieure à 10^{-2} M, la croissance devient plus importante et la linéarité est perdue. De plus, l'épaisseur des couches adsorbées varie comme $[\text{NaCl}]^{1/2}$.¹⁰²

Les résultats de Safouane *et al.*¹⁰¹ sont particulièrement intéressants pour nos travaux. A partir de mesures par la technique d'onde capillaire, ils montrent (Fig. 2.18) que les propriétés élastiques évoluent au cours du dépôt, que des films PSS/PAH composés d'un faible nombre de couches exhibent des valeurs de E de l'ordre de 100 kPa - 1 GPa en fonction de la couche d'ancrage et que les valeurs ne commencent à croître qu'après le dépôt de 5 à 6 couches en fonction du substrat. Cette transition semble montrer que l'arrangement de la zone 1 est achevée et que les chaînes supplémentaires s'arrangent pour former la zone 2 du film (comme proposé par Schlenoff et Ladam).^{3,4} Cet aspect

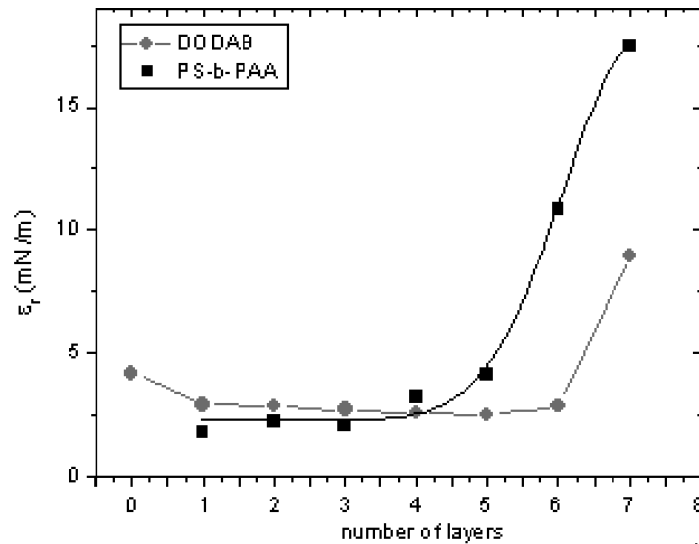


Figure 2.18 Dépendance de l'élasticité ϵ_r au nombre de couches pour des multicouches adsorbées sur DODAB et sur PS-b-PAA à 20 °C et à une fréquence de 200 Hz (adapté de Safouane et al.¹⁰¹).

pourra être discuté dans nos expériences pour voir si l'absence de substrat solide vient changer le nombre de couches requises pour observer cette transition.

Les mesures de Guzman *et al.*¹⁰³ sur des films PDADMAC/PSS par tensiométrie de surface montrent que l'évolution de l'excès de surface à l'interface liquide/air est logarithmique en fonction du temps, avec un premier régime d'adsorption important et très court suivi d'un second plus long. L'équilibre est long à atteindre puisque les couches de NaPSS ne sont à l'équilibre qu'après 30 000 s (mesure pour la dixième couche). La cinétique d'adsorption est significativement plus lente à l'interface liquide/air que ce qui peut être observé aux interface solide/liquide par microbalance à quartz. Aussi, la masse de NaPSS adsorbée pendant le premier régime d'adsorption (quelques minutes) correspond à 75-80 % de la masse totale de chaînes adsorbées à l'équilibre, l'adsorption de la masse restante étant freinée par encombrement stérique.

Enfin les travaux les plus proches des nôtres sont ceux de Ferri *et al.*¹⁰⁵ Avec leur système NaPSS/PAH adsorbé sur une couche de tensioactifs (Fig. 2.19), ils montrent par des mesures en rhéologie dilatationnelle que le régime de déformation linéaire est très faible pour de tels films et que la contrainte de surface est dépendante du taux de charge surfacique, avec une nette augmentation de l'élasticité de surface après l'adsorption de quatre couches. Leurs travaux plus récents¹⁰⁴ montrent que la taille des chaînes de PSS joue un rôle dans les propriétés mécaniques mesurées par dilatométrie. D'abord ils montrent que l'épaisseur totale divisée par le nombre de bicouches tend progressivement vers une constante avec l'augmentation du nombre de bicouches. Ensuite ils montrent que cette épaisseur par bicouche dépend du poids moléculaire des chaînes de NaPSS utilisées (les bicouches sont plus épaisses en utilisant des chaînes de poids moléculaire plus important) ainsi que de la concentration saline, dont l'augmentation a un effet épaississant sur les bicouches. Ainsi, la croissance de l'épaisseur du film devient linéaire avec le nombre de bicouches adsorbées comme attendu pour le couple PSS/PAH. Ils montrent enfin que la variation de concentration saline et du poids moléculaire des chaînes de NaPSS influencent les valeurs de contrainte mesurées lors d'essais de dilatation linéaire de l'interface.

A la vue des concentrations des différentes espèces chimiques que nous utiliserons dans nos expériences, nous pouvons nous attendre à ce que l'épaisseur de nos films croisse linéairement. Les valeurs d'élasticité que nous mesurerons seront confrontées à ces expériences, ce qui permettra de voir si l'absence de couche de tensioactif affecte beaucoup le comportement du film et si les valeurs que nous mesurons sont comparables aux travaux présentés ici.

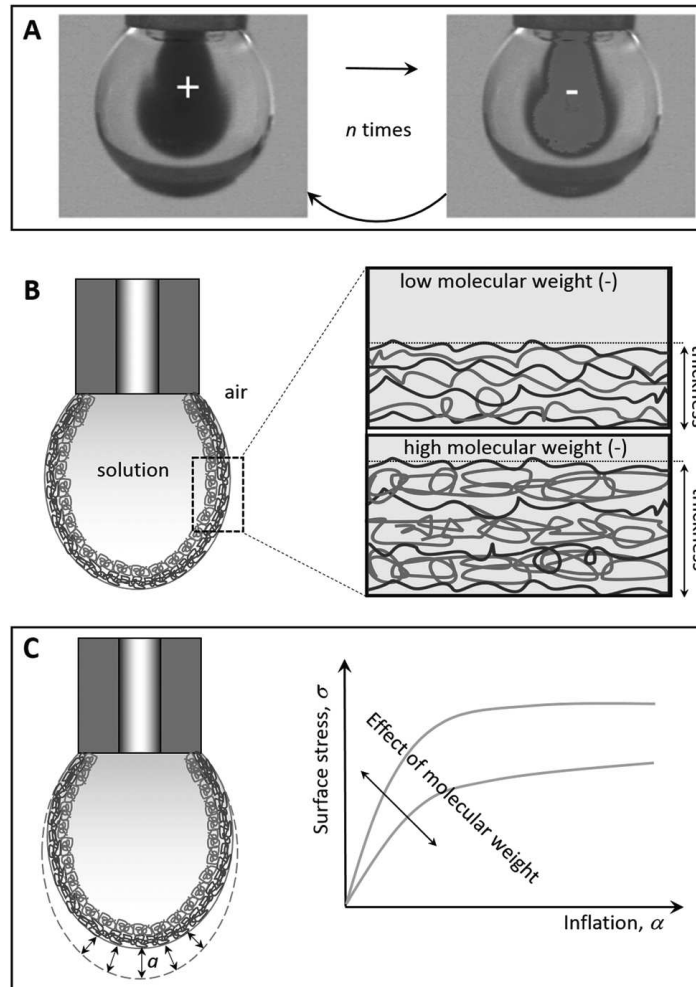


Figure 2.19 Méthodes expérimentales : méthode de gouttes pendantes capillaires coaxiales. (A) Échange de phase liquide en goutte pendante avec des solutions de polyanions et de polycations. (B) Assemblage de films de polyélectrolytes couche par couche avec un poids moléculaire variable des polyanions à l'interface entre l'eau et l'air. (C) Gonflement et réponse au stress surfacique du film LbL (source : Cramer et al.¹⁰⁴).

Deuxième partie

Matériels et méthodes

Chapitre 3

Physicochimie

3.1 Préparation des solutions de polyélectrolytes

Le poly(styrène sulfonate de sodium) (NaPSS) ($M_w = 75$ kg/mol) utilisé pour l'adsorption des films LbL [PSS/PAH] $_n$ a été obtenu auprès d'Acros Organic. Nous ne précisons pas la caractérisation des autres échantillons de NaPSS (Sigma Aldrich et ICS) car ils n'ont été utilisés que brièvement pour les expériences de cinétique de la première couche (Chapitre 7). Des mesures par ATG révèlent que c'est l'échantillon provenant d'Acros Organics qui est le plus pur. La poly(allyl amine) (PAH) ($M_w = 12,5$ kg/mol) a été obtenue auprès de Sigma Aldrich, le poly(éthylène imine) (PEI) ($M_w = 60$ kg/mol) auprès de Sigma Aldrich, le NaCl auprès de Roth et l'eau Milli-Q a été produite par un appareil Milli-Q Advantage A10 (Merck Millipore) de notre institut. Pour la plupart des expériences, nous avons travaillé à $\text{pH} = 4 \pm 0.01$ car, en plus d'assurer un taux de dissociation élevé du PAH ($\text{pK}_a \approx 8,8$), cela augmente la reproductibilité des expériences. Elle s'en trouve améliorée, car aucun effet de vieillissement induit par la carbonatation de l'eau n'est observé à ces valeurs de pH. Une étude précédente sur les bulles montantes réalisée dans notre institut a montré qu'à pH 4, la relaxation de NaPSS à l'interface air/liquide est très reproductible. Pour préparer les solutions, chaque polymère sous forme solide est versé avec le sel ($[\text{NaCl}] = 0,15$ M) et la quantité appropriée d'eau Milli-Q dans une fiole jaugée. Après avoir placé un bouchon d'Argon sur la fiole, la solution est laissée sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique à 360 tours/minute pendant 12 heures à température ambiante. Après solubilisation du sel et des polymères, le volume est corrigé en fonction de la jauge, le pH est abaissé et les solutions sont utilisées jusqu'à 15 jours.

3.2 Caractérisation du NaPSS (Acros Organics)

3.2.1 Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

L'installation SEC se compose d'un ensemble DIONEX Ultimate 3000 (dispositif de dégazage, pompe, distribution d'échantillons), d'un réfractomètre différentiel OPTILAB rEX (Wyatt Techn.) et d'une unité de détection par diffusion de lumière multi-angles DAWN HELEOS II (Wyatt Techn.). Il est équipé de 4 colonnes de séparation Shodex OH-pak 30 cm (802.5HQ, 804HQ, 806HQ, 807HQ) et d'une pré-colonne. La plage de séparation est de 500 à 10^9 g/mol. L'éluant est 60 % d'eau Millipore + 40 % d'acétonitrile + 0,1 M NaNO_3 avec un débit de 0,5 ml/min. La solution a été préparée 24 heures à l'avance et filtrée avec un filtre Millex de 0,45 μm (Millipore) avant l'injection. La Fig. 3.1 montre les chromatogrammes obtenus ainsi que la distribution des masses moléculaires calculée dans la plage où les signaux de réfractométrie et de diffusion de lumière sont tous deux mesurables. Les masses moléculaires ont été calculées par extrapolation angulaire de Zimm à partir des valeurs mesurées à tous les angles. La masse moléculaire moyenne

en poids M_w de l'échantillon est de 77 800 g/mol et l'indice de polydispersité est de 1,9. Toutes les mesures ont été effectuées par la plateforme CARMAC de notre institut.

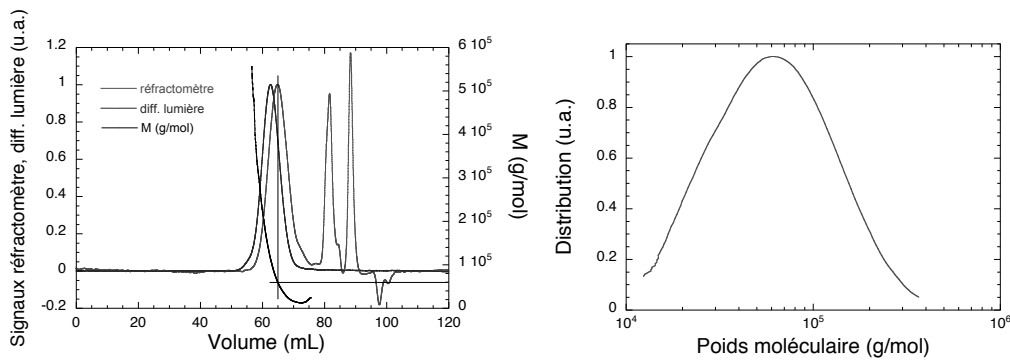


Figure 3.1 Chromatogramme SEC (à gauche) et distribution des poids moléculaires (M_w) (à droite) de l'échantillon de NaPSS.

3.2.2 Degré de sulfonation

Le degré de sulfonation du NaPSS a été estimé par deux méthodes. Tout d'abord, l'analyse élémentaire a donné la fraction pondérale du soufre $w_S = 0,137_5$. Elle est liée au degré de sulfonation x_S par

$$w_S = \frac{x_S m_S}{x_S m_{StS} + (1 - x_S) m_{St}}, \quad (3.1)$$

où m_S , m_{St} et m_{StS} sont les masses moléculaires du soufre, du monomère de styrène et du monomère de styrène sulfonate, soit sous forme saline ($m_{StS} = 206,7$ g/mol), soit sous forme acide ($m_{StS} = 188,2$ g/mol). En supposant que tous les groupes sulfonates sont sous forme saline, on obtient $x_S \approx 0,79_7$. Avec l'hypothèse irréaliste que tous les groupes sulfonates sont sous leur forme acide, la même valeur de w_S donnerait $x_S \approx 0,69_8$.

Un collaborateur en la personne de Jean-Philippe LAMPS a effectué pour nous une analyse RMN ^1H du polymère dans D_2O (Fig. 3.2). Les pics à $\approx 1,5$ ppm et dans la gamme 6 - 8 ppm correspondent respectivement aux hydrogènes aliphatiques et aromatiques. Leurs aires respectives sont indiquées dans la figure. Le degré de sulfonation correspondant dépend de la manière dont l'analyse est effectuée.

Pour le polystyrène non sulfoné, le rapport R de la surface des pics aliphatiques sur la surface des pics aromatiques doit être égal à leur rapport stœchiométrique de 0,6 alors qu'il doit être de 0,75 pour le polystyrène entièrement sulfoné. Le degré de sulfonation x_S est simplement donné par une interpolation linéaire entre ces deux cas extrêmes,

$$R = 0,6(1 - x_S) + 0,75x_S = 0,6 + 0,15x_S. \quad (3.2)$$

Dans une deuxième approche, on peut raisonner uniquement sur les hydrogènes aromatiques, après avoir calibré la contribution d'un atome d'hydrogène de l'aire du pic aliphatique, qui correspond à la contribution de 3 atomes d'hydrogène. En utilisant cette calibration, nous pouvons calculer que les deux pics du groupe aromatique dans la gamme 6 - 8 ppm correspondent à $\bar{n}_H = 3 \times 4,178 / 2,923 = 4,288$ atomes d'hydrogène. Ce nombre moyen d'atomes H dans l'anneau aromatique est lié au degré de sulfonation x_S par

$$\bar{n}_H = 5(1 - x_S) + 4x_S = 5 - x_S. \quad (3.3)$$

En utilisant l'équation (3.2), nous obtenons $x_S \approx 0,66_4 \pm 0,09_3$ tandis que l'équation (3.3) donne $x_S \approx 0,71_2 \pm 0,08_6$. Les erreurs ont été calculées en supposant une erreur relative d'intégration sur chaque zone de pic égale à $\delta \approx 0,01$. Elles sont légèrement plus faibles dans la seconde méthode, $\Delta x_S \approx 2\bar{n}_H\delta$, que dans la première,

$\Delta x_S \approx 2R\delta/0,15$. Enfin, on peut aussi utiliser directement le pic à 7,5 ppm, correspondant aux protons liés aux atomes de carbone 3, 4 et 5 du cycle phényle pour obtenir $x_S = 0,82_2 \pm 0,04$ ou $x_S = 0,76_5 \pm 0,04$, selon que la contribution des protons est calibrée avec le pic à 6,5 ppm ou avec le pic des atomes d'hydrogène aliphatiques, respectivement. Toutes ces estimations sont polluées par le petit signal à environ 7,1 ppm et l'erreur δ est probablement supérieure à 0,01.

En conclusion, notre échantillon de NaPSS n'est manifestement pas entièrement sulfoné, avec une valeur x_S probablement autour de 0,75, ce qui explique son comportement amphiphile.

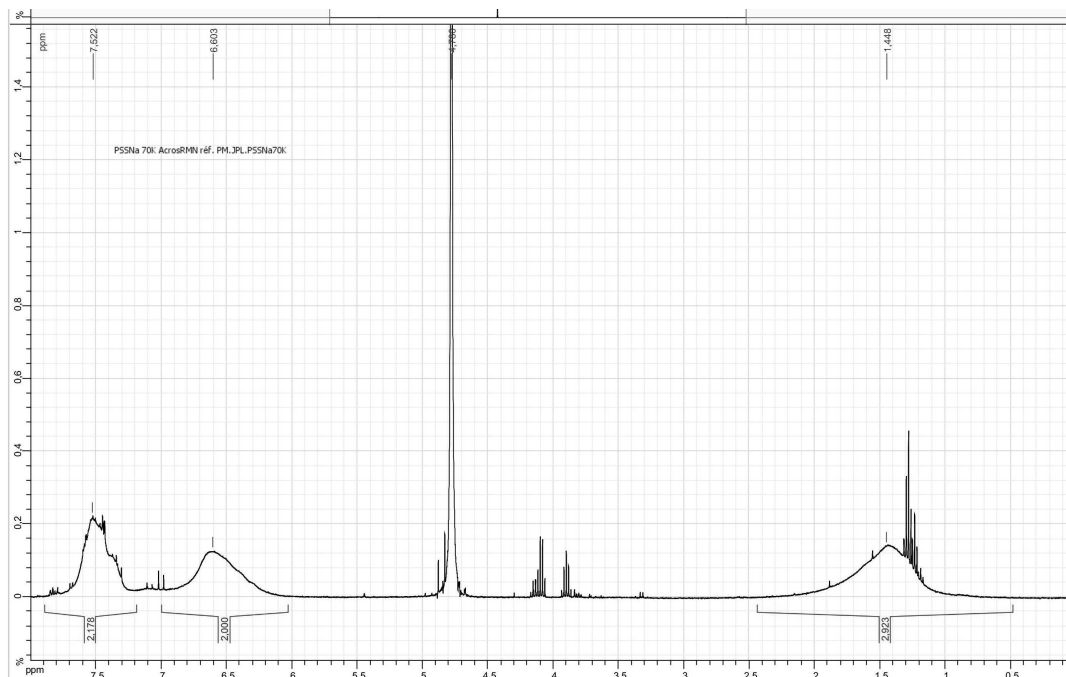


Figure 3.2 Spectre ^1H NMR de l'échantillon NaPSS d'Acros Organics.

3.3 Purification et analyse thermogravimétrique du NaCl

Tout comme Théodoly *et al*⁵², nous avons calciné notre sel dans un four à 600°C pendant 4 h pour en enlever les impuretés. La Fig. 3.3 montre les courbes thermogravimétriques du sel tel qu'il a été reçu et après pyrolyse au four. Ce traitement permet d'éliminer les impuretés organiques (environ 1 %) qui sont éliminées à environ 450 °C. Les mesures ont été effectuées avec un instrument TGA 2 (Mettler Toledo). La masse de l'échantillon était d'environ 20 mg et la rampe de chauffage était de 10°C/min sous un flux d'air de 100 mL/min.

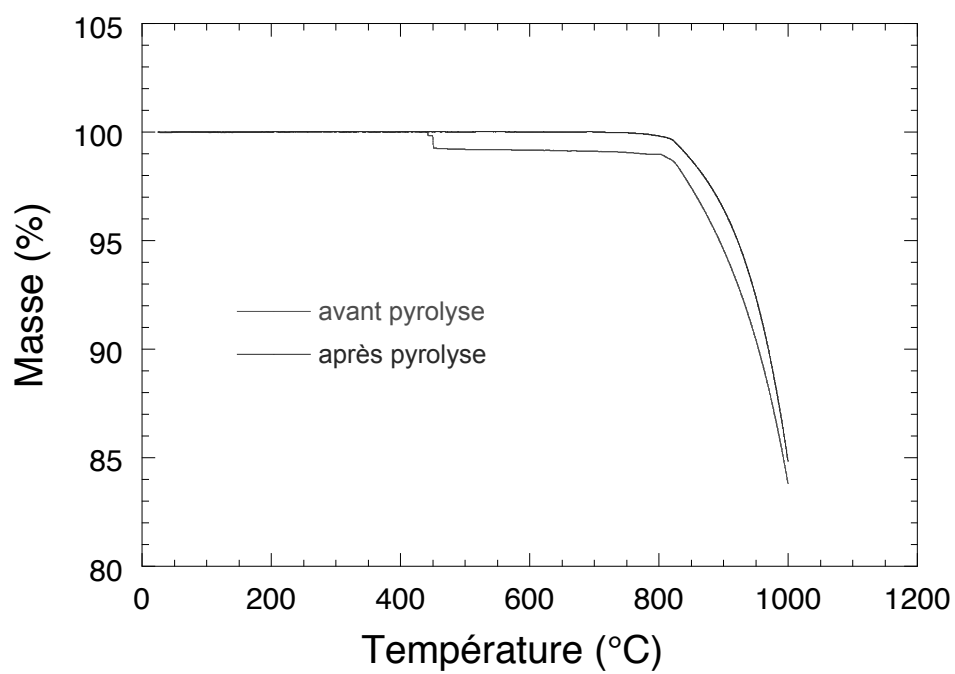


Figure 3.3 Analyse ATG du NaCl avant et après cuisson au four à 600°C pendant 6h.

Chapitre 4

Tensiométrie de surface sur bulle montante

4.1 Dispositif expérimental

Le dispositif utilisé est un tensiomètre à bulle/rhéomètre interfacial Tracker™ provenant de l'entreprise Teclis (France). Ce dispositif permet de créer une bulle montante au bout d'une aiguille placée dans une cuve et de déterminer sa tension de surface. Le profil de la bulle est photographié par une caméra reliée à un ordinateur. Le logiciel de la machine calcule la tension de surface en interpolant l'équation de Young-Laplace aux coordonnées du profil de la bulle.

Le dispositif (schématisé Fig. 4.1a)) permet de contrôler le pas du piston d'une seringue de volume défini à l'extrémité de laquelle nous fixons une aiguille en laiton incurvée à 180°. L'extrémité de l'aiguille est immergée dans un liquide contenu dans une cuve en quartz placée dans une enceinte thermostatée. Cette enceinte est placée sur un axe sur lequel sont fixées de part et d'autre une source lumineuse, qui permet de maintenir un éclairage d'intensité lumineuse uniforme, et une caméra pour l'acquisition de photos.

La spécificité de notre dispositif est qu'il dispose d'un capteur de pression de gaz connecté entre la seringue et l'aiguille qui permet la mesure de la pression de gaz dans la bulle. De plus, un module supplémentaire relié à une pompe péristaltique permet d'échanger la phase liquide dans la cuvette en quartz tout en gardant une bulle gonflée à l'extrémité de l'aiguille (Fig. 4.1b)). La pompe péristaltique possède deux voies : une pour l'injection de liquide dans la cuve et une seconde pour le pompage de liquide hors de la cuve.

La vitesse de fonctionnement du module est réglable. Cependant le module est conçu pour que systématiquement la voie d'aspiration de liquide fonctionne à un régime légèrement plus élevé que la voie d'injection pour maintenir le volume dans la cuve constant pendant l'échange de phase liquide.

4.2 Importance de la propreté et protocole de lavage

Les mesures de tensiométrie de surface montrent que la cinétique d'adsorption de NaPSS à l'interface liquide/air est sensible aux moindres contaminations et requiert un environnement aseptisé. La présence d'agents contaminants, même imperceptible pour d'autres techniques de mesure, est immédiatement détectée par la tensiométrie. La présence de contaminants affecte la valeur initiale de la tension interfaciale γ et sa cinétique de décroissance.

Comme illustré par l'exemple d'une solution contaminée en Fig. 4.2, déjà aux premiers instants de la relaxation les valeurs de tension de surface mesurées sont inférieures. Le changement de régime de décroissance de la tension de surface apparaît prématuré-

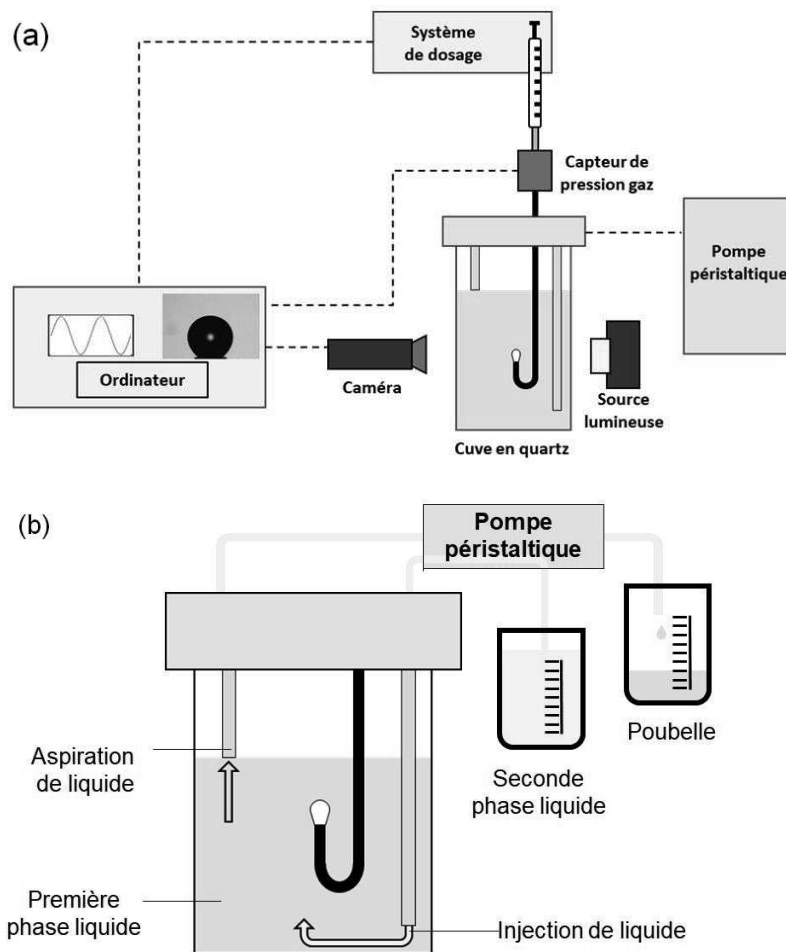


Figure 4.1 Dispositif expérimental et son module d'échange de phase liquide. (a) Schéma des différentes parties qui composent le tensiomètre à bulle utilisé dans cette thèse. (b) Schéma du module d'échange de phase liquide du tensiomètre à bulle.

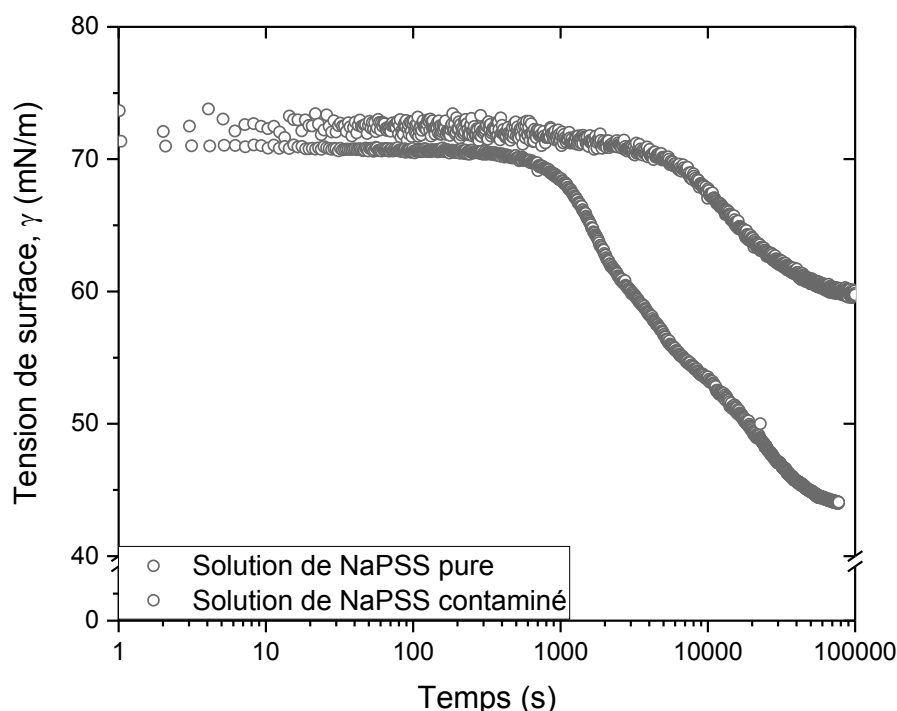


Figure 4.2 Effet d'une contamination bactérienne sur l'adsorption d'une monocouche à partir d'une solution de NaPSS à 0,48 mM.

ment. Dans ce second régime on observe une décroissance irrégulière et un abaissement significatif de la tension de surface à des valeurs inférieures à celles de la solution non-contaminée. Pour ces raisons, un soin particulier est apporté au nettoyage de la verrerie ainsi qu'à la préparation des solutions de polyelectrolytes.

Après une série de tests de différents protocoles de nettoyage, nous avons identifié le protocole suivant comme adapté à notre projet et nous l'avons utilisé pour toutes les expériences.

La verrerie utilisée pour préparer les solutions, les fioles contenant les solutions ainsi que les cuvettes en quartz sont nettoyées avant chaque utilisation en respectant un protocole de lavage. Ce protocole consiste en une immersion dans différentes solutions avec un passage dans un bac à ultrasons réglé à 30 kHz (à 100 % de la puissance) pendant quinze minutes pour chaque solution de lavage. L'ordre des solutions utilisées est le suivant : HellmanexTM (5% en volume dans de l'eau Milli-Q), HCl 0,1M (préparée au laboratoire), NaOH 0,1M (préparée au laboratoire), acétone pure, éthanol pur. Les bouchons ainsi que les ustensiles de pesée et les cuvettes en quartz sont placés dans un becher en verre de façon à être entièrement immergés. Les fioles sont remplies entièrement des solutions utilisées. Entre chaque bain (sauf passage d'acétone à éthanol), chaque becher contenant de la verrerie est rincé à grande eau pendant trois minutes avec de l'eau Milli-Q. Les fioles sont rincées avec le goulot vers le bas pendant trois minutes également, en faisant passer un jet d'eau Milli-Q à l'intérieur pour assurer un rinçage efficace du fond des fioles (aucun objet n'est mis en contact avec l'intérieur des fioles pour empêcher toute contamination). La verrerie est ensuite séchée à l'azote. Les fioles sont rebouchonnées et le becher contenant la verrerie est protégé avec du film plastique alimentaire pour stockage.

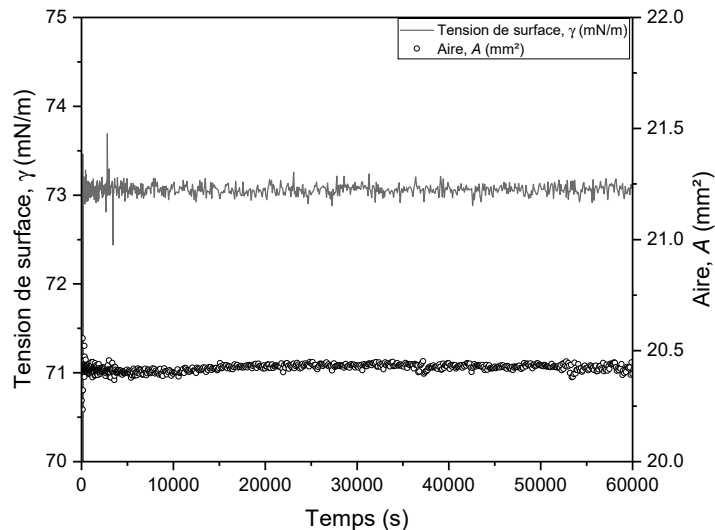


Figure 4.3 Test de propreté du dispositif expérimental : mesure de la tension de surface de l'eau pure.

4.3 Traitement hydrophobe des aiguilles

L'utilité d'un tel traitement nous a été suggérée par C. Trégouët qui a effectué le même type d'expériences. Il est effectué pour empêcher l'eau de s'introduire dans l'aiguille ce qui peut amener à la formation d'un pont capillaire. La formation d'un pont capillaire augmente significativement l'amplitude du signal de la pression interne et fausse la mesure. Le protocole suivi pour le traitement hydrophobe de la surface des aiguilles a été adapté du travail de Larmour *et al.*¹⁰⁶ Les aiguilles sont d'abord immergées dans un bain de NaOH à 1M pour décapage électrolytique. Nous utilisons une alimentation de laboratoire (Tenma 72-8690A) réglée à 0,3 A et une anode sacrificielle de cuivre provenant de notre institut. Les aiguilles sont connectées à l'anode et laissées immergées pendant cinq minutes. Le montage est laissé sous agitation à 300 rpm.

Les concentrations des différents produits utilisés ainsi que les temps de trempage sont identiques, les séchages sont faits avec de l'azote. Pendant les trempages, seule la partie de l'aiguille qui sera en contact avec la phase liquide dans la cuve est immergée. L'aiguille est tenue par une seringue et une légère aspiration est effectuée pendant chaque trempage pour forcer la circulation des différentes solutions dans l'aiguille et assurer le traitement de la paroi interne de l'aiguille. Pour limiter les effets du traitement hydrophobe, l'extrémité de l'aiguille est polie avec du papier de verre (Al_2O_3 - 2400 RS France) puis un test est effectué par immersion de l'aiguille dans l'eau. Le traitement est considéré comme correctement réalisé si d'une part la surface externe de l'aiguille au niveau où elle est recourbée déforme l'interface au moment du contact avec l'eau et d'autre part si aucune trace d'eau n'est observée sortant de l'aiguille pendant le séchage à l'azote. Entre chaque utilisation les aiguilles sont stockées dans des tubes en verres nettoyés avec le protocole détaillé en Section 4.2.

4.4 Mesures de tension de surface

Avant chaque mesure avec le dispositif expérimental, la caméra ainsi que le système de dosage sont calibrés selon les recommandations du constructeur. La verrerie ainsi que les aiguilles passent d'abord un test de propreté. Celui-ci est réalisé en mesurant la tension de surface de l'eau Milli-Q à 20°C.

Le montage est considéré comme propre si la valeur de la tension de surface est

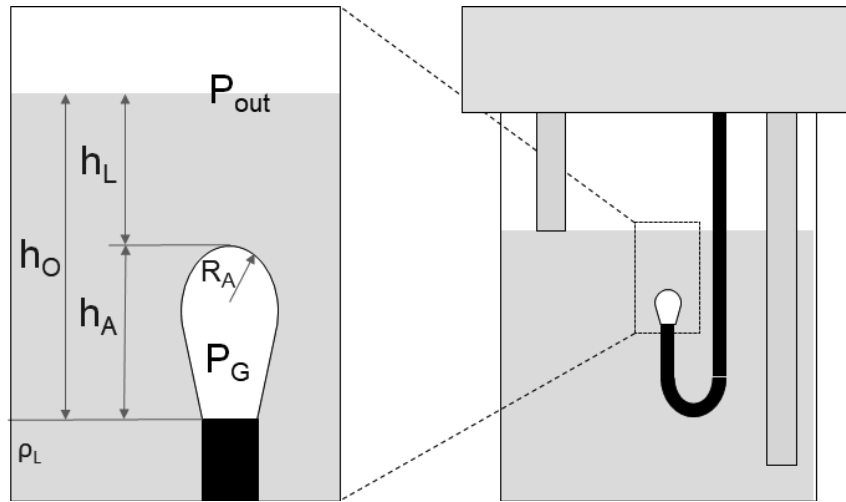


Figure 4.4 Schéma explicatif des différentes grandeurs utilisées pour le calcul de la pression du liquide sur l'apex de la bulle.

maintenue autour de 72.8 ± 0.5 mN/m pendant deux heures au minimum (Fig. 4.3).

En fonction du calibre de l'aiguille utilisée, nous déterminons un état de référence pour avoir une bulle suffisamment déformée par gravité avec un nombre de Bond $Bo \simeq 0,20$. Entre chaque expérience de déformation de la bulle, l'aire surfacique de la bulle est maintenue constante dans son état de référence. Entre les différentes expériences, pour des aiguilles de même calibre nous générons des bulles de taille identique.

4.5 Détermination de la différence de pression à l'interface ΔP

La mesure de pression de gaz P_G est capitale car elle permet de fixer la valeur de la pression externe de la bulle P_{out} puis de calculer $\Delta P = P_G - P_{out}$. En répétant les expériences, il n'est pas possible d'assurer que les bulles sont créées à la même profondeur dans la cuve, faisant varier la valeur de la pression externe. En première approximation dans l'eau pure, une différence de hauteur de création de la bulle de 0,1 mm engendre une variation de P_{out} d'environ 1 Pa et fausse le calcul de ΔP de la même valeur. Ceci se répercute sur les valeurs de γ , une erreur de 1 Pa correspondant à une variation d'environ 1 mN/m sur γ .

La Fig. 4.4 illustre différentes grandeurs considérées pour le calcul de la pression externe de la bulle. Comme le dispositif expérimental est démonté et lavé entre chaque expérience il n'est pas possible de maintenir la même hauteur de l'aiguille parfaitement constante entre deux expériences. Une expérience préliminaire de dégonflement/ gonflement de la bulle est réalisée aux premiers instants de la relaxation, quelques secondes après la génération de la bulle. Cette expérience est pilotée en volume, en imposant une consigne de variation de volume de $\pm 0,05$ mm³/s, et va permettre de déterminer h_0 .

Nous considérons d'abord l'équation de Young - Laplace pour une bulle sphérique de rayon égal au rayon de l'apex de la bulle R_A

$$\Delta P = P_{in} - P_{out} = P_G - P_L = \frac{2\gamma}{R_A} \quad (4.1)$$

En partant de cette expression puis par le calcul (Eqs. (4.2) et (4.3)) il est possible d'exprimer la pression de gaz P_G en fonction de plusieurs grandeurs mesurées. La tension de surface γ , le rayon de l'apex R_A et la hauteur de la bulle h_A sont donnés par le tensiomètre, la densité de la phase liquide est déterminée par densimétrie (D6 , Mettler-Toledo, USA).

$$P_G - \rho_L g h_L = \frac{2\gamma}{R_A} \quad (4.2)$$

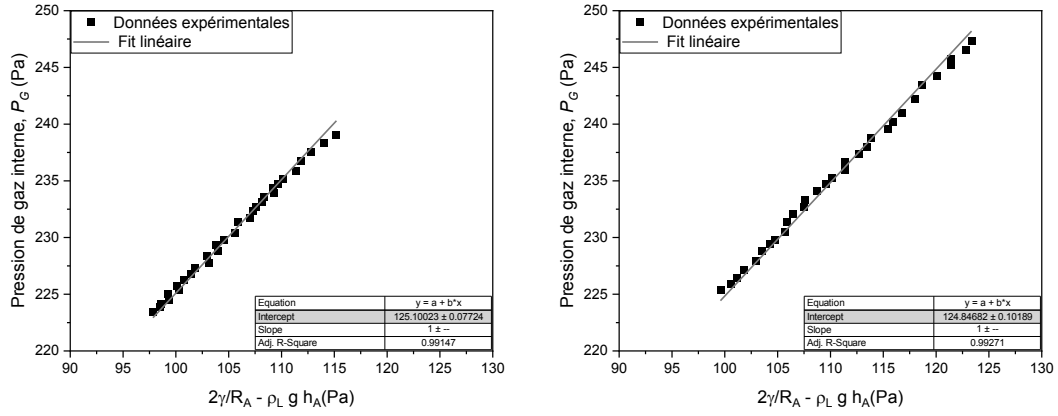


Figure 4.5 Relation P_G en fonction de $\frac{2\gamma}{R_A} - \rho_L g h_A$ pendant une expérience de dégonflement (à gauche) et de gonflement (à droite) d'une bulle et extrapolation d'un fit linéaire pour la détermination de $\rho_L g h_0$.

$$P_G - \rho_L g (h_0 - h_A) = \frac{2\gamma}{R_A} \quad (4.3)$$

$$P_G = \frac{2\gamma}{R_A} - \rho_L g h_A + \rho_L g h_0 \quad (4.4)$$

L'Eq. (4.4) établit une relation linéaire entre P_G et le terme $\frac{2\gamma}{R_A} - \rho_L g h_A$. Nous portons en Fig. 4.5 l'évolution de cette relation pendant une expérience de dégonflement/gonflement.

Nous extrapolons un fit linéaire de coefficient directeur égal à 1 sur les dix valeurs les plus proches de l'état de référence de la bulle pour obtenir l'ordonnée à l'origine $\rho_L g h_0$: si la valeur de l'ordonnée à l'origine en dégonflement est égale à celle en gonflement (à l'erreur expérimentale près) alors l'étalonnage est considéré comme valide. Nous faisons la moyenne des deux valeurs de l'ordonnée à l'origine pour déterminer la grandeur $\rho_L g h_0$ (Eq. 4.4). Cette valeur permet alors de déterminer ΔP à partir de

$$\Delta P = P_G - \rho_L g (h_0 - h_A) \quad (4.5)$$

Cette détermination reste valide à deux conditions. D'abord la hauteur de l'aiguille ne doit pas être modifiée pendant tout le déroulement de l'expérience. De plus le niveau de liquide dans la cuve est maintenu constant en utilisant systématiquement le module d'échange de phase liquide. Le réglage de ce module assure un niveau de remplissage constant. Il est arrêté pour les mesures avec déformation de la bulle.

4.6 Adsorption de multicouches sur bulle montante

Le temps de relaxation de la première monocouche est défini avant le début de l'expérience. L'adsorption des couches supplémentaires est réalisé avec le module d'échange de phase liquide. La pompe péristaltique est réglée sur la vitesse maximale. Après des tests préliminaires avec une solution de colorant alimentaire, il a été estimé que faire passer 200 mL par le module d'échange permet de remplacer totalement une première phase liquide par une seconde. A la vitesse maximale, ce volume de liquide circule dans le module d'échange en dix-sept minutes.

Entre l'injection des solutions contenant respectivement soit des polyanions (NaPSS) soit des polycations (PAH), la phase liquide dans la cuvette est remplacée par de la solution saline qui permet de rincer la cuvette et d'éviter que les phases liquides qui contiennent les polymères se mélangent. Ce mélange pourrait mener à la formation de

complexes PSS/PAH en solution, ce qui nuirait à la bonne adsorption alternée de polyélectrolytes inversement chargés. Le module d'échange de phase liquide est arrêté après le passage de solution saline, avant d'injecter une solution contenant des polyélectrolytes. C'est à ce moment que les expériences de rhéologie dilatationnelle commencent. Une fois les expériences terminées, le module est redémarré. Exceptées les phases de déformation (sinusoïdales ou linéaires), les échanges successifs de phases liquides sont faits sans interruption du module : dès que 200 mL d'une solution ont été injectés, le tube qui permet l'injection est transféré dans un becher contenant la phase liquide suivante.

4.7 Rhéologie dilatationnelle

Avant chaque séquence de déformation d'une bulle, le maintien automatique de l'aire de la bulle dans son état de référence est désactivé quand nos expériences sont pilotées manuellement.

Mesures en dégonflement/gonflement. Les mesures d'évolution de la tension de surface en dégonflement/gonflement ont été pilotées de deux façons différentes. Soit manuellement en imposant une consigne de variation de volume en mm^3/s et en arrêtant manuellement la variation de volume une fois le volume ciblé atteint, suivi par un maintien piloté en aire de la bulle dans son nouvel état avec comme consigne l'aire finale. Soit en écrivant des procédures dans le logiciel du tensiomètre en précisant plusieurs paramètres : le type de variation de volume, le volume de départ, le volume cible, le temps de maintien initial si désiré, le temps alloué à la variation de volume.

Mesures en déformation sinusoïdale. Les mesures ont été pilotées en imposant l'aire de référence en mm^2 , l'amplitude de la variation d'aire en mm^2 , la période en secondes, le nombre de déformations ainsi qu'un nombre de cycles blancs sans déformation en fin d'expérience pour assurer un retour et maintien dans l'état de référence après les déformations. Pour les phases de déformation à des amplitudes de déformations différentes, nous commençons par l'amplitude la plus faible en continuant par ordre croissant d'amplitude. De même les mesures à fréquence variable sont effectuées par ordre croissant de fréquence.

Au cours des cycles successifs de déformation la valeur moyenne de ΔP peut dériver légèrement, comme présenté Fig. 4.6. Ce comportement est aléatoire et nous n'en avons pas d'explication. Comme il apparaîtra Section 4.8, nous avons besoin de connaître ΔP_0 , la valeur de ΔP dans l'état de référence non-déformé. Nous avons adopté deux méthodes équivalentes pour tenir compte de cette dérive. Dans la première, nous fixons la valeur de ΔP_0 en moyennant cent valeurs de ΔP , mesurées au voisinage de l'état de référence (cinq en compression et cinq en dilatation, pour chacun des dix cycles de déformation). Dans une seconde approche, adoptée dans l'approche GSD (Sections 4.9.2 et 8.4), nous effectuons une moyenne glissante sur une période de la valeur de $\Delta P(t)$, construisons une fonction d'interpolation $p_0(t)$ de cette succession de valeurs moyennes et nous utilisons $\Delta P(t) - p_0(t) + \langle p_0(t) \rangle$ pour toutes les analyses. Cette dernière méthode est très efficace pour corriger une dérive éventuelle de ΔP et permet ensuite de moyenner les mesures des cycles sinusoïdaux.

4.8 Modèles d'élasticité

Nous utilisons les résultats de Ginot *et al.*¹⁰⁷ avec les formules simplifiées valables pour des bulles parfaitement sphériques. Les corrections dues à cette approximation sont négligeables pour nos bulles dont la taille est suffisamment grande par rapport à la taille

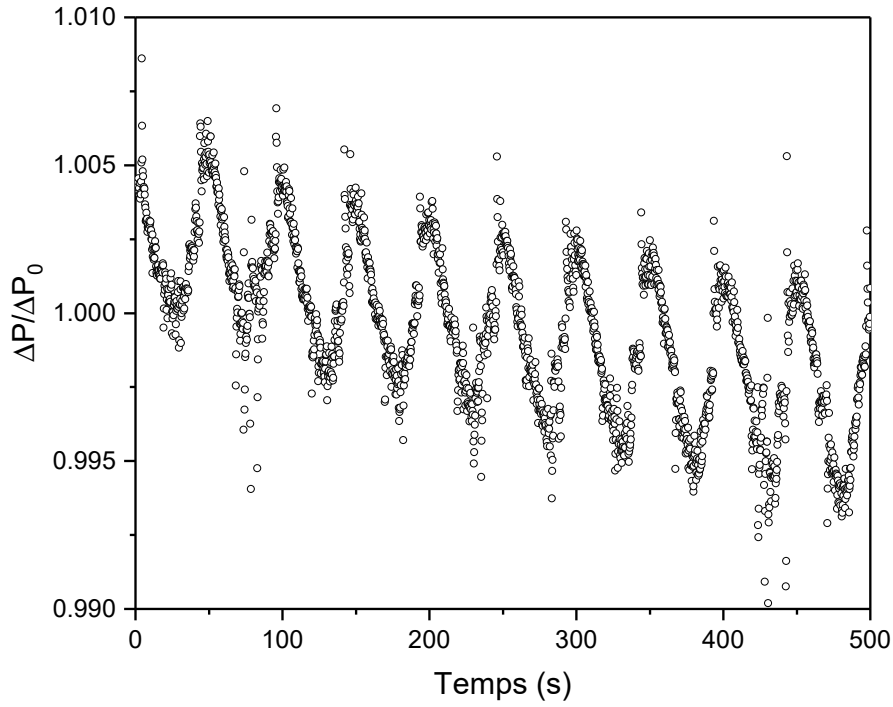


Figure 4.6 Dérive de la pression ΔP au cours du temps pendant les déformations sinusoïdales successives d'amplitude 5 % (en aire) d'une monocouche de NaPSS.

de l'aiguille.¹⁰⁷ A leur suite, nous introduisons le nombre élastocapillaire α , qui permet de comparer le module élastique dilatationnel K de l'interface et la tension de surface dans l'état de référence, γ_0 :

$$\alpha = \frac{K}{\gamma_0}, \text{ nombre élastocapillaire.} \quad (4.6)$$

On peut ainsi écrire la contrainte élastique normalisée en fonction du nombre élastocapillaire et de $\lambda_A = A/A_0$, la variation d'aire, pour différents modèles d'élasticité.¹⁰⁷ En utilisant l'hypothèse de sphéricité parfaite, indépendamment de la tension de surface et de la réponse élastique, la différence de pression normalisée à l'interface peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta \hat{P} = \frac{\Delta P}{\Delta P_0} = \frac{\hat{\sigma}}{\sqrt{\lambda_A}}, \text{ équation de Laplace généralisée} \quad (4.7)$$

où $\hat{\sigma} = \gamma/\gamma_0$.

Elasticité de Gibbs. Le module élastique dilatationnel d'une interface liquide K_{Gibbs} est défini par la variation de la tension interfaciale avec l'aire de l'interface A :

$$\sigma(A) = \gamma_0 + K_{Gibbs} \ln(\lambda_A), \quad (4.8)$$

qu'on peut réécrire comme :¹⁰⁷

$$\hat{\sigma} = \frac{\sigma}{\gamma_0} = 1 + \alpha \ln(\lambda_A). \quad (4.9)$$

Pour une interface présentant une élasticité solide, plusieurs modèles sont possibles et Ginot *et al.*¹⁰⁷ en examinent deux.

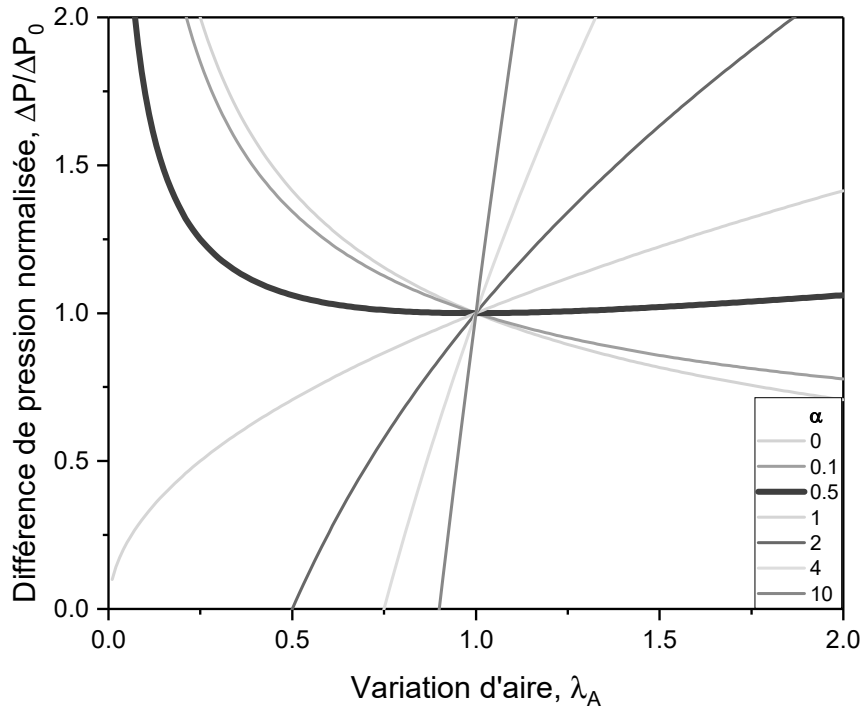


Figure 4.7 Evolution de ΔP en fonction de la déformation de l'aire λ_A selon l'équation 4.11 pour différentes valeurs du nombre élastocapillaire α . $\lambda_A < 1$: compression surfacique.

Modèle de Hooke. Pour les petites déformations le modèle de Hooke est le plus simple :

$$\hat{\sigma} = 1 + \alpha(\lambda_A - 1) \quad (4.10)$$

En utilisant l'Eq. 4.7 on peut alors exprimer la différence de pression à l'interface uniquement en fonction du nombre élastocapillaire et de la variation d'aire

$$\frac{\Delta P}{\Delta P_0} = \frac{1}{\sqrt{\lambda_A}}(1 - \alpha) + \alpha\sqrt{\lambda_A} \quad (4.11)$$

La Fig. 4.7 montre qu'aux petites déformations ($\lambda_A \approx 1$) le sens de variation de la fonction $\frac{1}{\sqrt{\lambda_A}}(1 - \alpha) + \alpha\sqrt{\lambda_A}$ s'inverse en fonction de la valeur de α . Pour $\alpha > 0,5$ la fonction devient croissante sur l'intervalle de λ_A considéré. Ainsi si l'élasticité de la peau entourant une bulle augmente suffisamment par rapport à la tension de surface, la relation entre pression et déformation ne correspond plus au comportement habituel d'une bulle donné par l'équation de Young-Laplace. Elle devient similaire à celle attendue pour un ballon élastique. Pour cette raison, nous appelons ces objets des "bullons" ("bubbloons" en anglais).

Modèle Néo-Hooke. Le modèle Néo-Hooke permet de tenir compte d'une éventuelle non-linéarité dans la déformation d'une capsule sphérique :

$$\hat{\sigma} = 1 + \frac{\alpha}{3}(1 - \lambda_A^{-3}) \quad (4.12)$$

De nouveau, en utilisant l'Eq. (4.7), la différence de pression peut s'exprimer en fonction du nombre élastocapillaire et de la variation d'aire :

$$\frac{\Delta P}{\Delta P_0} = \frac{1}{\sqrt{\lambda_A}}(1 + \frac{\alpha}{3}(1 - \lambda_A^{-3})) \quad (4.13)$$

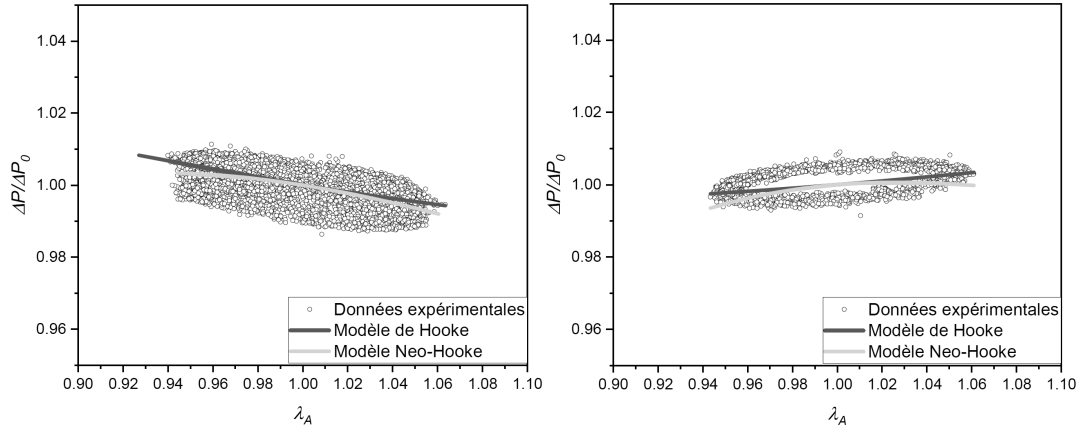


Figure 4.8 Superposition des modèles de Hooke et Néo-Hooke sur les données expérimentales pour la détermination du nombre élastocapillaire α près l'adsorption d'une couche (NaPSS, à gauche) et de deux couches ([PSS/PAH], à droite).

Dans la limite des petites déformations, $\lambda_A \approx 1$, les modèles de Gibbs (Eq. 4.9) et Néo-Hooke (Eq. 4.12) se réduisent à la même expression que le modèle de Hooke (Eq. 4.10).¹⁰⁷

4.9 Détermination du module élastique dilatationnel K

Nous avons utilisé successivement plusieurs approches à mesure que l'ajout de couches successives compliquait l'analyse des courbes de Lissajous $\Delta \hat{P}(\lambda_A)$.

4.9.1 Approche simple

Pour mesurer l'élasticité de la première couche de NaPSS en cours de relaxation, nous avons utilisé le modèle de Hooke qui est équivalent aux modèles de Gibbs et Neo-Hooke à petite déformation.

Un code Matlab a été développé pour superposer les modèles élastiques à nos données en représentation de Lissajous. Nous renseignons le nombre de déformations sinusoïdales ainsi que la fréquence, les données expérimentales sont d'abord lissées puis le script détermine une valeur moyenne de ΔP_0 pour chaque cycle de déformation à partir de six valeurs voisines de l'état de référence, trois en compression et trois en dilatation. Ensuite les trois modèles élastiques de Gibbs, Hooke et Néo-Hooke sont superposés sur les données lissées en passant par les extremas de la figure de Lissajous $\Delta P(\lambda_A)$. Enfin le script renvoie les valeurs du nombre élastocapillaire déterminées par la superposition de chaque modèle sur chaque cycle. Nous faisons la moyenne des valeurs obtenues par superposition d'un modèle, pour chacun des modèles. Cette valeur moyenne est ensuite utilisée multipliée par γ_0 la tension de surface dans l'état de référence pour déterminer le module K . La valeur choisie pour γ_0 est la première valeur dans chaque expérience de déformation sinusoïdale. Ainsi il a été possible de mesurer l'évolution des propriétés élastiques de la couche de NaPSS au cours de sa relaxation (Section 7.3).

Toutefois, à mesure que le nombre de couches augmente, les cycles de Lissajous se déforment de plus en plus et cessent d'être des ellipses pour ressembler à des bananes plus ou moins symétriques. Dans un premier temps, nous avons modifié le code Matlab pour essayer de prendre en compte cet aspect. Les valeurs de ΔP correspondant à la même valeur de λ_A au cours de la dilatation et de la compression sont moyennées et la courbe obtenue est ajustée au moyen des deux modèles Hooke et Néo-Hooke. Dans la plupart des cas, il est cependant impossible d'obtenir une confirmation visuelle de la qualité de l'ajustement de l'asymétrie ainsi effectué (Fig. 4.8).

Ces problèmes ont deux origines principales. Les modèles élastiques Hooke et Néo-Hooke n'ont pas de composante dissipative et ils ne peuvent pas prendre en compte la forme ellipsoïdale des courbes de Lissajous induite par l'apparition d'une dissipation visqueuse. Par ailleurs, la forme asymétrique de ces dernières est un aspect bien connu dans la rhéologie dilatationnelle et ne peut être décrite par des équations symétriques.⁵⁷

La solution à ces problèmes est apportée par l'approche GSD (General Stress Decomposition) originellement proposée par Yu *et al.*¹⁰⁸ dans un contexte de rhéologie de cisaillement classique en volume, en particulier dans le régime oscillatoire de grandes déformations (Large Amplitude Oscillatory Shear).

4.9.2 Approche GSD (General Stress Decomposition)

Une déformation sinusoïdale de la forme $\lambda = \lambda_0 \sin(\omega t)$ (avec λ_0 l'amplitude et ω la fréquence angulaire) conduit à une réponse dont la forme générale est décrite par une série de Fourier contenant des harmoniques paires et impaires.

$$\sigma(t) = \sum_{k=0}^{\infty} q_k \sin(k\omega t + \delta_k) \quad (4.14)$$

Cette somme peut être décomposée en une somme de sinus et de cosinus d'harmoniques paires ou impaires en utilisant la relation $\sin(k\omega t + \delta_k) = \sin(\delta_k) \cos(k\omega t) + \cos(\delta_k) \sin(k\omega t)$, ce qui permet d'inclure les déphasages δ_k dans les coefficients numériques :

$$\begin{aligned} \sigma(t) = & \sum_{k=0}^{\infty} b'_{2k+1} \sin((2k+1)\omega t) \\ & + \sum_{k=0}^{\infty} a'_{2k+1} \cos((2k+1)\omega t) \\ & + \sum_{k=0}^{\infty} c'_{2k} \sin(2k\omega t) \\ & + \sum_{k=0}^{\infty} d'_{2k} \cos(2k\omega t) \end{aligned} \quad (4.15)$$

En utilisant les polynômes de Tchebichev de première et seconde espèce, resp. $T_k(x)$ et $U_k(x)$, on peut alors transformer les termes $\cos(k\omega t)$ et $\sin(k\omega t)$ en sommes de puissances de $\sin(\omega t)$ et de $\cos(\omega t)$:

$$\cos(k\omega t) = T_k(\cos(\omega t)) \quad (4.16a)$$

$$\sin((k+1)\omega t) = \sin(\omega t) U_k(\cos(\omega t)) \quad (4.16b)$$

En posant $x = \sin(\omega t)$ et $y = \cos(\omega t)$ on peut alors réécrire l'Eq. (4.14) comme une fonction de puissances de x et y :

$$\sigma(x, y) = \tau_1(x) + \tau_2(y) + \tau_3(x, y) + \tau_4(y) \quad (4.17)$$

avec

$$\tau_1 = \sum_{k=0}^{\infty} b_{2k+1} x^{2k+1} \quad (4.18a)$$

$$\tau_2 = \sum_{k=0}^{\infty} a_{2k+1} y^{2k+1} \quad (4.18b)$$

$$\tau_3 = xy \sum_{k=0}^{\infty} c_{2k} y^{2k} \quad (4.18c)$$

$$\tau_4 = \sum_{k=0}^{\infty} d_{2k} y^{2k} \quad (4.18d)$$

Les fonctions τ_i sont des fonctions paires ou impaires de x et y avec les propriétés de symétrie suivantes :

$$\tau_1(-x) = -\tau_1(x) \quad (4.19a)$$

$$\tau_2(-y) = -\tau_2(y) \quad (4.19b)$$

$$\tau_3(-x, y) = \tau_3(x, -y) = -\tau_3(x, y) \quad (4.19c)$$

$$\tau_3(-x, -y) = \tau_3(x, y) \quad (4.19d)$$

$$\tau_4(-y) = \tau_4(y) \quad (4.19e)$$

Après avoir défini une interpolation de la fonction $s_1 = \sigma(x, y)$, on peut alors construire les fonctions $s_2 = \sigma(-x, y)$, $s_3 = \sigma(x, -y)$ et $s_4 = \sigma(-x, -y)$. En utilisant les symétries (4.19), on obtient :

$$s_1 = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \tau_4 \quad (4.20a)$$

$$s_2 = -\tau_1 + \tau_2 - \tau_3 + \tau_4 \quad (4.20b)$$

$$s_3 = \tau_1 - \tau_2 - \tau_3 + \tau_4 \quad (4.20c)$$

$$s_4 = -\tau_1 - \tau_2 + \tau_3 + \tau_4 \quad (4.20d)$$

A partir des Eqs. (4.20) on peut facilement calculer les τ_i (Eqs 4.18).¹⁰⁸ Enfin les coefficients de Fourier de $\sigma(t)$ sont obtenus par simple intégration numérique des τ_i :¹⁰⁸

$$a'_{2k+1} = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \cos((2k+1)x) \tau_2(x) dx, \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (4.21a)$$

$$b'_{2k+1} = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \sin((2k+1)x) \tau_1(x) dx, \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (4.21b)$$

$$c'_{2k} = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \sin(2kx) \tau_3(x) dx, \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (4.21c)$$

$$d'_0 = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \cos(2kx) \tau_4(x) dx, \quad (4.21d)$$

$$d'_{2k} = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \cos(2kx) \tau_4(x) dx, \quad k = 1, 2, \dots \quad (4.21e)$$

Bykov *et al.*¹⁰⁹ et, plus récemment, de Groot *et al.*¹¹⁰ ont étendu cette approche à la rhéologie dilatationnelle.

Nous adaptons leur description, pour exprimer la tension superficielle comme dans l'Eq. (4.14) avec $\sigma(t) = \gamma_{eff}(t) - \gamma_0$, où $\gamma_{eff}(t) = R(t)\Delta P(t)/2$ est calculé à partir du rayon de l'apex $R(t)$ et de la différence de pression à l'interface $\Delta P(t)$ et $\gamma_0 = R_0\Delta P_0/2$ correspond à ces valeurs dans l'état de référence, avant la déformation sinusoïdale.

La figure 4.9 montre un exemple typique de courbe de Lissajous asymétrique et sa décomposition de $\gamma_{eff}(\lambda_A) - \gamma_0$ en quatre composantes τ_i . Nous effectuons cette décomposition sur la moyenne des cycles calculée en excluant le premier et le dernier. Après divers essais, nous avons stabilisé le protocole sur des séquences de dix cycles.

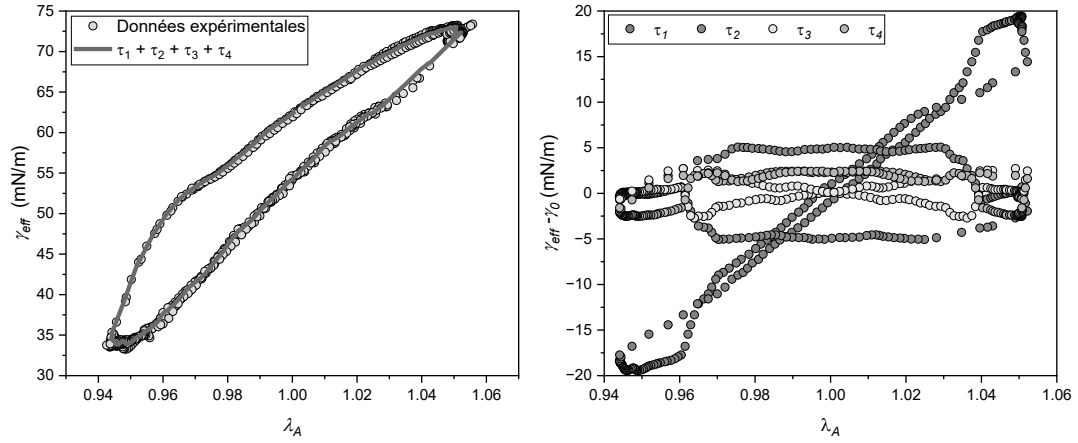


Figure 4.9 (à gauche) Courbe expérimentale de Lissajous typique (ligne grise, 10 cycles de déformation, $f = 0.02$ Hz, $A_0 = 0.05$) et sa reconstruction (ligne rouge) à partir des quatre composantes τ_i obtenues par l'approche GSD sur la moyenne des cycles (à droite) après l'adsorption de 4 couches $([PSS/PAH]_2)_2$ de polyélectrolytes.

L'amplitude de l'harmonique fondamentale de τ_1 définit le module élastique dilatationnel, $K' = b'_1/\lambda_0$, et celle de τ_2 le module visqueux dilatationnel, $K'' = a'_1/\lambda_0$, dans le cas d'une réponse linéaire.¹⁰⁹ La non-linéarité de la courbe de Lissajous est due aux composantes τ_3 et τ_4 et reflète la non-linéarité de γ dans l'équation d'état de l'interface.¹¹⁰ Dans la plupart de nos expériences, $\tau_1(\lambda_A)$ est une droite, à l'erreur expérimentale près. L'utilisation de l'approche simple (Section 4.9.1) est donc possible sur τ_1 et conduit à des valeurs de K identiques à K' , à l'erreur expérimentale près.

4.10 CMD (Capillary Meniscus Dynamometry)

Il est possible à partir des données obtenues lors des expériences de dégonflement/gonflement de déterminer s'il existe des contraintes anisotropes et inhomogènes à l'interface, ce qui permet de déterminer l'état physique dans lequel se trouve les chaînes de polyélectrolytes adsorbées à l'interface. La CMD (de l'anglais, Capillary Meniscus Dynamometry) est une méthode d'analyse du profil numérisé d'une bulle axisymétrique introduite par Danov *et al.*¹¹¹ Cette technique diffère de l'analyse de forme classique par superposition du modèle de Young-Laplace sur le profil de la bulle, utilisée pour déterminer la tension de surface en faisant l'hypothèse que celle-ci est homogène et isotrope sur toute la surface de la bulle. A partir du moment où l'interface présente une élasticité de type solide, cette hypothèse devient fautive, en particulier parce que la bulle peut se déformer seulement dans le sens méridien au voisinage de l'aiguille. Il faut donc revenir aux équations de base qui décrivent l'équilibre des contraintes tangentielles et normales en tout point de la bulle, dont le profil est paramétrisé en coordonnées cylindriques (Fig. 4.10) :

$$\kappa_s \sigma_s + \kappa_\phi \sigma_\phi = p_s \quad (4.22a)$$

$$\frac{d}{dr}(r\sigma_s) = \sigma_\phi \quad (4.22b)$$

où σ_s et σ_ϕ représentent respectivement les composantes méridionales et parallèles de la tension de surface, κ_s et κ_ϕ les courbures méridionales et parallèles, et p_s est la différence de pression locale au niveau de l'interface au point d'abscisse curviligne $s(z)$. Cette

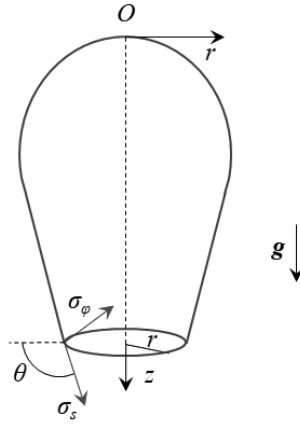


Figure 4.10 Croquis d'une bulle montante; σ_s et σ_ϕ sont les deux composantes principales de la tension superficielle agissant le long des "méridiens" et des "parallèles".

pression est simplement la valeur mesurée de ΔP_0 (Section 4.5) modifiée par la pression d'Archimède qui varie en fonction de l'altitude z : $p_s = \Delta P_0 + g z \Delta \rho$.

En photographiant le profil de la bulle et en mesurant la pression interne de gaz tout au long de l'expérience, il est alors possible pendant une expérience de compression linéaire de déterminer la variation de ces contraintes en chaque point du profil de la bulle et de déterminer l'apparition de contraintes anisotropes et inhomogènes. L'existence de telles contraintes témoigne de l'état physique de la couche puisqu'elles n'apparaissent que dans le cas où l'élasticité est de type solide.

La résolution des Eqs. (4.22) implique des dérivées numériques, que Danov *et al.* ont proposé de réaliser à partir d'une paramétrisation du profil par une succession de paraboles locales.¹¹¹ Toutefois en utilisant cette méthode, nous avons obtenu beaucoup d'erreurs numériques. Nous avons donc préféré utiliser une somme de polynômes de Tchebychev pour paramétriser globalement l'interface, comme proposé plus récemment par Nagel *et al.*¹¹² mais en conservant l'origine de l'axe z à l'apex de la bulle. Dans cette région, il est alors plus facile de garder une interpolation parabolique. En pratique, nous interpolons donc le profil par une parabole au voisinage de l'apex et par une somme de polynômes de Tchebychev sur le reste du profil. Le raccord des deux interpolations génère rarement des sauts lors de la différentiation numérique. La somme des polynômes est tronquée quand la valeur de leurs coefficients devient voisine de l'erreur de numérisation du profil de la bulle, de l'ordre du μm . Cette résolution est inférieure aux dimensions des pixels de la caméra ($\approx 7 \mu\text{m}$) grâce à l'augmentation de la taille des images par un facteur 5 en utilisant l'algorithme d'interpolation bilinéaire du logiciel *Fiji (ImageJ)*.

Les mesures permettant l'analyse par CMD ont été réalisées à partir d'expériences de compression/dilatation sur une bulle d'aire 17 mm^2 après l'adsorption de chaque couche de polyelectrolytes jusqu'à six couches. La bulle est d'abord dégonflée, la variation d'aire est de 15 % puis est regonflée jusqu'à son état de référence.

Les expériences de compression/dilatation sont pilotées en variation de volume avec une consigne de $\pm 0,05 \text{ mm}^3/\text{s}$. Nous faisons l'acquisition chaque seconde d'un point de mesure et d'une photo du profil de la bulle.

Influence du traitement hydrophobe. La Fig. 4.11 montre l'évolution de σ_s et σ_ϕ le long du profil de la bulle lors de tests préliminaires dans l'eau pure. En l'absence de traitement hydrophobe (Fig. 4.11, gauche), σ_s et σ_ϕ se confondent témoignant de l'isotropie des contraintes le long du profil de la bulle avec une légère variation dans la région proche de l'aiguille ($z > 2 \text{ mm}$). Dans cette région, l'effet du mouillage de l'aiguille n'est pas pris en compte par l'équation de Laplace-Young. Nous remarquons que la description du profil au niveau de l'apex de la bulle ($z < 0,1 \text{ mm}$) est légèrement bruitée.

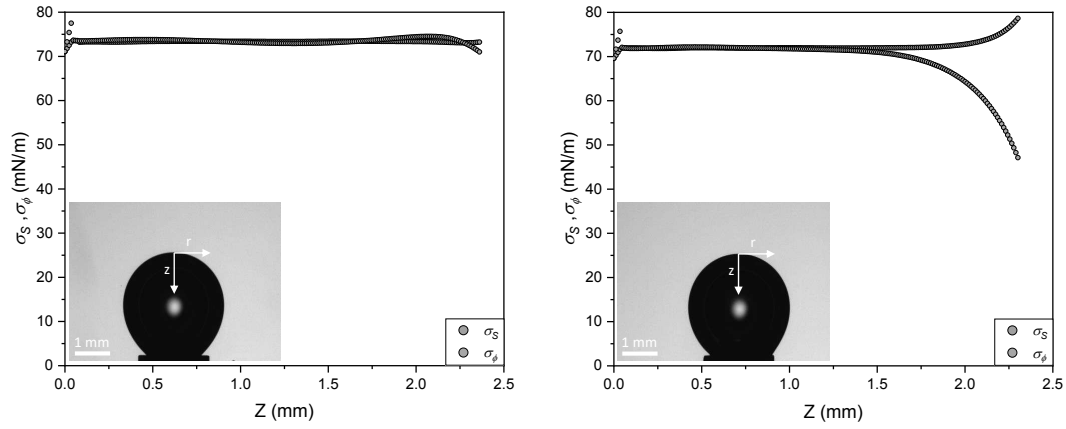


Figure 4.11 Profil des contraintes σ_s et σ_ϕ le long du profil gauche d'une bulle de gaz dans l'eau pure au bout d'une aiguille non-traitée (à gauche) et d'une aiguille ayant subi un traitement hydrophobe (à droite).

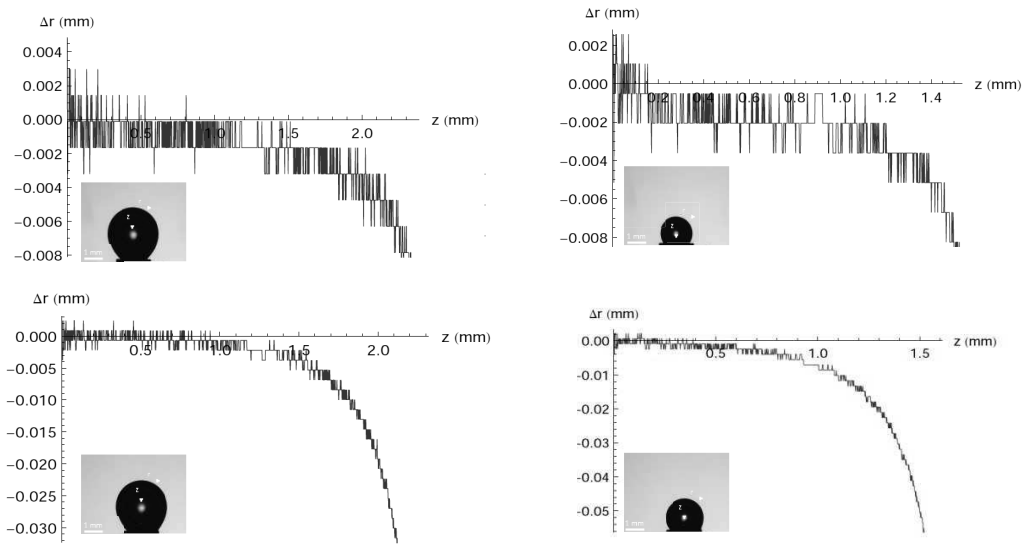


Figure 4.12 Différence entre les profils $r(z)$ droit et gauche d'une bulle au cours d'un dégonflement linéaire. (en haut) Aiguille non-traitée. (en bas) Aiguille traitée hydrophobiquement.

Malgré le bon réglage de la verticalité de la bulle, une légère dissymétrie peut exister entre les profils droit et gauche de la bulle comme le montre la Fig. 4.12. En l'absence de traitement elle est de l'ordre de $10 \mu\text{m}$, c'est à dire de l'ordre d'un pixel et donc très faible et reste constante au long d'une expérience de dégonflement (Fig. 4.12, haut). Cependant le traitement hydrophobe amplifie ce phénomène qui est alors de l'ordre de $30 \mu\text{m}$ et qui augmente jusqu'à $50 \mu\text{m}$ avec le dégonflement (Fig. 4.12, bas).

Le traitement hydrophobe a pour conséquence de déformer légèrement la bulle au niveau de l'aiguille. Ce phénomène influe sur les contraintes σ_s et σ_ϕ et son ampleur augmente au cours du dégonflement de la bulle (Fig. 4.13).

Pour limiter les effets du traitement hydrophobe, l'extrémité de l'aiguille est polie avec du papier de verre (Al_2O_3 - 2400 RS France) ce qui permet de réduire les déformations du profil de la bulle induites par le traitement hydrophobe et les variations de σ_s et σ_ϕ aux grandes valeurs de z .

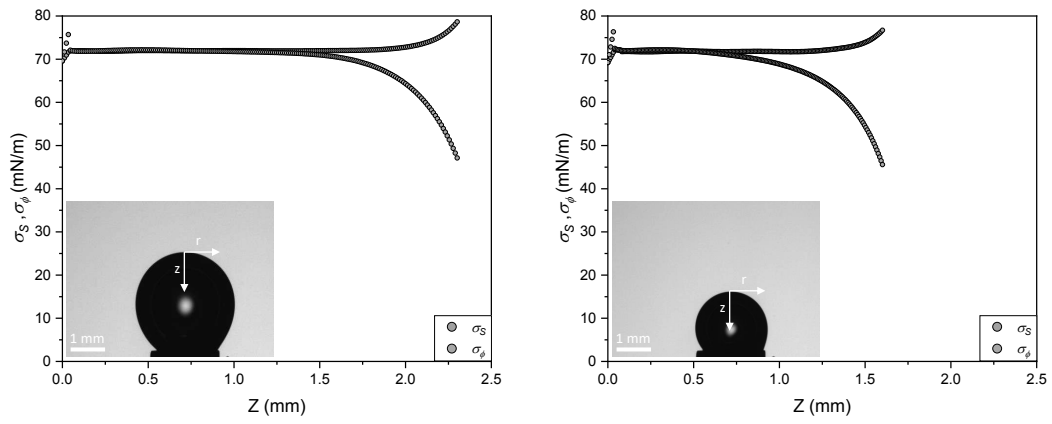


Figure 4.13 Profil des contraintes σ_s et σ_ϕ le long du profil gauche d'une bulle de gaz dans l'eau pure au bout d'une aiguille ayant subi un traitement hydrophobe avant dégonflement (à gauche) et après dégonflement (à droite).

Chapitre 5

Rhéologie de cisaillement

5.1 Dispositif expérimental

Les expériences de rhéologie de cisaillement ont été réalisées avec un rhéomètre Discovery™ HR30 (TA Instruments) équipé d'une géométrie DWR (Double Wall Ring). Celle-ci se compose d'une cellule d'échange cylindrique (Fig. 5.1), qui permet l'échange de la phase liquide grâce à des ports d'injection/ponction tout en gardant la hauteur de l'interface constante. Le cisaillement de l'interface est effectué par un anneau de section losange positionné de telle manière que le grand axe du losange soit exactement au niveau de l'interface.¹¹³ Ce réglage est très délicat et doit surtout être conservé pendant l'échange de la phase liquide. Afin de garder un taux d'humidité constant au-dessus de l'interface, une coupelle en verre remplie d'eau à température ambiante est disposée au centre de la cellule. Une chape en aluminium, usinée dans notre institut, est déposée sur l'ensemble afin d'éviter les phénomènes d'évaporation de la phase liquide qui ferait s'infléchir l'interface. Cette chape est percée en son centre pour permettre la rotation de la géométrie sans frottement.

Les solutions saline et de polyélectrolytes utilisées dans ce chapitre sont préparées selon le protocole décrit en Section 3.1. Avant chaque expérience le rhéomètre est calibré selon les procédures indiquées par le constructeur : trois calibrations pour le moteur, le palier magnétique puis la géométrie sont réalisées.

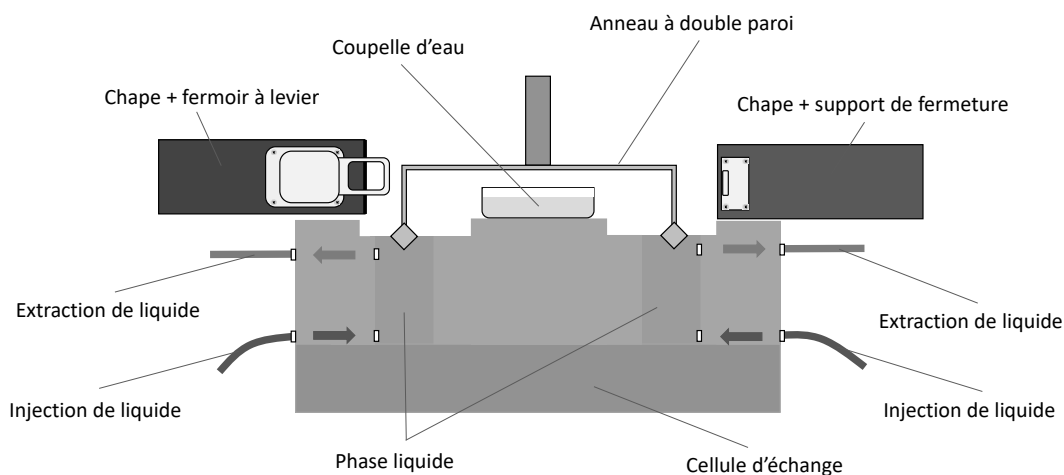


Figure 5.1 Schéma en coupe de la géométrie avec cellule d'échange et sa chape métallique contre l'évaporation en position fermée.

5.2 Protocole de lavage

Entre deux expériences, la cellule est remplie d'eau Milli-Q et brossée à l'écouvillon. Le protocole de lavage de la cuve qui s'ensuit est le même que celui décrit en Section 4.2. L'anneau est soumis au même protocole mais au lieu d'être séché à l'azote, il est rincé sous un filet d'eau milli-Q pour éviter de le tordre. L'anneau et la cellule sont stockés dans un cristallisoir couvert entre deux expériences.

5.3 Remplissage de la cellule et mise en place de la géométrie

La cellule est remplie jusqu'au niveau de l'ergot par une solution de NaPSS à une concentration 4,8 mM à l'aide d'une pipette Pasteur. Cet ergot permet d'éviter de former un ménisque au contact de la paroi. Pour s'assurer que l'interface est parfaitement plane, une lampe LED est posée sur la cellule de manière à pouvoir discerner le reflet des LED sur l'interface. Si l'interface est plane, le reflet est net, dans le cas contraire le reflet est distordu par la courbure de l'interface. La courbure éventuelle de l'interface est corrigée en modifiant le volume de liquide à l'aide d'une seringue.

Ensuite nous retirons la lampe LED et la géométrie est abaissée manuellement au niveau de l'interface à pleine vitesse. Quand la géométrie est distante de quelques millimètres de l'interface, l'abaissement continue avec un pas de 10 $\mu\text{m}/\text{seconde}$. L'instant où le rhéomètre indique une mesure de force normale correspond au contact entre la géométrie et l'interface. L'abaissement supplémentaire est piloté par le logiciel du rhéomètre : nous imposons une consigne pour abaisser la géométrie de 500 μm supplémentaires jusqu'au niveau où elle est immergée jusqu'à la moitié de sa hauteur.

Enfin, la lampe LED est remplacée et l'excès de liquide est ponctionné pour corriger la courbure de l'interface si nécessaire avant le début de l'expérience. La lampe est retirée, la coupelle en verre est placée au centre et la chape est délicatement remplacée avant le début des mesures.

5.4 Échange de phases liquides

Procédé expérimental. La cellule dispose de connectiques composées de tubes en poly(chlorure de vinyle) et de férules en poly(propylène) pour assurer l'étanchéité du système pendant l'échange de phase liquide. Les tubes des voies d'injection et de ponction sont connectés à un pousse-seringue à deux voies indépendantes (Pump 33 DDS - Harvard Apparatus) permettant de piloter indépendamment la voie d'injection et la voie de ponction sur lesquelles sont montées deux seringues de 60 mL (BD Plastipak). Entre chaque seringue et le tube correspondant un connecteur trois voies (référence) est branché : ceci permet de connecter la seringue d'injection à un tube immergé dans la verrerie contenant les solutions à injecter et de remplir les seringues et de connecter la seringue de ponction à la poubelle à déchet liquide. La figure 5.2 décrit les différentes étapes réalisées pour échanger la phase liquide.

Ce processus est répété quatre fois pour faire circuler 240 mL de solution à travers la cellule d'échange. Des expériences préliminaires avec des colorants alimentaires ont prouvé que ce volume est suffisant pour remplacer intégralement une phase liquide par une autre, l'ajout de frittés en verre au niveau des quatre points d'injection de liquide permet d'assurer un écoulement plus diffus du liquide dans la cellule d'échange en y favorisant la circulation et la diffusion dans tout le volume de liquide présent dans la cuve. Cela réduit également les vitesses d'injection et donc le cisaillement de la surface.

Ce dispositif permet de procéder à l'échange de phase liquide en réduisant au maximum la manipulation des différentes parties par l'expérimentateur : le système est sensible et la manipulation de tubes remplis de liquide peut faire varier la courbure de l'in-

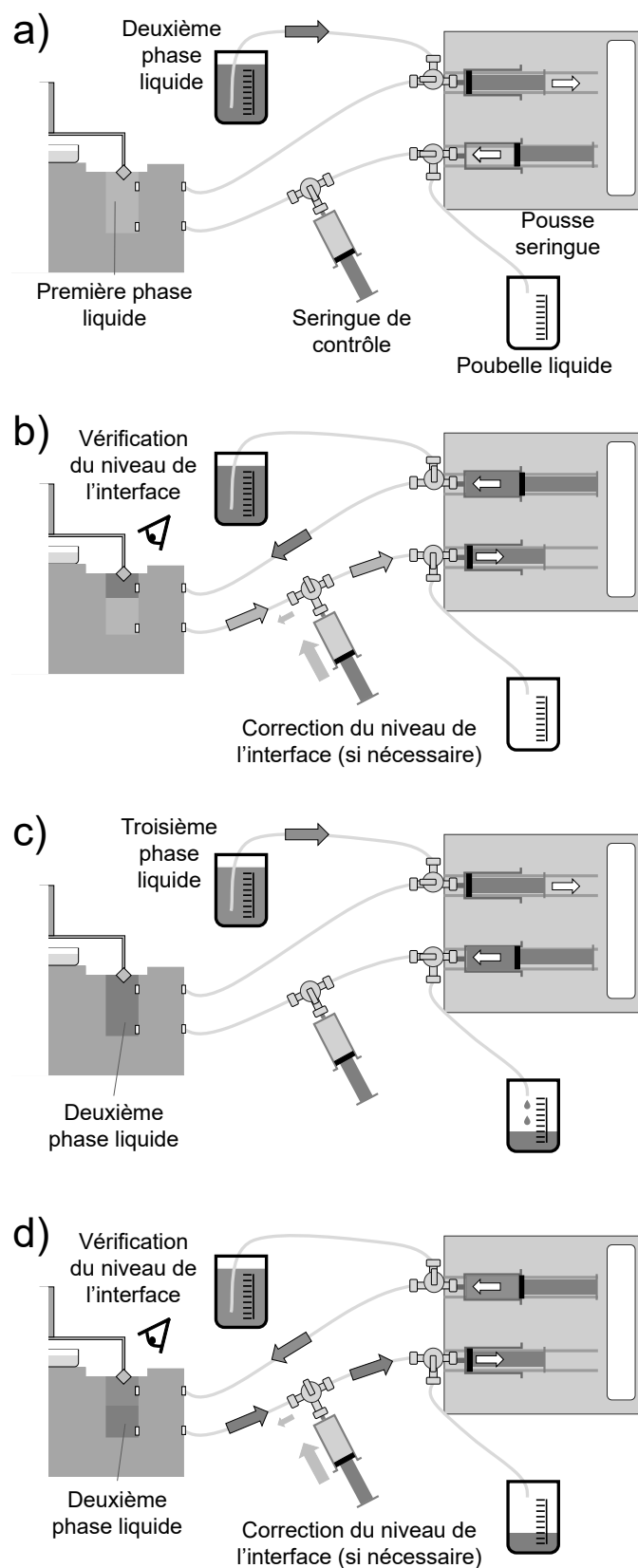


Figure 5.2 Les quatre étapes à réaliser pour injecter/rincer une phase liquide dans la géométrie. Ces étapes sont répétées alternativement pour réaliser le nombre d'échanges souhaités. (a) Remplissage du système d'échange. (b) Echange de la première phase liquide par une seconde phase liquide. (c) Remplissage de la seringue d'injection et purge de la seringue de ponction qui composent le système d'échange de phase liquide. (d) Echange de la seconde phase liquide par une troisième phase liquide.

terface dans la cellule. Ainsi, la probabilité d'altérer les propriétés viscoélastiques des couches de polyélectrolytes adsorbées à l'interface à cause d'une mauvaise manipulation est réduite au maximum.

Contrainte imposée par la circulation de liquide.

Nombre de Boussinesq. Les travaux de Schroyen *et al.* ont montré qu'en rhéologie de cisaillement, les contraintes viscoélastiques mesurées ont deux contributions : une contribution de l'interface et une contribution de la phase liquide¹¹³. Le ratio entre ces quantités peut être représenté par le nombre de Boussinesq Bo tel que décrit dans l'équation 5.1

$$Bo = \frac{\eta_s}{\eta G}, \quad (5.1)$$

où η_s représente la viscosité de cisaillement en surface dans un écoulement de cisaillement régulier (unité : Pa.s.m), η la viscosité moyenne du volume et G la longueur caractéristique de la mesure. Vandebril *et al.*¹¹⁴ expliquent que pour $Bo \gg 1$ les contraintes interfaciales dominent alors que pour $Bo \leq 1$ les propriétés de la phase liquide dominent. Cette dépendance des contraintes viscoélastiques interfaciales mesurées aux propriétés rhéologiques en volume aux faibles valeurs de Bo rappelle l'importance d'effectuer les mesures dans une phase liquide dont la composition est constante, dans notre cas : en solution saline à 0.15 M. La viscosité de la solution saline η a été mesurée avec une géométrie de double Couette à double paroi et η_s a été déterminé par le logiciel interne au rhéomètre au cours d'expériences préliminaires de cisaillement avec la géométrie en anneau.

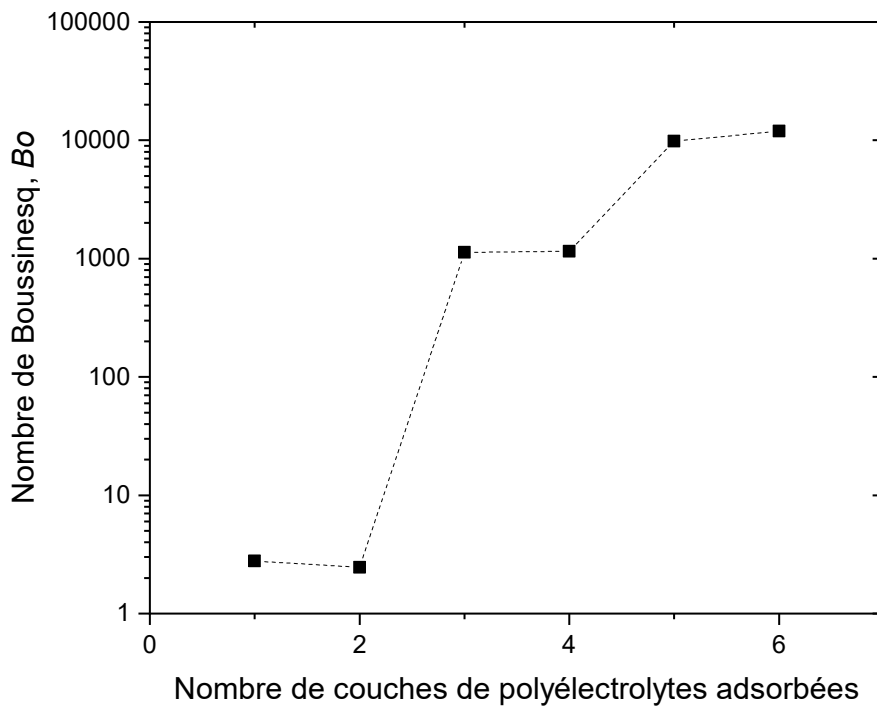


Figure 5.3 Evolution du nombre de Boussinesq en fonction du nombre de couches de polyélectrolytes adsorbées

La détermination de Bo par l'Eq. 5.1 montre Fig. 5.3 que dans notre configuration la mesure des propriétés de l'interface est très sensible aux propriétés de la phase liquide

jusqu'à l'adsorption de la troisième couche ([PSS/PAH]PSS).

Contrainte imposée par la circulation de liquide. Schroyen *et al.*¹¹³ soulignent l'importance de cette notion pour évaluer la perturbation de l'interface pendant l'échange de phase liquide. Imposer un débit trop important peut perturber les couches de polyélectrolytes adsorbées à l'interface. Ils introduisent une expression équivalant au nombre de Boussinesq Bo_{eq}

$$Bo_{eq} = \frac{|G_S^*|}{\sigma_t l}, \quad (5.2)$$

avec G_S^* le module complexe de surface, σ_t la contrainte interfaciale visqueuse et l la longueur visqueuse intrinsèque. Dans leurs calculs ils approximent $\sigma_t \approx 1,3$ mPa à un débit de circulation de liquide de 0,1 mL/s et estiment que l est égale à la hauteur de liquide dans la cuve.

Les auteurs expliquent qu'imposer un débit liquide de 6 mL/min permet d'obtenir $Bo_{eq} = 67$ en approximant une valeur de $G_S^* \approx 1$ mN/m. Nos expériences préliminaires (balayages temporels à une fréquence de 0,1 Hz et une amplitude de 0,08%) ont démontré que pour les interfaces où nous avons adsorbé une (NaPSS) ou deux couches de polyélectrolytes [PSS/PAH], les valeurs obtenues sont d'un ordre de grandeur inférieur $G_S^* \approx 0,1$ mN/m ramenant la valeur de Bo_{eq} à 6,7. Nous considérons que dans ces conditions, la valeur de Bo_{eq} est suffisamment supérieure à 1 pour que les contraintes visqueuses de cisaillement imposées n'endommagent pas les couches de polyélectrolytes adsorbées à l'interface. Le débit que les auteurs imposent est du même ordre de grandeur que celui que nous avons imposé pendant l'échange de phase liquide en rhéologie dilatationnelle (≈ 12 mL/min). Nous appliquons donc le même débit pendant l'échange de phase liquide, conscients qu'à débit constant les contraintes à l'interface pendant l'échange de phase liquide sont différentes en rhéologie de cisaillement et en rhéologie dilatationnelle, la cellule d'échange et les cuvettes étant très différentes. Par sécurité ce débit est utilisé pour chaque expérience.

Pour s'assurer que la mise en marche du pousse-seringue n'est pas trop abrupte, ce qui pourrait courber l'interface, le démarrage de l'échange est fait de manière progressive. Le pousse-seringue est piloté par ordinateur via un code LabVIEW qui impose une rampe de vitesse de 0 à 6 mL/min avec un incrément chaque 0,5 seconde pendant 60 secondes. Cette rampe de vitesse est conservée tout au long de l'expérience par sécurité.

Correction de la courbure. Pour chaque étape d'échange de phase liquide au cours de l'expérience, nous retirons la chape métallique et la lampe LED est placée au dessus de l'interface pour contrôler la planéité de l'interface. Malgré nos précautions, l'interface peut se courber légèrement pendant l'échange. Pour contrer ces effets une seringue contenant de la solution saline est connectée au niveau d'un des points de ponction de la cellule d'échange via un connecteur trois voies. Ceci permet de corriger manuellement la courbure de l'interface pendant les échanges de phase liquide si nécessaire en contrôlant si le reflet des LED dans l'interface reste net tout au long de l'échange.

5.5 Type de mesures et paramètres expérimentaux

Toutes les mesures de cisaillement présentées dans ce manuscrit ont été réalisées quand la cellule d'échange est remplie avec de la solution saline.

Plusieurs types de déformations sont réalisées pendant chaque expérience :

- Balayage temporel : cisaillement à amplitude A_0 et fréquence f constantes pendant un temps défini.
- Balayage en fréquence : cisaillement à amplitude A_0 constante et fréquence f croissante, d'une fréquence minimale à une fréquence maximale, puis inversement.

- Balayage en amplitude : cisaillement à fréquence f constante et amplitude A_0 croissante, d'une amplitude minimale à une amplitude maximale, puis inversement.

Chaque paramètre est précisé au moment de la discussion des différentes expériences présentées dans ce manuscrit (Chapitre 9). Les valeurs de chaque paramètre utilisé ont été définies lors d'expériences préliminaires non présentées dans ce manuscrit. Les fréquences et amplitudes imposées permettent de s'assurer que toutes les expériences se déroulent dans le domaine linéaire de déformation.

Le temps de relaxation de la première couche de NaPSS est de 300 s ou 7200 s et est précisé lors de chaque expérience. Les expériences démarrent soit après le rinçage de la cellule à la solution saline qui suit l'adsorption d'une couche de PAH, soit après un temps de repos en solution de 3600 secondes.

Chapitre 6

Microfluidique

6.1 Fabrication des puces

6.1.1 Usinage des moules

Les moules sont d'abord modélisés avec le logiciel Solidworks (Dassault Systèmes). Le module Solidworks Cam du même logiciel permet de piloter la micro-fraiseuse (Minitech Machinery) avec laquelle nous procédons à l'usinage des moules dans des plaques de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) de 9 mm d'épaisseur. L'usinage a été réalisé par un ingénieur d'étude de notre équipe en la personne d'Antoine Egelé en montant sur la machine une fraise Endmills (TS-2-0390, Performance Microtool) utilisée à une vitesse de 1000 rpm avec un taux de recouvrement de 10 % pour s'assurer que les canaux sont lisses sans recourir à une procédure de surfacage. Les dimensions globales du moule sont 110x60x5 mm. Comme observé Fig. 6.1.a il est principalement composé d'un canal serpentin de section rectangulaire (largeur : 2 mm, hauteur : 1,5 mm). En deux endroits de la puce, l'espacement entre les sections droites du canal est élargi pour permettre l'incorporation de deux rangées parallèles de quatre plots équidistants (hauteur : 5 mm, diamètre : 3 mm) qui formeront ultérieurement des trous pour les vis de serrage. Au centre d'une extrémité droite du canal, un plot de 3 mm de haut (diamètre : 2 mm) est usiné pour créer un passage communicant entre les faces supérieure et inférieure de la puce.

6.1.2 Protocole de moulage

- Rincer le moule à grande eau, puis nettoyer le moule avec de l'isopropanol. Frotter délicatement l'intérieur du moule avec un goupillon pour enlever les poussières et les résidus de PDMS puis rincer à l'isopropanol puis sécher le moule à l'azote.
- Dans un contenant stérile à usage unique, préparer une solution de poly(diméthylsiloxane) (PDMS) (Sylgard 184 kit, Dow Corning) et d'agent réticulant au ratio 1:10 en masse. Homogénéiser vigoureusement à l'aide d'un agitateur manuel en plastique pendant 3 minutes.
- Placer le récipient dans une cloche en verre reliée à une pompe à vide. Faire le vide jusqu'à ce que le mélange ne contienne plus de bulle. Maintenir ce vide pendant 2 minutes puis casser le vide. Répéter cette étape jusqu'à n'observer que quelques bulles millimétriques résiduelles dans le mélange, qui doit apparaître translucide.
- Le mélange est versé dans le moule jusqu'à le remplir entièrement. Après 2 minutes les quelques bulles résiduelles à la surface qui se sont formées pendant le versement du mélange sont percées pour assurer la bonne transparence de la puce. Le moule rempli de PDMS est ensuite placé à plat dans une étuve préalablement chauffée à 60 °C, il y reste deux heures.

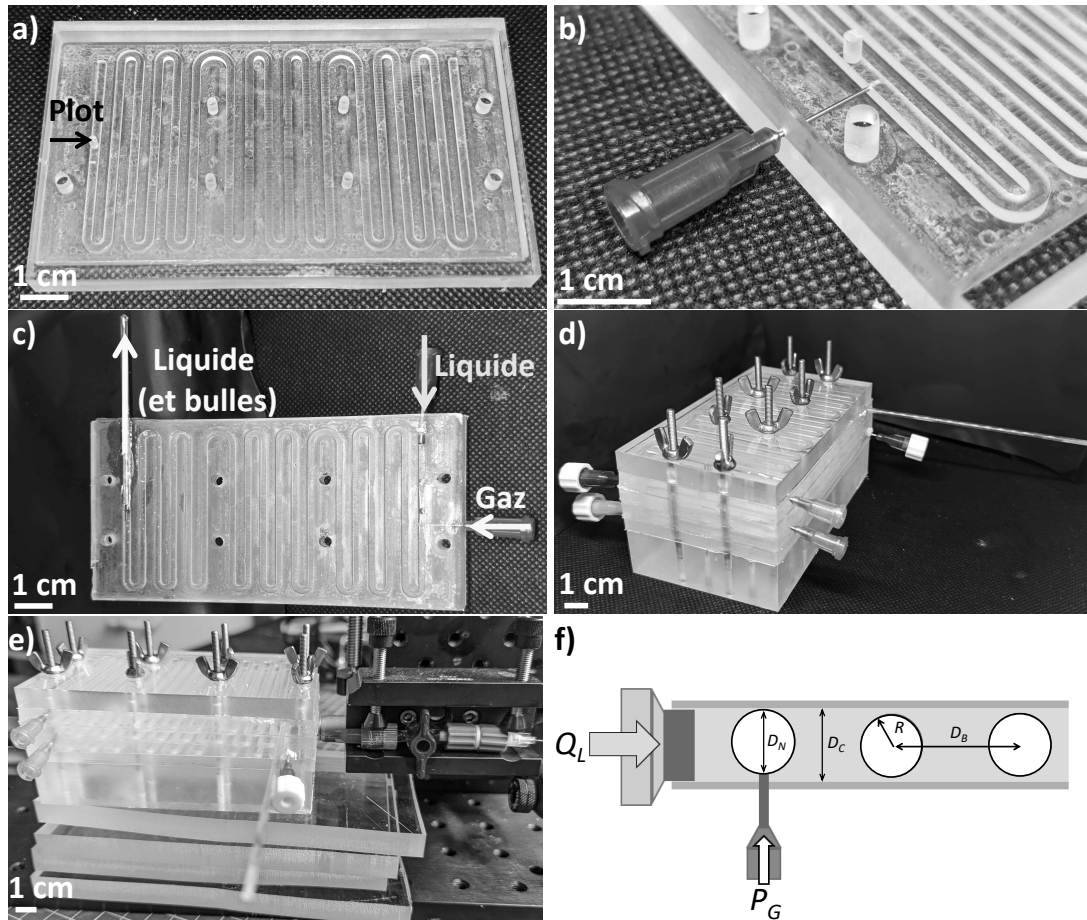


Figure 6.1 a) Moule à puce microfluidique en PMMA. b) Aiguille mise en place dans un moule pour préformer un canal d'insertion pour l'aiguille d'injection. c) Puce de bullage équipée d'une aiguille d'injection de gaz (rouge) une aiguille d'injection de liquide (vert) ainsi qu'un capillaire de récupération en verre. d) Dispositif à 4 puces microfluidiques. Les aiguilles vertes servent à l'injection, l'aiguille d'injection de gaz est située sur la face opposée. e) Dispositif expérimental placé sur un banc optique avec une plateforme de translation pour orienter l'aiguille d'injection de gaz (rouge). f) Illustration des différents paramètres de bullage.

- Après deux heures de cuisson le moule est placé à refroidir sur une pailasse à l'air libre. La puce est ensuite démoulée à l'aide d'une spatule. La puce peut ensuite être percée en respectant la méthode discutée Section 6.2.1.

Cas particulier : Puce de bullage

Cette puce comporte un trou perpendiculaire à la direction du canal, situé 2 cm après le trou où on place l'aiguille pour injecter le gaz. Pour s'assurer que l'aiguille soit parfaitement horizontale, un trou a été percé dans un moule pour former un canal d'insertion aux dimensions exactes de l'aiguille. Il a été réalisé avec une perceuse à colonne (RF40 - Vamo) à l'aide d'une mèche (0,5 mm - RS) de manière à être aligné horizontalement avec le canal comme observé en Fig. 6.1.b. Ainsi l'aiguille peut correctement être insérée au milieu de la paroi, perpendiculairement à la section droite du canal microfluidique. Une aiguille (Nordson EFD, Gauge 25) identique à l'aiguille d'injection est disposée avant de verser le mélange de PDMS et d'agent réticulant. Cette dernière est retirée après cuisson et n'est utilisée que pour fabriquer les puces. Le perçage permettant de préformer le canal pour l'aiguille de bullage a été réalisé par un ingénieur de notre équipe en la personne de Damien Favier.

A l'autre extrémité du canal, le passage communicant entre les faces supérieure et inférieure est colmaté pour empêcher les fuites de liquide par le dessous du dispositif une fois la puce montée sur le socle. Une goutte de PDMS est déposée dans le passage communicant en s'assurant de pas obstruer le canal puis la puce est replacée 2 heures au four pour solidifier le mélange et colmater le passage.

6.2 Conditionnement des puces

6.2.1 Perçage des puces & mise en place des aiguilles

Nomenclature. Comme observé dans la Fig. 6.1.c le canal microfluidique est composé de sections droites reliées par des sections courbes. Une des deux extrémités de section droite contient le passage communicant entre la face inférieure et la face supérieure. C'est plus loin par cette extrémité que le liquide sort de la puce microfluidique par une aiguille ou un capillaire "d'écoulement". Dans la puce la plus basse, en contact avec le socle, le liquide est injecté par l'extrémité où est située l'aiguille "d'injection".

Protocole.

- Les trous pour les aiguilles d'injection/écoulement de liquide sont tous réalisés manuellement avec un trépan à biopsie (KAI Medical) de diamètre 1 mm puis des aiguilles (Nordson EFD, Gauge 18) sont insérées.
- Les trous d'évacuation sont percés manuellement avec une aiguille (Terumo, Nr. 18, 0.45x23 mm) et des aiguilles (Nordson EFD) de différents calibres sont insérées, en fonction des besoins de l'expérience.
- Les 8 trous servant au passage des vis pour le maintien de la puce sur le socle sont ouverts avec un trépan de 4 mm.

Cas particulier : Capillaire d'écoulement.

Pour permettre aux bulles du système de s'écouler hors du dispositif en évitant les phénomènes de coalescence, au lieu d'utiliser des connectiques microfluidiques commerciales dans lesquelles les bulles circulent difficilement, un capillaire en verre ($\varnothing$ 1,5 mm,

Hirschmann) est inséré à la place de l'aiguille d'écoulement (Fig. 6.1.c). Il s'agit systématiquement de l'extrémité terminale du dispositif, peu importe le nombre de puces qui le composent.

Une longueur de 2 cm de la section droite du canal correspondant est rabotée avec un trépan à biopsie de diamètre 2 mm. Une pellicule de PDMS est coulée dans la zone rabotée pour assurer l'étanchéité sous le capillaire. Le capillaire en verre est inséré et un second film de PDMS est coulé au dessus du capillaire pour étanchéifier en faisant attention de ne pas en introduire dans le canal. La puce est remplacée à l'étuve à 60°C pour laisser le PDMS réticuler.

6.2.2 Assemblage du dispositif

Les puces sont disposées sur un socle en PMMA de même dimension sur lequel sont fixées des tiges filetées de diamètre 3 mm qui servent à garder les puces alignées et à fermer le système avec des écrous papillons comme le montre la Fig. 6.1.d. La puce de bullage est systématiquement la première mise en place sur le socle. Si des puces supplémentaires sont ajoutées, elles doivent être déposées de manière alternée de façon que le passage de communication entre la face supérieure et la face inférieure d'une puce se situe au voisinage de l'aiguille d'écoulement de la puce de niveau inférieure à celle considérée.

Quand le nombre de puces souhaité est mis en place sur le socle, un film de PDMS solide de 2 mm d'épaisseur est découpé et percé aux dimensions de la puce pour assurer l'étanchéité du système suivi d'une plaque en PMMA de 5 mm qui est serrée à l'aide d'écrous papillons.

Le serrage s'effectue écrou par écrou jusqu'à ce que le contact soit uniforme sur toute la surface entre le film de PDMS et la puce : les bulles d'air sont chassées et le canal microfluidique apparaît parfaitement transparent. La planéité est vérifiée avec un niveau à bulle. Une règle graduée est fixée sur un bord du dispositif pour permettre de fixer l'échelle lors de l'analyse d'images. Les tubes permettant l'injection de liquide et de gaz (Tygon® - Saint Gobain) sont reliés aux aiguilles correspondantes, nous ajoutons 40 cm de microtube PTFE (diamètre 0.56 mm - Adtech Polymer Engineering™ BIOBLOCK/13) pour augmenter la résistance et permettre un contrôle plus fin de l'écoulement de gaz. Enfin des récipients pour récupérer les liquides usagés sont placés sous les aiguilles d'écoulement liquide.

6.2.3 Traitement hydrophile des parois internes

Pour empêcher l'adhésion des bulles à la paroi du canal millifluidique, ce dernier subit un traitement hydrophile. Il consiste en un traitement de surface par circulation de solutions de poly(éthylène imine) (PEI, 1 g/L) et de NaPSS (voir Section 3.1) adapté des travaux de Ai *et al.*¹¹⁵

Les solutions sont injectées jusqu'à ce que l'intégralité des parois internes des canaux de chaque puce soit immergée, sans présence de bulles résiduelles. Les deux premiers trempages durent 30 min, les 6 suivants durent 15 min. Entre les huit immersions, les canaux sont séchés et vidés en injectant de l'air à l'aide du pousse-seringue à une pression de 20 mbar. Entre chaque expérience les canaux sont laissés en contact avec une phase liquide contenant du NaPSS à 1 g/L.

6.3 Contrôle des paramètres de bullage

La Fig. 6.1.e montre comment le dispositif est fixé sur une plaque de montage optique (Thorlabs) à l'aide de supports pour le maintenir. Ainsi, en fixant l'aiguille d'injection de gaz à une platine de translation (PT series - Thorlabs) il est possible d'assurer le maintien de

l'aiguille à l'horizontale et de contrôler précisément la distance entre la pointe de l'aiguille et la paroi verticale opposée du canal microfluidique, D_N (Fig. 6.1.f), grâce à une vis micrométrique.

Les aiguilles d'injections sont reliées à des seringues de 60 mL (BD Plastipak) montées sur des pousse-seringues (Phd Ultra, Harvard Apparatus) qui permettent d'imposer la consigne du débit liquide injecté, Q_L , dans chaque puce via son logiciel interne. Le contrôle de la pression de gaz P_G est assuré par un contrôleur de pression OB1 MK3+ (Elveflow) piloté par ordinateur via le logiciel Elveflow Smart Interface. Le contrôleur de pression est calibré avant chaque expérience. Le pousse-seringue n'a pas nécessité de calibration pendant la période d'utilisation.

Les expériences présentées dans ce manuscrit sont réalisées en fixant $Q_L = 1$ mL/min. Nous faisons varier P_G ainsi que D_N .

6.4 Photographie et analyse

Méthode de photographie

Pour pouvoir déterminer l'influence des paramètres expérimentaux sur la génération des bulles comme illustré en Fig. 6.1.f, des photos sont prises à intervalle régulier. Nous étudions en particulier le rayon des bulles R et la distance inter-bulles D_B (distance entre les centres de gravité de deux bulles adjacentes) en fonction de P_G et du rapport $\frac{D_N}{D_C}$ de la distance D_N de l'aiguille à la paroi du canal microfluidique sur la largeur du canal D_C . Une tablette lumineuse (Daylight, Wafer 1 - E35040) aux dimensions 36 x 27 cm est placée sous le montage pour pouvoir rétro-éclairer uniformément le dispositif et distinguer correctement le contour des bulles et du canal microfluidique.

Un appareil photo (Canon, EOS 580D) est placé à 80 cm à la verticale du dispositif comme montré en Fig. 6.2. Les réglages de l'appareil sont présentés dans le Tableau 6.1, ces paramètres permettent la prise de photos optimale sans déformation ni surexposition de l'image.

La distance entre le dispositif et l'appareil photo permet de s'assurer que ce qu'on veut photographier est toujours considéré à l'infini, c'est à dire à plus de dix fois la distance focale, même si une puce microfluidique est ajoutée au dispositif. De plus, à cette distance un disque noir apparaît sur le contour des bulles, ce qui permet une meilleure description de leur bord pendant l'analyse des photos.

Un double décimètre est placé pour pouvoir faire une mise à l'échelle lors de l'analyse photo. L'alignement vertical de l'objectif est réalisé en utilisant un niveau à bulle. Le dispositif est surélevé de quelques centimètres et seule une zone de la table lumineuse de la taille du dispositif est laissée libre de faire passer la lumière à travers ce dernier, ce qui permet d'obtenir un contraste satisfaisant pour étudier les bulles.

Table 6.1 Réglages utilisés pour la prise de photos

Focale	Temps d'exposition (s)	Sensibilité ISO	Distance focale (mm)
F/5	1/640	ISO-400	50

Des pré-mesures avec quelques bulles dans le canal microfluidique sont réalisées pour vérifier que les paramètres de prise de vue sont satisfaisants, une fois la mise au point effectuée les paramètres restent inchangés jusqu'à la fin des mesures. L'exemple d'une photo prise avec des paramètres satisfaisants pour l'analyse d'image est montré en Fig. 6.3.

Dans les expériences de bullage, on mesure d'abord le temps nécessaire à des bulles pour traverser une section droite du canal et on définit ce temps comme l'intervalle entre chaque photo pour s'assurer qu'entre chaque photo, on ne photographie pas la même

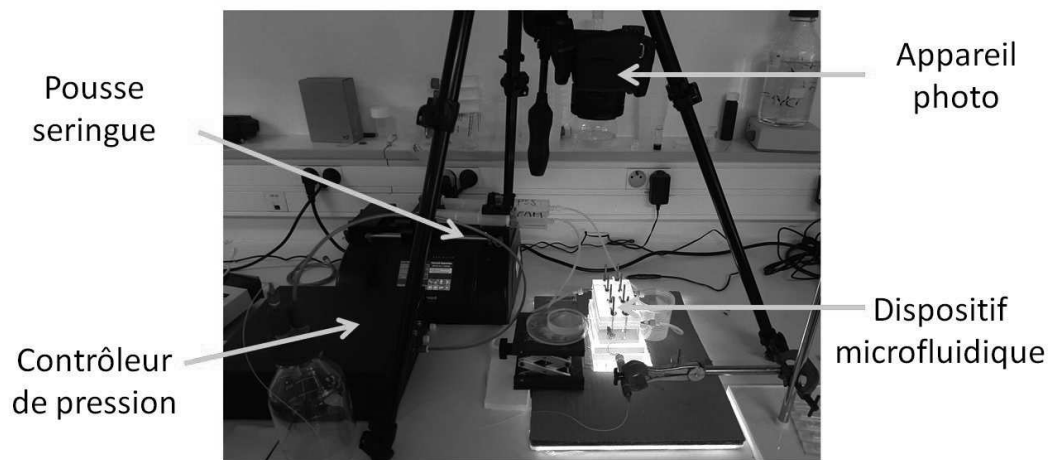


Figure 6.2 Dispositif expérimental équipé pour la prise de photos.

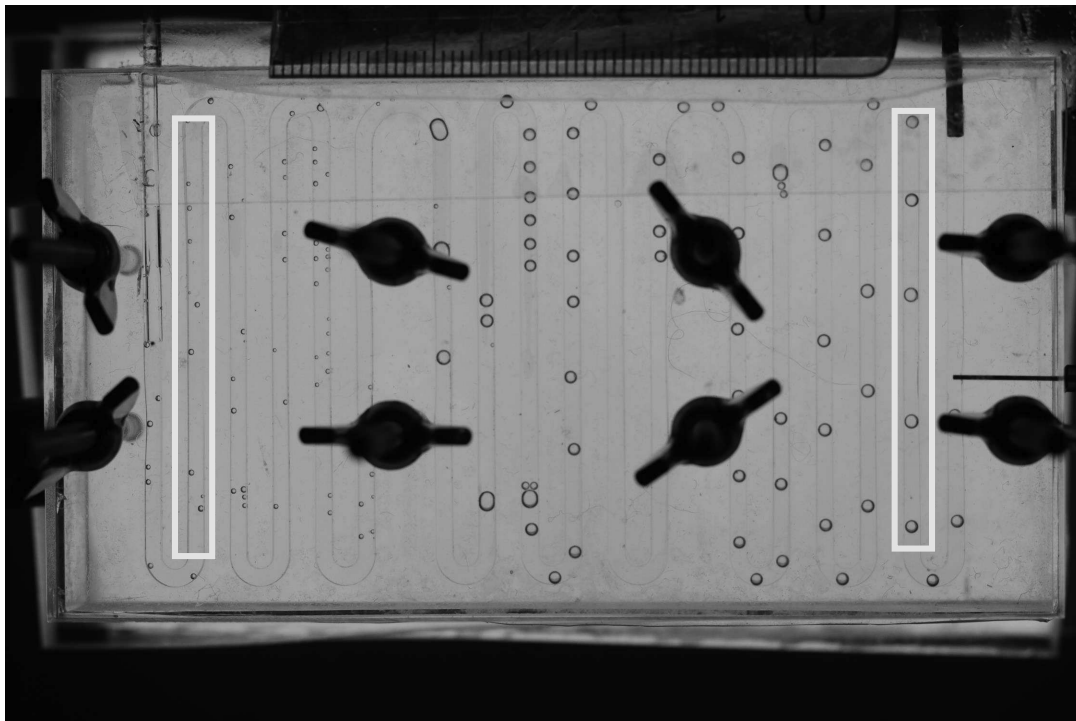


Figure 6.3 Exemple de photo permettant de vérifier la mise au point et l'adéquation des paramètres. Les rectangles représentent les sections où l'analyse d'image est réalisée.

bulle dans une même section droite. Un déclencheur automatique est ajouté sur l'appareil photo pour pouvoir faire des séries de photos à intervalle constant. Une fois le bullage stable, nous prenons systématiquement assez de photos pour que les statistiques sur l'analyse d'images portent sur au moins 200 bulles.

Analyse d'images

L'analyse d'image est réalisée avec le logiciel imageJ et son outil d'analyse de particules. La mise à l'échelle (ratio entre une distance et le nombre de pixels correspondant) est réalisée puis l'image est convertie au format 16 bits noir et blanc. Le seuil de noir et de blanc est ajusté pour distinguer uniquement le bord des bulles et permettre l'analyse de la photo comme montré Fig. 6.4.

Deux sections droites sont choisies pour l'analyse photo : la section droite après celle où le liquide est injecté et la section droite avant celle qui contient le passage entre la face supérieure et la face inférieure. Les paramètres de seuil noir/blanc et de l'outil d'analyse de particules sont soigneusement définis pour être sûr que toutes les bulles sont analysées dans chaque section considérée comme illustré Fig. 6.3.

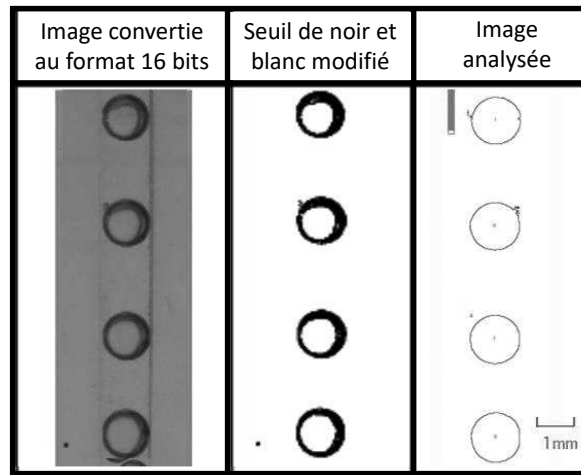


Figure 6.4 Illustration des différentes étapes du traitement d'image de la conversion de l'original (gauche) à l'analyse par l'outil d'analyse particule de ImageJ (droite).

L'analyse d'image est automatisée à l'aide d'une macro. Une vérification est faite pour s'assurer que l'analyse est satisfaisante en comptant le nombre de bulles analysées et en vérifiant que les valeurs de l'aire des bulles A_B qu'on obtient est cohérente avec la mise à l'échelle effectuée avant analyse. Une feuille Microsoft Excel permet de calculer le rayon des bulles R à partir des valeurs de A_B : quand elles sont sphériques par

$$R = \sqrt{\frac{A_B}{\pi}}, \quad (6.1)$$

quand elles sont déformées par la géométrie du canal, R est approximé en utilisant l'équation de l'aire d'une ellipse en définissant que la longueur du demi petit axe est égale à $\frac{D_C}{2}$

$$R = \frac{2A_B}{\pi * D_C}. \quad (6.2)$$

La distance inter-bulles D_B est calculée à partir de la même feuille Excel grâce aux coordonnées (x, y) des centres de gravité des bulles, respectivement $(x_1; y_1)$ et $(x_2; y_2)$, fournies par ImageJ à partir de

$$D_B = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2}, \quad (6.3)$$

ImageJ analyse la zone sélectionnée par l'utilisateur en la balayant selon un axe x horizontal avec les valeurs de x croissantes vers la gauche et un axe y vertical avec les valeurs y croissantes vers le haut, image après image, puis renvoie un fichier contenant toutes les données pour le nombre d'images considérées. Il est donc possible de définir dans la feuille Excel, à l'aide de deux conditions "SI" à respecter, si D_B doit être calculée ou non, pour éviter que D_B ne soit calculée pour des bulles qui ne sont pas sur la même photo par exemple. Après analyse, une vérification de la cohérence des valeurs obtenues est effectuée pour s'assurer que notre méthode fonctionne correctement.

6.5 Récupération et analyse des bulles LbL

Les échantillons issus des expériences préliminaires ont été récupérés en laissant goutter le liquide s'écoulant du capillaire dans des piluliers en verre. Des photos sont réalisées régulièrement pour étudier l'évolution du nombre et de la taille des bulles qui composent l'échantillon.

6.6 Quantification des écoulements dans un système multi-puces

D'abord le dispositif est mis en marche et, après 3 minutes de stabilisation de l'écoulement, des récipients sont mis en place sous les aiguilles à la sortie de chaque puce. Ces récipients sont pesés à vide puis après 5 minutes d'écoulement pour estimer le débit de liquide $Q_{L,out}$ qui s'écoule de chaque puce.

En présence de bulles. Les mesures d'écoulement sont répétées en présence de bulles. Une fois le dispositif entièrement rempli de bulles, après 3 minutes supplémentaires de stabilisation pour assurer que le bullage est constant, les mesures sont répétées pour pouvoir mesurer l'impact de la présence de bulles sur les écoulements de liquide. Entre deux mesures le système est purgé de ces bulles.

Troisième partie

Etudes sur interface unique

Chapitre 7

Dynamique d'adsorption de monocouches de NaPSS

Théodoly *et al.*⁵² ont étudié l'adsorption à l'interface liquide/air de polystyrène sulfonate de sodium (NaPSS) pour des taux de sulfonation compris entre 30% et 90%. Ils montrent que la cinétique d'adsorption dépend de la force ionique de la solution, du taux de sulfonation et de la concentration en polymère mais aussi de l'histoire de la couche adsorbée. L'adsorption est partiellement irréversible : en particulier à faible force ionique et fort taux de sulfonation, les chaînes peuvent se désorber. L'augmentation de la force ionique par ajout de NaCl induit l'écrantage des interactions électrostatiques intra- et inter-chaînes, ce qui contribue à diminuer l'effet de la barrière énergétique qui freine l'adsorption des chaînes polyélectrolytes à une interface qui acquiert progressivement une charge de même signe qu'elles.

Dans nos conditions expérimentales, nous pouvons donc nous attendre à des difficultés considérables pour former notre première couche de NaPSS. Notre polymère, de source commerciale, est fortement sulfoné (Section 3.2.2) et, par mesure d'économie du produit, en particulier pour les expériences de microfluidique, nous devons travailler avec des concentrations relativement faibles. C'est pourquoi nous avons d'abord étudié les conditions d'adsorption de la première couche de NaPSS. De plus il est important pour nos travaux en microfluidique (Chapitre IV) de connaître les temps caractéristiques d'adsorption.

7.1 Tension de surface de l'eau et de NaPSS

L'étude débute par une première mesure de la tension de surface γ sur bulle montante dans l'eau pure pendant plusieurs heures (Section 4). Cette mesure permet de vérifier que le dispositif n'est pas contaminé. En l'absence d'espèce tensioactive en solution, la valeur mesurée est constante à température ambiante : $\gamma \simeq 72,8 \pm 0,5$ mN/m (Fig. 7.1).

L'adsorption des monocouches de NaPSS est étudiée par mesure de la relaxation de la tension de surface au cours du temps (Fig. 7.1(a)), c'est-à-dire en suivant son évolution au cours de l'adsorption de la première couche de NaPSS. Cette valeur décroît rapidement au début de la mesure. Cette décroissance ralentit en fonction du temps car l'ajout de chaînes de NaPSS supplémentaires est ralenti par l'encombrement stérique des chaînes adsorbées en début de relaxation.

Ces expériences montrent que malgré le fort taux de sulfonation de nos chaînes, en travaillant à de grandes concentrations de NaCl, l'écrantage des interactions électrostatiques est suffisamment important pour que les chaînes de polyélectrolytes s'adsorbent à l'interface. Nous travaillons ici à très faible concentration de NaPSS et le phénomène de relaxation est très long. On note que les valeurs de tension de surface mesurées après 24 h aux mêmes concentrations de sel sont plus faibles que les valeurs mesurées par

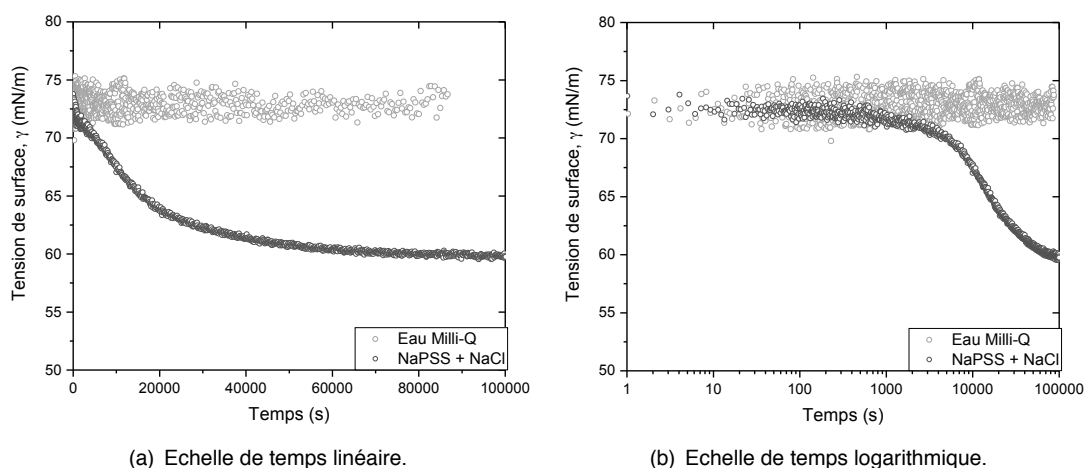


Figure 7.1 Evolution de la tension de surface en fonction du temps dans une solution d'eau Milli-Q pure (à gauche) et dans une solution de NaPSS à 0,48 mM (à droite).

Théodoly⁵² alors que nous travaillons à des concentrations plus faibles en NaPSS.

Ces mesures préliminaires sont encourageantes. La formation d'une monocouche de NaPSS fortement sulfoné sur une interface non chargée est possible. Ceci suggère que dans la suite des travaux, il sera possible d'adsorber un matériau en multicouches de polyélectrolytes inversement chargés sans utiliser de tensioactifs de petite taille ou des complexes NaPSS-tensioactif souvent utilisés dans la littérature (Section 2.1.3). Dans la Section 7.1.1 nous montrons que la vitesse de diminution de la tension de surface est plus importante dans des expériences où la concentration en NaPSS a été décuplée.

7.1.1 Facteurs intrinsèques aux solutions de NaPSS

Il est utile de rappeler que cette partie est l'amorce d'une étude ayant pour but le dépôt couche par couche (Layer-by-Layer ou LbL) de polyelectrolytes de charge opposée à l'interface liquide/air. Classiquement, la communauté scientifique spécialisée dans cette technique travaille sur une variété de substrats aux interfaces chargées à des concentrations élevées en polymère et/ou en sel ajouté.^{69,96,116} L'augmentation de la force ionique I ,

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 \quad (7.1)$$

où C_i est la concentration molaire des petits ions d'espèce i et de valence z_i , favorise l'adsorption.

Nous n'avons pas fait varier explicitement la taille des chaînes de NaPSS et nous avons repris les paramètres de contrôle de Theodoly *et al.*⁵² Nos premiers essais ont utilisé un reste de polymère synthétisé au laboratoire. Ne disposant pas d'une quantité suffisante pour l'ensemble de notre travail, nous avons alors testé plusieurs polymères commerciaux, disponibles en grande quantité et de masse moléculaire similaire ($M_w \approx 70\,000$). Ces échantillons diffèrent légèrement dans leur taux de sulfonation, leur polydispersité (cf. Tableau 7.1) et peut-être dans leur méthode de synthèse. Cette dernière information n'est pas connue mais peut jouer un rôle dans les propriétés tensioactives.⁴²

Contraints de travailler à faible concentration en polymère pour des raisons d'économie de produit, nous avons choisi d'augmenter la force ionique par ajout de NaCl, $[\text{NaCl}] = 0,15\text{ M}$. A cette concentration, le sel permet d'une part l'écrantage des charges intrinsèques des chaînes de NaPSS, rendant non-négligeable l'affinité chimique du squelette carboné de la molécule avec l'interface. D'autre part, il permet de compenser l'augmentation de la densité de charge surfacique à l'interface eau/air, déjà naturellement char-

Table 7.1 Caractéristiques des différents échantillons de NaPSS

Echantillon	M_w (kg/mol)	M_w/M_n	Taux de sulfonation
NaPSS _{ICS}	85,3	2,0	0,76 ± 0,05
NaPSS _{Sigma-Aldrich}	66,4	2,2	0,72 ± 0,05
NaPSS _{Acros Organics}	77,8	1,9	0,75 ± 0,05

gée négativement, et de réduire le potentiel barrière.¹¹⁷ Ces deux phénomènes facilitent l'adsorption, quasi instantanée, des chaînes de NaPSS.

La concentration en sel étant fixée à 0,15 M, plusieurs concentrations de NaPSS de différents taux de sulfonation ont été testées. À la concentration en sel choisie, ces paramètres ont une très faible influence sur la force ionique car ils apportent une contribution de l'ordre de la millimole à la force ionique.

Les temps caractéristiques de relaxation de monocouches créées à partir de NaPSS de même poids moléculaire moyen mais de fournisseurs différents ($M_w \approx 70\,000$) ont été comparés (Fig. 7.2). L'échantillon synthétisé au laboratoire (NaPSS_{ICS}) pour des travaux antérieurs à cette thèse a une faible polydispersité en masse (cf. Tableau 7.1) et nous sert de référence. A concentration identique en NaPSS (4,8 mM), on constate que la transition du premier régime de relaxation (diminution rapide de $\gamma(t)$) au second régime de relaxation (diminution plus lente de $\gamma(t)$) démarre systématiquement vers mille secondes. Plusieurs causes peuvent expliquer que les différentes courbes ne se chevauchent pas dans les premiers instants de la relaxation. La méthode de synthèse⁴² ainsi que les conditions de stockage/vieillessement peuvent avoir une influence sur la relaxation. Après caractérisation par RMN et analyse élémentaire, les taux de sulfonation sont un peu différents (cf. Tableau 7.1), impactant aussi la relaxation. L'échantillon Sigma-Aldrich a été écarté, à cause du changement de cinétique de relaxation après trente mille secondes, une contamination pourrait en être la cause (ou la différence de polydispersité). Les deux autres échantillons présentent une cinétique de relaxation identique dans le deuxième régime en accord avec la littérature.⁵²

Si la valeur finale de tension de surface diffère de quelques mN/m entre l'échantillon de référence et l'échantillon Acros Organics, ces résultats démontrent une reproductibilité suffisante pour les travaux présentés ultérieurement. En effet, dans la suite de ce travail, le dépôt des couches successives de polyélectrolytes est fait avant la fin de la relaxation. Le temps requis pour une relaxation complète d'une monocouche de NaPSS est incompatible avec la génération de bulles stabilisées par dépôt LbL.

Différents travaux ont montré que la concentration en polyélectrolytes influe sur la cinétique d'adsorption.^{42,52,118} Nuzhnov *et al.*¹¹⁸ observent qu'en dessous de 0,48 mM, une monocouche de NaPSS ne présente aucune élasticité interfaciale après 4 h et concluent ainsi que l'apparition de propriétés élastiques mesurables dépend de la concentration. La Fig. 7.3 montre l'évolution de la tension de surface de bulles créées dans des solutions à deux valeurs différentes de [NaPSS]. On observe que le passage du premier au second régime de relaxation apparaît à des temps significativement plus courts. Après 3 h de relaxation, la valeur de tension de surface est déjà inférieure à celle mesurée à plus basse concentration de NaPSS après 24 h.

Ainsi dans une solution plus concentrée en NaPSS, le passage du premier au second régime de relaxation est favorisé par l'augmentation de la force ionique.^{45,52,53,119} Dans ce second régime, le peuplement de l'interface est achevé, l'adsorption de chaînes additionnelles est très lente. C'est le changement de conformation des chaînes déjà adsorbées qui fait diminuer la tension de surface. Aux temps longs, à grande concentration de polyélectrolytes, l'abaissement de la tension de surface est plus important. Yim *et al.*⁴⁵ et Noskov *et al.*⁵⁵ décrivent deux régions de l'interface : une région proximale contiguë à la phase gazeuse et une région distale en regard de la solution. Les travaux de Yim *et al.*⁴⁷ par réflectivité de neutrons et rayons X suggèrent que l'abaissement accru de la

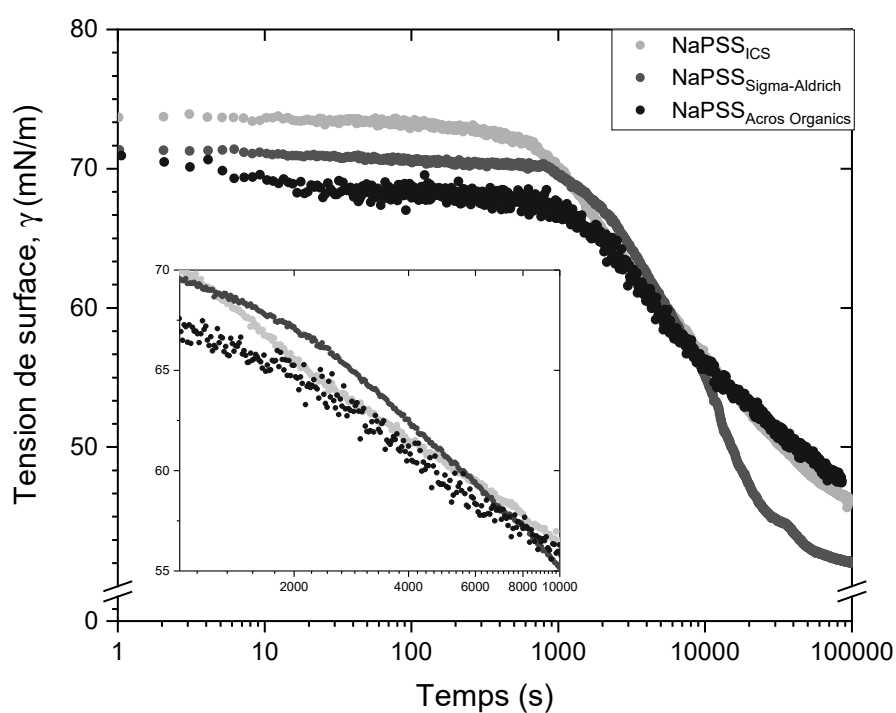


Figure 7.2 Comparaison de la cinétique de relaxation de monocouches préparées à partir de différents échantillons de NaPSS à une concentration de 4,8 mM. ($M_w \approx 70\,000$ g/mol pour chaque échantillon). L'encadré est zoom montrant l'évolution de $\gamma(t)$ de chaque échantillon entre 1000 et 10 000 secondes.

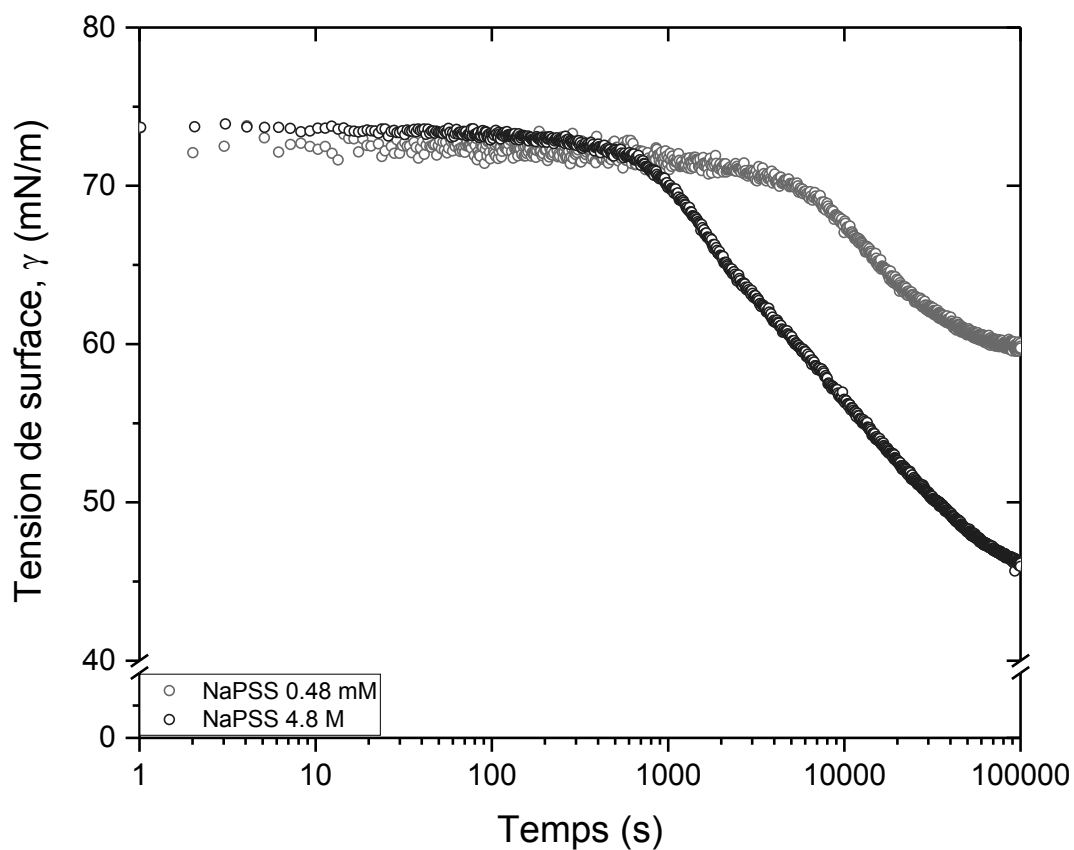


Figure 7.3 Influence de $[\text{NaPSS}]$ sur la cinétique de relaxation de monocouches préparées à 0,48 mM (gris) et 4,8 mM (noir). Chaque solution contient du NaCl à une concentration de 0,15 M.

tension de surface avec la concentration en polyélectrolytes est dû à un changement de conformation des chaînes à l'interface. Ils observent que la quantité de monomères adsorbés dans la région proximale, l'excès de surface, est croissante jusqu'à atteindre un maximum puis décroît avec l'augmentation de la concentration en NaPSS dans la solution. Ils expliquent ce phénomène par une diminution de la taille des segments de chaînes qui sont adsorbés dans la région proximale et par conséquent, une augmentation de la taille des boucles et queues de chaînes de NaPSS qui se chevauchent dans la région distale.

Dans le système étudié ici, une concentration plus élevée des solutions de NaPSS a un impact significatif sur les temps de relaxation de la première couche de NaPSS. Dans les conditions expérimentales choisies, elle permet une diffusion des chaînes de NaPSS jusqu'à l'interface et un réarrangement plus rapide et plus reproductible.⁵⁵ C'est pourquoi, pour la suite de cette étude, les concentrations en NaPSS et NaCl des solutions, respectivement 4,8 mM et 0,15 M, sont conservées pour l'adsorption de la première couche. En revanche, pour l'adsorption des couches suivantes, nous verrons que l'on peut utiliser des concentrations en polymère dix fois plus faibles sans être gênés par des cinétiques d'adsorption lentes.

7.2 Rhéologie dilatationnelle d'une monocouche de NaPSS

7.2.1 Introduction

Les propriétés élastiques de monocouches de polyélectrolytes à l'interface liquide/air ont déjà été étudiées dans la littérature (Section 2.1.3). Elles dépendent de la formulation des solutions : les concentrations en sel et en polyélectrolytes. Les travaux de Nuzhnov *et al.*¹¹⁸ montrent que les propriétés élastiques mesurées à fréquence fixe, à des concentrations similaires aux nôtres ($[\text{NaCl}] = 0,15 \text{ M}$ et $[\text{NaPSS}] = 4,8 \text{ mM}$) atteignent un plateau maximal après deux heures de relaxation. Aucun des essais présentés avant la Section 7.3 n'a été fait avant vingt-quatre heures de relaxation.

La caractérisation mécanique des interfaces liquide/air peut être réalisée par différentes techniques : plaque de Wilhelmy dans une cuve de Langmuir ou par la technique de la bulle oscillante. C'est cette dernière qui a été utilisée, dérivant de la technique de tensiométrie de surface sur bulle montante. Des mesures sont réalisées pour déterminer la relation entre tension de surface γ et aire de la bulle A , d'abord en faisant varier A de manière linéaire, puis de manière sinusoïdale. L'objectif est de déterminer le module d'élasticité de Gibbs K_{Gibbs} (Eq. 4.8), dans une première approche pour caractériser les propriétés élastiques de la monocouche dont le comportement est supposément celui d'une couche liquide.

7.2.2 Essais préliminaires en compression/dilatation linéaire

Les premières expériences ont été réalisées à des temps longs ($t > 200\,000 \text{ s}$). Elles prolongent les mesures après le suivi de la cinétique de relaxation. La bulle est d'abord dégonflée pour mesurer l'évolution de γ en compression puis regonflée après plusieurs heures. La Fig. 7.4 montre que les variations de tension de surface et d'aire se font conjointement : la tension de surface diminue (resp. augmente) quand l'aire de la bulle diminue (resp. augmente). Mais après l'arrêt de la déformation la valeur de la tension de surface ne reste pas constante, elle varie dans le sens opposé de la déformation réalisée. L'équilibre de la monocouche est perturbé par la déformation ce qui induit un réarrangement dans la région distale de la monocouche, la probabilité de désorption ou de passage d'un monomère de la région proximale à la région distale est négligée car très faible.⁵⁷ Cette relaxation offre une information supplémentaire : l'existence d'une réorganisation traduit le comportement d'une monocouche à l'état liquide.

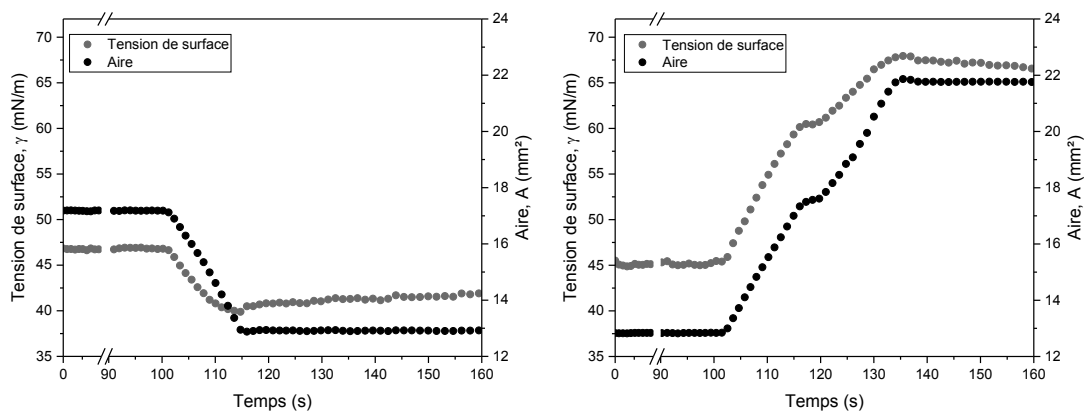


Figure 7.4 Evolution de la tension de surface en fonction de la variation d'aire en compression (à gauche) et en dilatation (à droite). Echantillon NaPSS_{inconnu}, 4,8 mM.

Table 7.2 Valeurs de K_{Gibbs} pour les mesures de la figure 7.4

Type de déformation	Taux de déformation $\dot{\epsilon}$ (s ⁻¹)	K_{Gibbs} (mN/m)
Compression	0,08	124
Dilatation	0,05	195

Les valeurs du module élastique dilatationnel de surface calculées par l'Eq. 4.8 (Tableau 7.2) diffèrent pour la compression et la dilatation, cette différence est justifiée par la variation du taux de déformation $\dot{\epsilon}$ entre les deux expériences. Ces mesures illustrent l'importance de garder le taux de déformation constant avant de répéter les essais. Cependant, les valeurs calculées ici en première approximation sont du même ordre de grandeur que les valeurs trouvées dans la littérature.¹¹⁸

Ces expériences de compression/dilatation ont été reproduites avec le second échantillon provenant de Acros Organics, à la même concentration. Les résultats présentés dans la Fig. 7.5 indiquent que dans ces expériences, la tension de surface varie en sens opposé de l'aire. Dans ce cas, la détermination du module élastique par l'équation de Gibbs renvoie des résultats négatifs, sans sens physique. Cette tendance semble indépendante du taux de déformation de l'interface et se retrouve en compression comme en dilatation.

Ces expériences ont été répétées avec les deux échantillons et à différentes concentrations de NaPSS. Il n'a pas été possible d'établir une corrélation entre ce comportement anormal et l'origine de l'échantillon testé ou sa concentration en solution. Le sens de variation de la tension de surface avec l'aire semble aléatoire. Par manque de reproductibilité cette méthode expérimentale a été écartée. Il faut cependant noter un résultat :

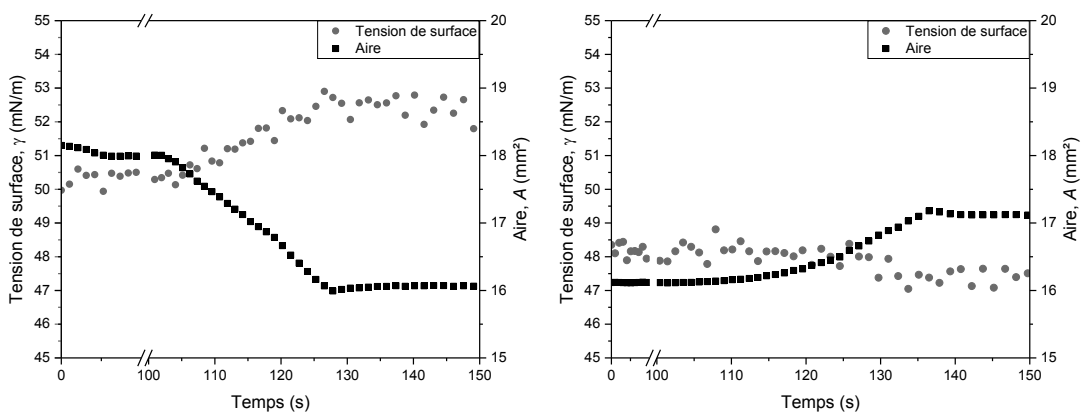


Figure 7.5 Evolution de la tension de surface en fonction de la variation d'aire en compression (gauche) et en dilatation (droite). Echantillon NaPSS provenant de Acros Organics, 4,8 mM.

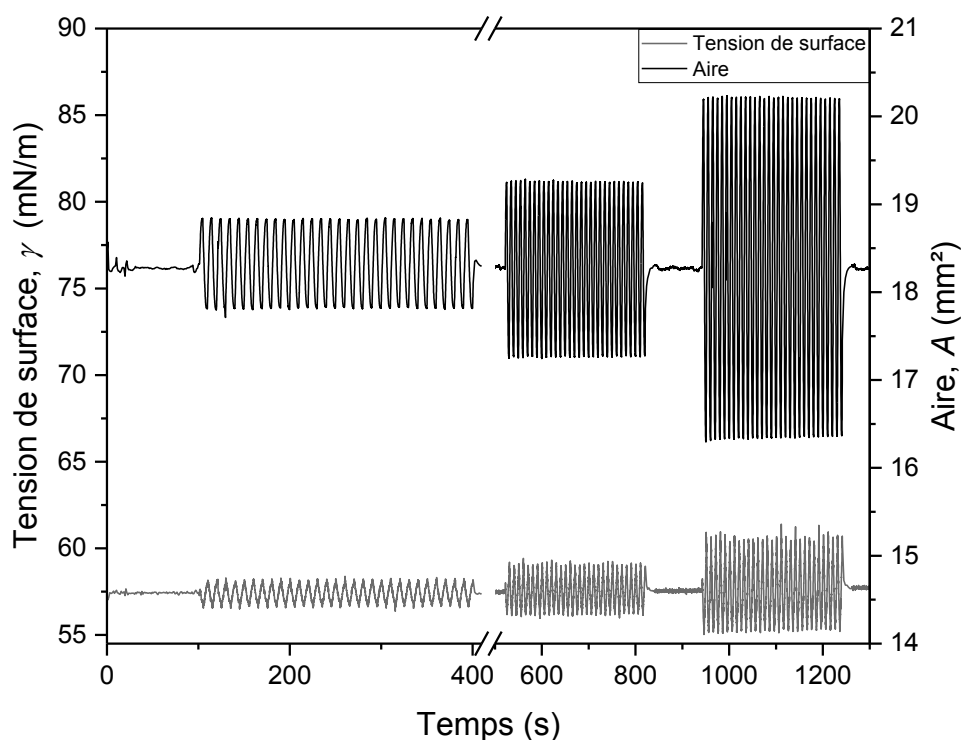


Figure 7.6 Variation de la tension de surface en fonction de la déformation sinusoïdale de l'aire de la bulle. $f = 0,1$ Hz ; amplitude : 0,5, 1, 2 mm², [NaPSS] = 0,48 mM.

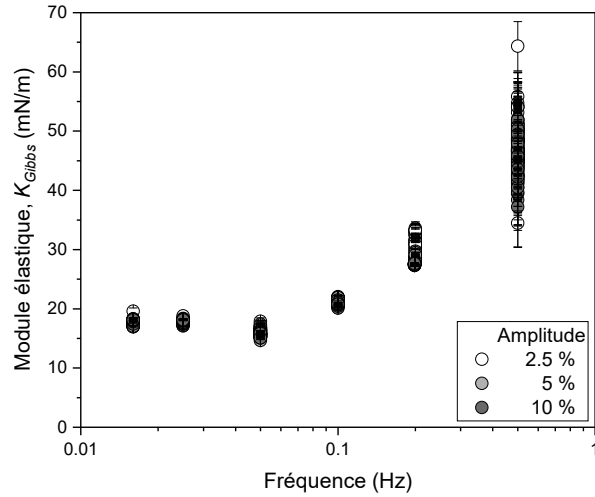
dans les expériences qui montrent une évolution de la tension de surface inverse à celle de l'aire, la tension de surface ne varie plus quand l'aire est maintenue constante après compression ou dilatation. Ceci est cohérent avec une élasticité de type solide mais le caractère aléatoire du résultat reste difficile à justifier et d'autres expériences sont requises pour conclure sur l'état physique d'une monocouche de NaPSS après plus de 200 000 s d'adsorption.

7.2.3 Déformations sinusoïdales de l'interface

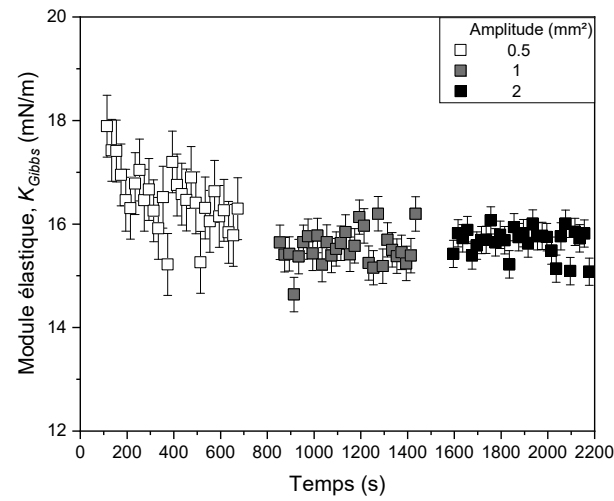
Les propriétés mécaniques de la monocouche ont aussi été mesurées par déformation sinusoïdale. La détermination du module élastique dilatationnel K a été faite par le logiciel interne au tensiomètre de surface à partir de l'équation de Gibbs. Ce traitement fait l'hypothèse d'une interface qui est à l'état liquide. Plusieurs expériences où une bulle subit des déformations sinusoïdales d'amplitude et de fréquence variables ont été faites pour déterminer le module élastique de la monocouche ainsi que l'impact de la variation de ces paramètres expérimentaux, la Fig. 7.6 montre un exemple.

Malgré la faible concentration en NaPSS, la Fig. 7.7 montre les modules élastiques K_{Gibbs} obtenus par cette méthode pour différentes fréquences et amplitudes. Les valeurs mesurées sont en accord avec la littérature¹¹⁸ aux mêmes concentrations. La Fig. 7.7 montre qu'à hautes fréquences, l'incertitude de mesure est significativement plus importante. Déformer l'interface à une amplitude de 5 à 10 % à une fréquence inférieure à 0,05 Hz semble correspondre à des paramètres optimaux de mesure. Des expériences supplémentaires sont nécessaires pour conclure si la diminution de la valeur de K avec la répétition des déformations à une amplitude de 0,5 mm² reflète un changement de structure de la monocouche ou si cela est dû à la mise en mouvement de l'interface.

a)



b)



c)

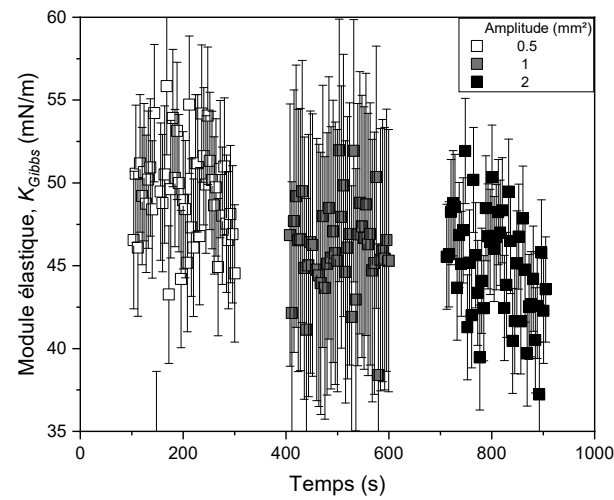


Figure 7.7 Dépendance du modèle élastique K_{Gibbs} à l'amplitude et à la fréquence des oscillations. (a) Effet de la fréquence sur la valeur de K_{Gibbs} à différentes amplitudes de déformation : 2,5 %, 5 %, 10 %. (b) Effet de l'amplitude de déformation sur la valeur de K_{Gibbs} ($f = 0,05$ Hz). (c) Effet de l'amplitude de déformation sur la valeur de K_{Gibbs} ($f = 0,5$ Hz).

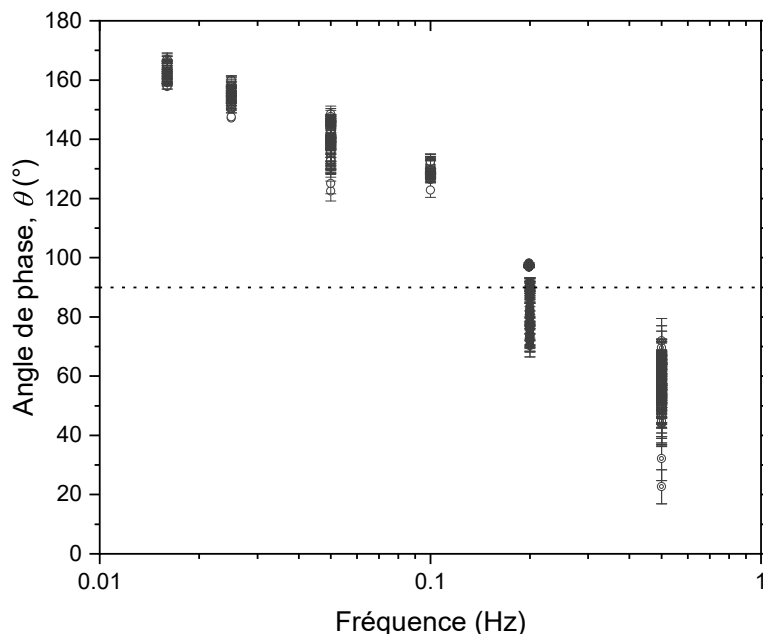


Figure 7.8 Evolution de l'angle de phase θ en fonction de la fréquence. La ligne horizontale en pointillés à $\theta = 90^\circ$ est un guide pour l'oeil.

Cependant, la Fig. 7.8 montre que, dans cette expérience, aux fréquences inférieures ou égales à 0,2 Hz, l'angle de phase est supérieur à 90° . On peut même observer une opposition de phase pendant les déformations sinusoïdales (Fig. 7.9) pendant cette expérience, qui n'est pas compréhensible dans le cadre de l'équation de Gibbs (Eq. 4.8). Ce résultat pose un problème quant à la pertinence des valeurs de K_{Gibbs} calculées et fait écho aux résultats anormaux observés dans la Fig. 7.5.

Le manque de pertinence de la détermination du module élastique K_{Gibbs} par cette méthode provient aussi du manque de reproductibilité. Dans une autre expérience l'angle de déphasage reste inférieur à 90° à la même fréquence de 0,1 Hz, et les valeurs de module élastique K_{Gibbs} sont équivalentes. A cause du manque de cohérence des résultats à basse fréquence et des grandes fluctuations à haute fréquence, cette méthode de mesure du module élastique K_{Gibbs} a été écartée. Vu le manque de fiabilité de la technique, aucune valeur de module calculée par cette méthode n'est considérée valide pour notre système, malgré la cohérence des ordres de grandeur du module avec les valeurs de la littérature.

7.2.4 Mesures de la tension de surface : limites

La seule corrélation qui a pu être faite jusqu'ici est la suivante : lors des expériences de déformation de l'interface, si la tension de surface et l'aire varient dans le même sens, il est possible d'extraire des résultats cohérents. Dans le cas contraire, les résultats sont physiquement incorrects ou peu fiables. Cette inversion de la relation entre tension de surface et aire de la bulle a été mesurée à deux concentrations de NaPSS, 0,48 et 4,8 mM pour chacun des échantillons de NaPSS, malgré la mise en place d'un protocole strict de nettoyage. Ce manque de reproductibilité nous conduit à changer de méthode expérimentale pour la caractérisation mécanique d'une monocouche de NaPSS.

Dans les expériences présentées dans cette section, le calcul de la tension de surface est fait à partir du modèle de Young-Laplace qu'on interpole sur le profil de la bulle, obtenu par enregistrement vidéo. Ce modèle traduit le fait physique que la différence de pression ΔP à travers une interface liquide est proportionnelle à la courbure de celle-ci. Pour une

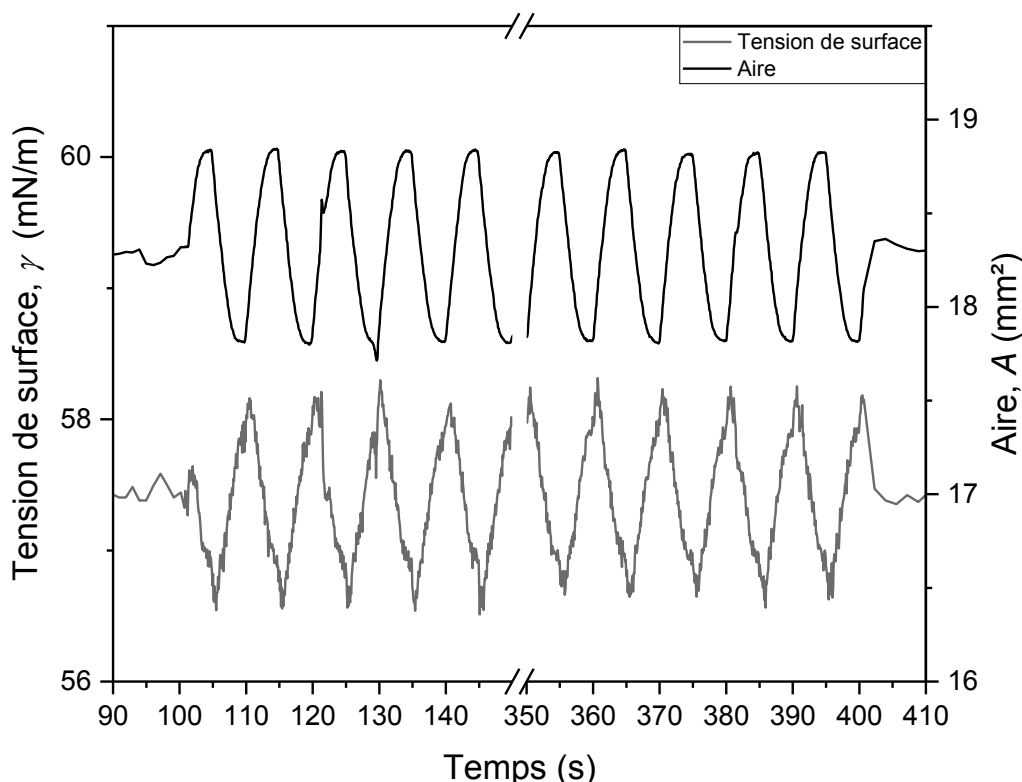


Figure 7.9 Variations sinusoïdales de la tension de surface et de l'aire de la bulle. L'opposition de phase entre les deux signaux est clairement visible ($f = 0,1$ Hz ; amplitude : $0,5$ mm²).

bulle sphérique de rayon R , $\Delta P = 2\gamma/R$. Par conséquent, pour un taux de couverture interfaciale donné (γ constant), ΔP est plus faible dans une grande bulle que dans une petite. Le modèle d'élasticité de Gibbs traduit le fait physique que la tension de surface tend à diminuer (augmenter) quand la densité surfacique de tensioactifs augmente (diminue) (Eq. (4.8)), en particulier quand l'aire de l'interface varie sans adsorption/désorption de tensioactifs. Dans le cas d'une bulle fixée à un capillaire, il y a donc deux phénomènes en jeu quand l'aire de cette bulle augmente : la densité surfacique diminue (γ tend à augmenter) et le rayon de courbure augmente (ΔP tend à diminuer). Les trois quantités ΔP , γ et R varient donc et sont liées par l'équation de Young-Laplace mais la seule quantité réellement mesurée est R (ou le profil interfacial). Il y a donc un jeu de compensation possible entre les valeurs de ΔP et γ , avec d'autant plus d'amplitude que la bulle est sphérique et peu déformée par la force d'Archimède. Pour cette raison, les mesures de tension interfaciale doivent être effectuées avec des bulles assez déformées, ce qui est caractérisé par le nombre de Bond. Dans nos expériences, notre but étant de déposer plusieurs couches de polyelectrolytes, nous sommes contraints d'opérer sur des bulles assez petites et relativement peu déformées pour conserver une stabilité suffisante pendant les échanges de solution d'une part, et assurer une déformation homogène quand l'interface est solide d'autre part. Dans ces conditions, le calcul de γ sans mesure de ΔP est imprécis et pourrait expliquer en partie le manque de reproductibilité de ces premiers résultats. Néanmoins, nous avons vu que dans plusieurs de nos expériences, (Figs. 7.5 et 7.9), la tension de surface et l'aire varient en sens contraire, ce qui conduit à des valeurs négatives du module de Gibbs. Le problème est que seul le modèle de Gibbs permet le calcul de propriétés élastiques sans mesure de la pression interne.

Pour cette raison la suite des expériences est faite avec un dispositif qui permet de mesurer la pression interne P_G de la bulle, de déterminer la pression externe P_{out} et donc $\Delta P = P_G - P_{out}$. L'objectif est de quantifier les propriétés mécaniques de l'interface en

s'abstenant de considérer la variation de tension de surface en fonction de la variation d'aire. La mesure de pression est d'autant plus importante pour la suite des travaux. Avec l'ajout de couches de polyelectrolytes supplémentaires à l'interface et la formation d'une peau élastique, le modèle de Young-Laplace devient invalide à cause de l'apparition de contraintes anisotropes et inhomogènes à l'interface. L'ajout de cette mesure de pression permettra d'utiliser une autre technique, la CMD (de l'anglais, Capillary Meniscus Dynamometry) qui permettra de quantifier ces contraintes et de déterminer l'état physique de la couche en déterminant la nature liquide ou solide de son élasticité.

7.3 Relation pression/déformation

Préambule. Un travail théorique réalisé dans l'équipe parallèlement à cette thèse démontre que, dans le régime des petites déformations, les modèles élastiques de Gibbs, Hooke et Néo-Hooke sont équivalents.¹⁰⁷ Les équations utilisées dans cette section sont présentées en Section 4.8. Les expériences présentées ici ont été réalisées sur un tensiomètre identique à celui utilisé précédemment (Section 4). La principale différence est la présence d'un capteur de pression qui permet de mesurer la valeur de la pression de gaz dans la bulle et non de l'estimer à partir de l'analyse de la forme de la bulle. Du fait du manque de cohérence et de reproductibilité des valeurs de module élastique K_{Gibbs} par la mesure de la tension de surface en déformation Section 7.2, l'objectif est ici d'extraire les propriétés mécaniques de la monocouche de NaPSS en étudiant la relation entre ΔP , le saut de pression à l'interface et A l'aire de la bulle.

Nous étudions cette relation et comment elle évolue au cours du temps dès les premiers instants de la relaxation de la monocouche. L'interface subit des déformations sinusoïdales cycliques pendant un certain temps puis est maintenue constante avant de répéter le même cycle de déformations sinusoïdales comme présenté dans la Fig. 7.10. Nous nous plaçons ici dans les conditions ($[NaPSS] = 4,8 \text{ mM}$) où la relaxation de la première monocouche est la plus rapide, conditions qui seront utilisées par la suite pour la réalisation de toutes les multicouches.

Déformations préliminaires. Deux mesures préalables en compression/dilatation linéaire sont réalisées avant les déformations sinusoïdales. Elles permettent de déterminer la pression exercée par la hauteur d'eau qui est au-dessus de l'apex de la bulle comme détaillé en Section 4.5. Ces expériences (Fig. 4.5) sont pré-requises pour une détermination correcte de ΔP . Cependant, avec le temps de réalisation la mesure de tension de surface pendant les premières minutes de relaxation est perdue. Il a été choisi de continuer l'expérience à partir de ce point et de ne pas recréer une bulle pour débiter

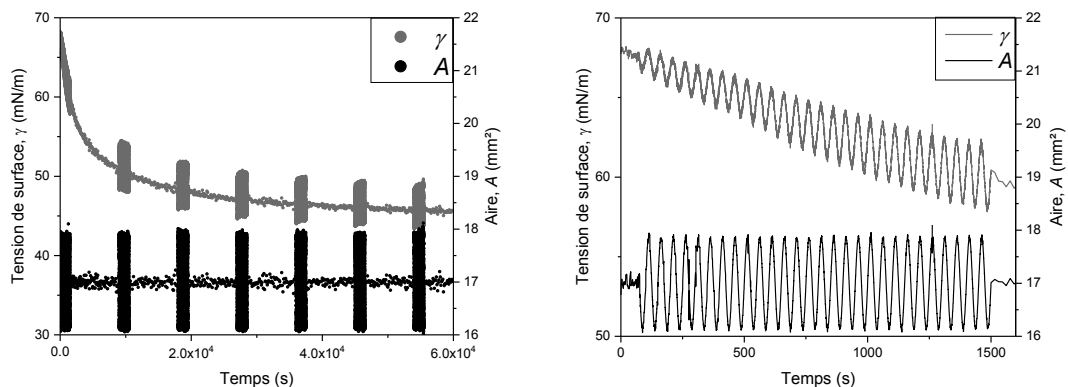


Figure 7.10 Evolution de la tension de surface et de l'aire au cours d'une relaxation où l'aire totale est périodiquement modulée sinusoïdalement. Relaxation pendant 60 000 secondes (à gauche) et agrandissement sur les 1500 premières secondes (à droite). Déformations sinusoïdales : $f = 0,02 \text{ Hz}$, amplitude : 10 %.

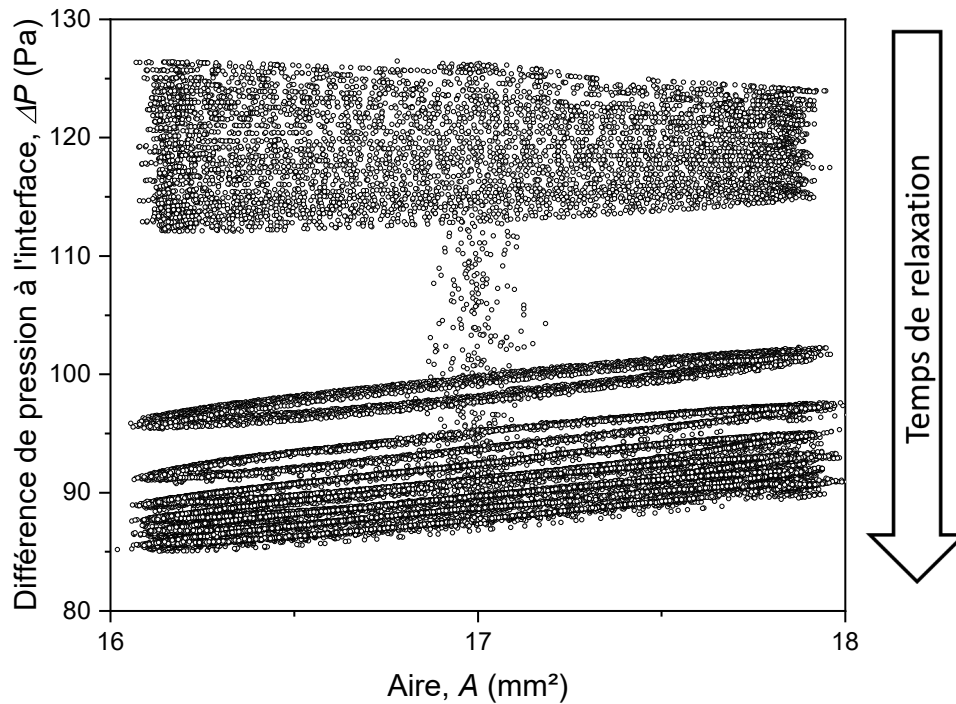


Figure 7.11 Evolution de ΔP en fonction de l'aire de la bulle au cours de la relaxation. Déformations sinusoïdales : $f = 0,02$ Hz, amplitude : 10 %. Le sens de relaxation est donné à titre indicatif.

l'analyse au temps initial de création de la bulle pour éviter que du liquide ne s'introduise dans l'aiguille. Ceci peut favoriser la formation d'un pont capillaire qui fausse les mesures de pression interne (Section 4.3).

Évolution de la relation pression/déformation au cours de la relaxation. Pour plus de clarté, nous optons pour une représentation de Lissajous des données (Fig. 7.11) pour étudier la variation de ΔP pendant l'expérience présentée Fig. 7.10 où nous faisons des cycles successifs de déformation sinusoïdales de l'aire de la bulle qui débutent dès les premières 50 s de la relaxation. Chaque cycle de sollicitations correspond à 30 modulations sinusoïdales de l'aire totale, d'une amplitude de 10% à une fréquence $f = 0,02$ Hz. La Fig. 7.12 montre qu'au début du premier cycle de modulations sinusoïdales, ΔP varie dans le sens opposé à l'aire. Au fur et à mesure cette relation s'inverse : ΔP et l'aire varient alors dans le même sens. Cette évolution se passe dans les premières 1500 s de relaxation.

Ce comportement signe l'augmentation du nombre élastocapillaire au delà de la valeur 0,5 (Section 4.8). Dans la version du logiciel de la machine, qui suit classiquement l'évolution de la tension de surface en fonction du temps, ce seuil correspond à des valeurs de module négatives. Le graphique présenté à droite dans la Fig. 7.10 montre que l'amplitude de variation de la tension de surface croît au fur et à mesure des modulations sinusoïdales mais ne permet pas de conclure sur l'évolution des propriétés mécaniques.

Module élastique dilatationnel K . A ce moment de l'étude, l'état physique de la monocouche n'est pas connu mais avec l'adsorption de couches de polyélectrolytes supplémentaires des propriétés élastiques de type solide sont attendues. C'est pourquoi pour la suite des analyses nous utilisons le modèle de Hooke plutôt que celui de Gibbs pour quantifier les propriétés de la monocouche. L'objectif est de déterminer le module élastique interfacial dilatationnel K en partant du postulat que la monocouche est incompressible

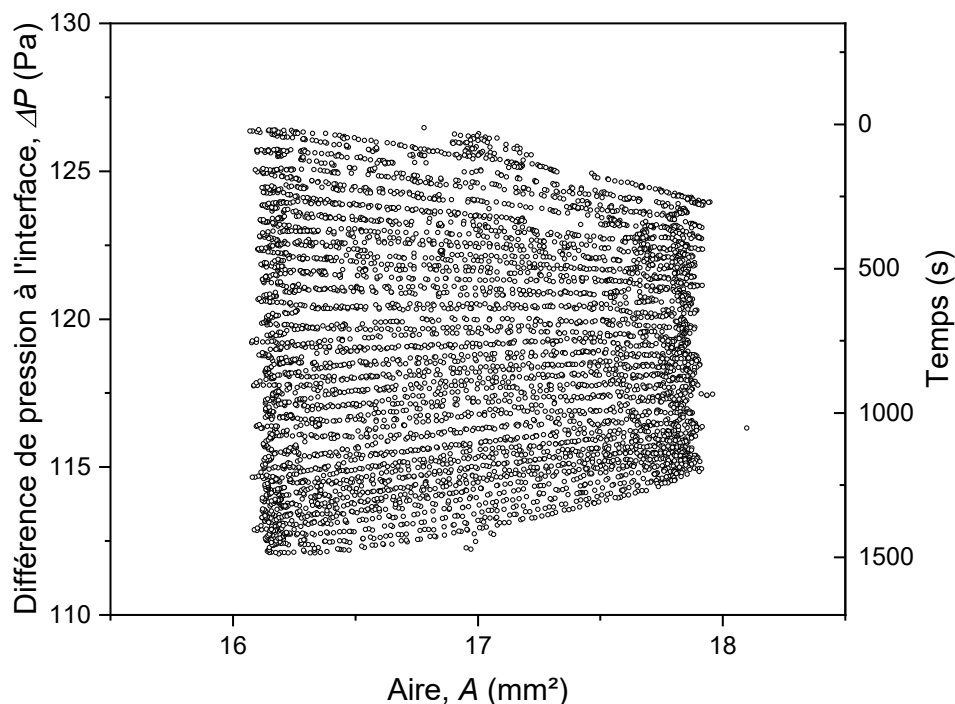


Figure 7.12 Evolution de ΔP en fonction de l'aire de la bulle au cours des 1500 premières secondes de la relaxation. Déformations sinusoïdales : $f = 0,02$ Hz, amplitude : 10 %. Le temps de relaxation est donné à titre indicatif.

et que nous restons dans un domaine de petites déformations isotropes. Ce modèle s'applique en faisant l'hypothèse que la bulle est une sphère parfaite mais Ginot *et al.*¹⁰⁷ ont également montré que, dans la plupart des conditions expérimentales, l'erreur commise avec cette approximation reste faible en regard des autres sources d'erreur.

Plusieurs expériences ont été faites au-delà de 30 000 s pour mesurer l'évolution des propriétés élastiques aux temps longs. Les premières expériences ont été effectuées sans contrôle du pH mais ensuite nous avons travaillé à pH = 4. Travailler en pH acide permet d'empêcher l'apparition d'ions carbonates dans la phase liquide et c'est à cette valeur de pH que les chaînes de PAH utilisées plus tard pour fabriquer le matériau LbL sont les plus chargées en solution (Section 2.2.2). Ces résultats sont présentés en Fig. 7.13 et montrent peu de reproductibilité. Cependant, dès les premières secondes de mesure, des valeurs de α proches de 0,1 sont mesurées, signifiant l'apparition très rapide de propriétés élastiques mesurables. Après 15 000 s, on observe que dans 75 % des expériences la valeur estimée du nombre élastocapillaire est supérieure à 0,5, traduisant un comportement élastique incompatible avec une mesure reposant sur la variation de tension de surface en fonction de la variation d'aire. Une seule expérience révèle une augmentation de α à des valeurs supérieures à 0,5 avant les trente premières minutes de relaxation. La périodicité des cycles de modulation sinusoïdale n'a pas été mise en cause car les valeurs de α croissent déjà plus rapidement aux premiers instants de la relaxation. L'hypothèse d'une contamination est envisagée. Après 10 800 s de relaxation, les propriétés élastiques n'évoluent plus. Ce comportement particulier de la monocouche n'a plus été observée par la suite mais témoigne de l'impact significatif des agents contaminants sur l'adsorption de la monocouche de NaPSS.

La réalisation de ces expériences en pH acide semble abaisser les valeurs du nombre élastocapillaire. La croissance de α semble se rapprocher d'un plateau maximum. Cependant cette hypothèse, même si elle est en accord avec la littérature¹¹⁸ n'a pas été vérifiée. En effet, les expériences qui portent sur l'adsorption des couches suivantes de polyélec-

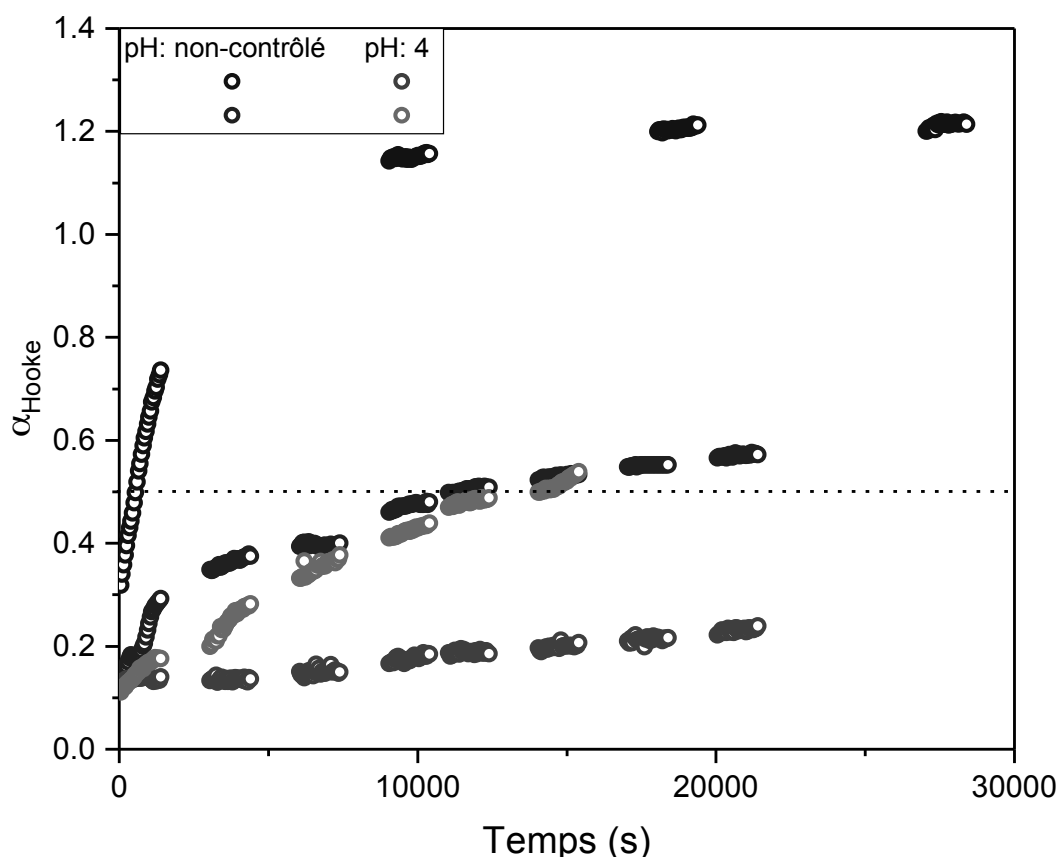


Figure 7.13 Evolution de α au cours de quatre expériences en fonction du temps pour différents pH : $[\text{NaPSS}] = 4,8 \text{ mM}$, $[\text{NaCl}] = 0,15 \text{ M}$, $f = 0,02 \text{ Hz}$, amplitude : 10 %.

trolytes, présentées dans une prochaine section, se feront à des temps de relaxation de la première monocouche plus courts.

Pour le dépôt successif couche par couche, il a été décidé, pour gagner du temps, de faire les premiers essais d'adsorption sur une monocouche de NaPSS après 7 200 s de relaxation et de travailler uniquement à pH acide. Des expériences supplémentaires ont été réalisées (Fig. 7.14).

La reproductibilité à pH acide n'est pas considérée comme très satisfaisante. Même si l'augmentation de α suit une tendance similaire dans la majorité des expériences, l'écart entre les valeurs extrêmes mesurées après 7 200 s de relaxation reste important, de l'ordre d'un facteur 5 entre les valeurs minimum et maximum de α . L'âge des solutions au moment des expériences n'est pas considéré comme responsable de ces fluctuations car aucune solution n'a été utilisée plus d'une semaine quand des expériences antérieures aux travaux présentés dans ce manuscrit ont montré la grande stabilité des solutions à pH 4, avec une bonne reproductibilité des expériences de relaxation même avec une solution vieille de soixante jours.

Il apparaît au travers des différentes expériences que le pH est un paramètre expérimental qu'il faut garder constant car il influence aussi les propriétés élastiques de la monocouche. L'estimation de ces propriétés par α montre qu'aux temps où nous voulons commencer les expériences d'adsorption de couches supplémentaires, la structure de la monocouche de NaPSS varie en fonction des expériences. Si une tendance existe, l'amplitude des valeurs de α suggère que d'une expérience à une autre, la conformation des chaînes de NaPSS à l'interface est très différente, résultant en des monocouches de NaPSS aux propriétés élastiques variables. Cette notion doit être prise en compte lors de l'adsorption des couches de polyélectrolytes suivantes : la construction de multi-couches de polyélectrolytes à l'interface liquide/air démarre sur des couches de NaPSS à l'arrangement relativement aléatoire.

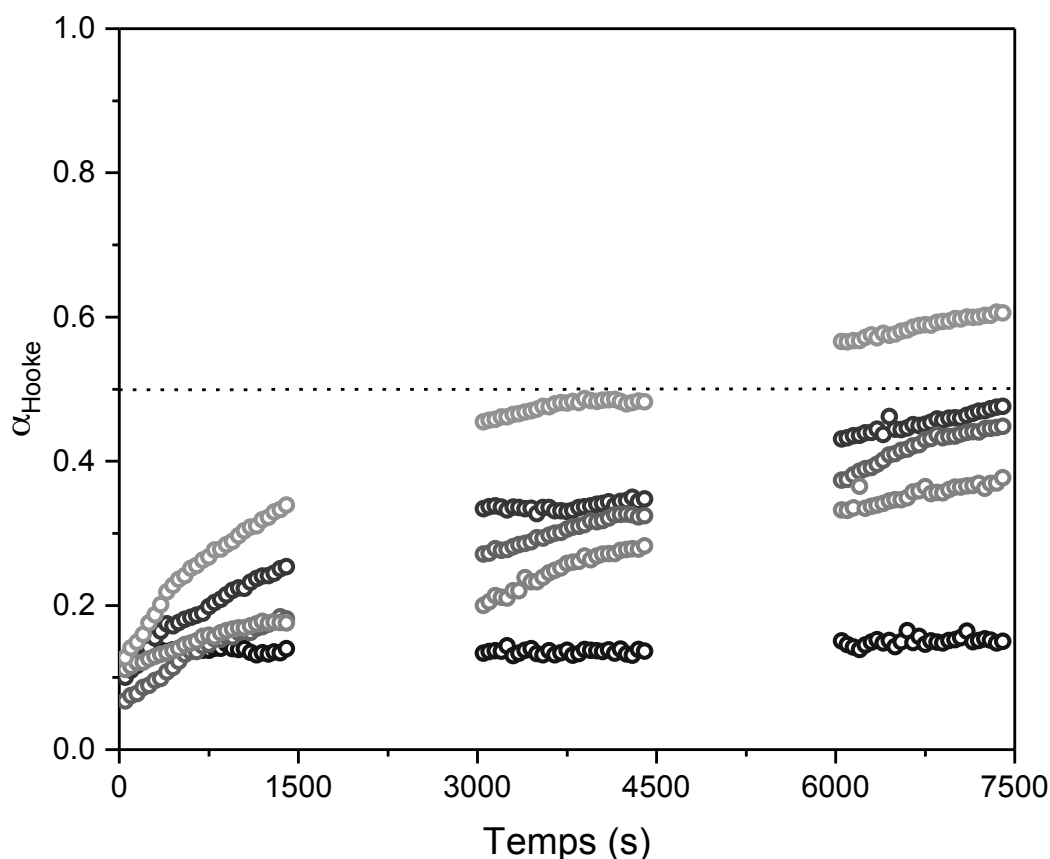


Figure 7.14 Evolution de α en fonction du temps pour différentes solutions de NaPSS à pH 4 : $[NaPSS] = 4,8 \text{ mM}$, $[NaCl] = 0,15 \text{ M}$, $f = 0,02 \text{ Hz}$, amplitude : 10 %.

7.4 Conclusions

Cette étude sur la première monocouche de NaPSS révèle que la cinétique d'adsorption à une concentration de 0,15 M de NaCl dépend principalement de la concentration en NaPSS en solution et requiert l'utilisation d'un dispositif et de solutions aseptisées. Les mesures de tension de surface dynamique montrent une bonne reproductibilité, indifféremment des différents échantillons et de leur taux de sulfonation respectif : la force ionique de la solution dépend principalement de l'importante concentration en NaCl.

Les expériences aux temps longs montrent que par les techniques classiques de mesure de la variation de tension de surface en fonction de l'aire, la détermination du module élastique K est peu fiable et résulte dans certains cas en des valeurs physiquement incohérentes. La mise en place d'un dispositif de mesure de pression interne de gaz a permis le développement d'une méthode de détermination des propriétés élastiques qui n'utilise que la valeur de la différence de pression à travers l'interface. Cette méthode repose principalement sur l'équivalence aux petites déformations de différents modèles d'élasticité ainsi que sur la relation entre la différence de pression à l'interface ΔP et la variation sinusoïdale d'aire λ_A . Cette méthode a permis de mettre en lumière l'apparition de propriétés élastiques mesurables de la monocouche qui croissent avec le temps de relaxation. Après 15 000 s, dans la majorité des expériences, les propriétés élastiques sont suffisamment importantes pour que la relation entre ΔP et λ_A s'inverse. Les deux grandeurs varient alors dans le même sens. Dans ce cas, l'utilisation du modèle de Gibbs (Eq. 4.8) ne nous a pas permis de déterminer des valeurs de K_{Gibbs} cohérentes physiquement. Ceci justifie l'utilisation de notre méthode pour l'estimation des propriétés élastiques de la monocouche.

Enfin, les mesures plus récentes montrent d'une part que le pH influe sur les propriétés mécaniques de la monocouche. Néanmoins aux temps choisis pour arrêter la relaxation

de la monocouche pour commencer l'adsorption en vue de former des multicouches, les propriétés élastiques de la monocouche peuvent varier significativement entre les expériences. Les propriétés élastiques étant dépendantes de l'arrangement des chaînes de NaPSS à l'interface,^{55,118,119} il faut en conclure que cet arrangement a un caractère aléatoire. Cet aspect doit être pris en compte et il conviendra de vérifier comment l'état de la première monocouche et ses propriétés élastiques influent sur les propriétés d'un matériau LbL adsorbé dessus.

Chapitre 8

Rhéologie dilatationnelle de matériau LbL à l'interface liquide/air

Préambule. Les expériences présentées dans cette section ont pour but de mesurer l'apparition de propriétés viscoélastiques ainsi que leur évolution au cours de l'adsorption de couches successives de NaPSS et de PAH, de manière alternée. La méthode de mesure est détaillée en Section 4.6. Les cycles de déformation permettant la détermination des propriétés viscoélastiques sont systématiquement faits en solution saline sans polyélectrolytes. Avec l'accumulation de couches, l'apparition de propriétés mécaniques de type solide est attendue. Dans ce cas, la mesure de la tension de surface au cours de déformations ne permet pas de déterminer les propriétés mécaniques. Cependant, la valeur γ_0 initiale avant déformation est toujours utilisée pour pouvoir déterminer le module élastique dilatationnel interfacial K à partir du modèle de Hooke via les Eqs. (4.6) et (4.10). Elle est calculée à partir de la pression ΔP_0 et du rayon de l'apex R_0 avant déformation. Plusieurs expériences ont été réalisées en faisant varier le temps de relaxation de la première monocouche pour observer si ce paramètre a une influence significative sur les couches successives et leurs propriétés mécaniques interfaciales. Les différentes expériences sont regroupées en fonction du temps de relaxation de la première monocouche et en fonction du nombre de déformations sinusoïdales subies entre l'adsorption de la première couche de NaPSS jusqu'à l'adsorption de la sixième couche de polyélectrolytes.

Pour faciliter la lecture, un résultat est commenté en fonction du nombre de bicouches qui constituent le matériau au moment considéré. Le terme "bicouche" décrit un sous-ensemble formé d'une couche de NaPSS et d'une couche de PAH. Un indice est présent pour indiquer combien de bicouches sont adsorbées, par exemple [PSS/PAH]₂ pour deux bicouches adsorbées.

8.1 Dépôt LbL : cinétique d'adsorption

Dans un premier temps, nous étudions dans quelle mesure ΔP varie quand l'aire de la bulle est constante. Le changement de ΔP au cours du temps est directement corrélé à la modification des propriétés interfaciales avec l'adsorption des couches successives de polyélectrolytes. Chaque expérience a été réalisée sur une bulle dont l'aire est égale à 17 mm². Les concentrations des différentes solutions de polyélectrolytes ainsi que le pH sont maintenus constants pour les expériences suivantes : [NaPSS] = [PAH] = 0,48 mM, [NaCl] = 0,15 M et pH = 4. Seule la première couche est adsorbée à [NaPSS] = 4,8 mM.

Première bicouche - temps long de relaxation de [NaPSS]₁. Après 7 200 s de relaxation de la première monocouche de NaPSS, la formation de la première bicouche

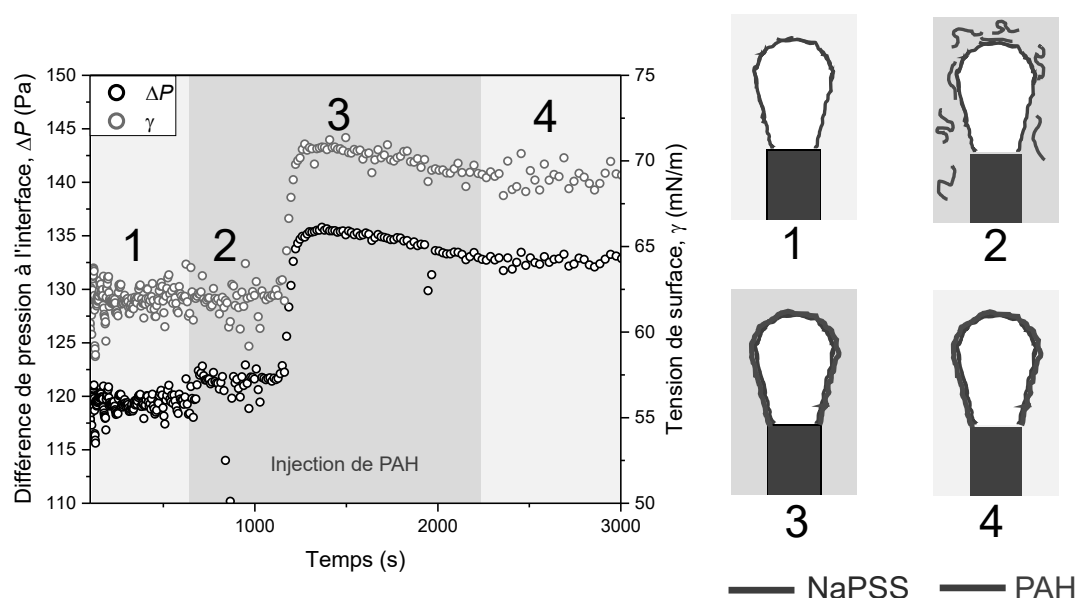


Figure 8.1 (à gauche) Evolution de ΔP et de γ au cours de l'adsorption de la première couche de PAH ([PSS/PAH]). Temps de relaxation de la première couche de NaPSS : 7 200 s. (à droite) Illustration des différentes étapes de l'adsorption d'une couche de PAH sur une couche de NaPSS. 1) bulle en solution saline, 2) début de l'injection de la solution de PAH, 3) début de l'échange avec la solution saline, 4) fin de l'échange.

([PSS/PAH]) montre une évolution positive de ΔP et de γ . Un exemple de leur évolution en fonction du temps est représenté en Fig. 8.1.

Dans cet exemple l'injection de PAH dans la cuve commence après 650 s (début de la zone bleue). L'augmentation de la concentration en PAH en solution est linéaire et fonction de la vitesse de la pompe qui permet l'échange de phase liquide. Progressivement la solution saline est remplacée par une solution contenant du PAH : aux premiers instants de cette expérience, la probabilité que des chaînes de PAH soient au voisinage de l'interface est faible. Après 500 secondes d'injection, quand la concentration est suffisamment importante au voisinage de l'interface, nous observons que ΔP et γ augmentent pour atteindre une valeur maximale à 1350 s. Cette hausse de pression dure 200 secondes. La Fig. 8.1. droite propose une illustration du phénomène observé. Pendant les premières 200 s les chaînes de PAH approchent l'interface et commencent à former des liaisons électrostatiques avec le PSS. Puis au fur et à mesure que la concentration en PAH augmente dans le milieu, les chaînes se réarrangent au fur et à mesure que l'interface continue de se peupler de chaînes de PAH ce qui fait varier ΔP et γ jusqu'à ce qu'elles atteignent une valeur maximale. Au franchissement de ce maximum, la bicouche [PSS/PAH] formée relaxe : ΔP et γ diminuent. Cette relaxation est un phénomène plus lent que l'adsorption des chaînes de PAH à l'interface et qui continue jusqu'à 300 s après que l'injection de PAH soit terminée et que l'injection de solution saline ait recommencé.

Première bicouche - temps court de relaxation de [NaPSS]₁. Des expériences similaires ont été réalisées après seulement 500 s de relaxation de la première monocouche et sont présentées en Fig. 8.2.

Dans cette expérience, nous observons à nouveau une croissance rapide de γ après 600 s d'injection de PAH (au lieu de 500 s dans le paragraphe précédent) mais cette fois-ci, ΔP diminue avant d'augmenter conjointement avec γ résultant en $\Delta P_{initiale} = \Delta P_{finale}$. La valeur finale de γ est supérieure à la valeur initiale : l'arrangement des chaînes de polyelectrolytes qui forment cette première bicouche n'est pas le même que lorsque la première monocouche de NaPSS a relaxé deux heures. Ferri *et al.*¹²⁰ décrivent des phénomènes similaires dans leurs expériences. Ils expliquent que ce comportement de ΔP et γ est la conséquence de l'écrantage des répulsions électrostatiques entre les groupe-

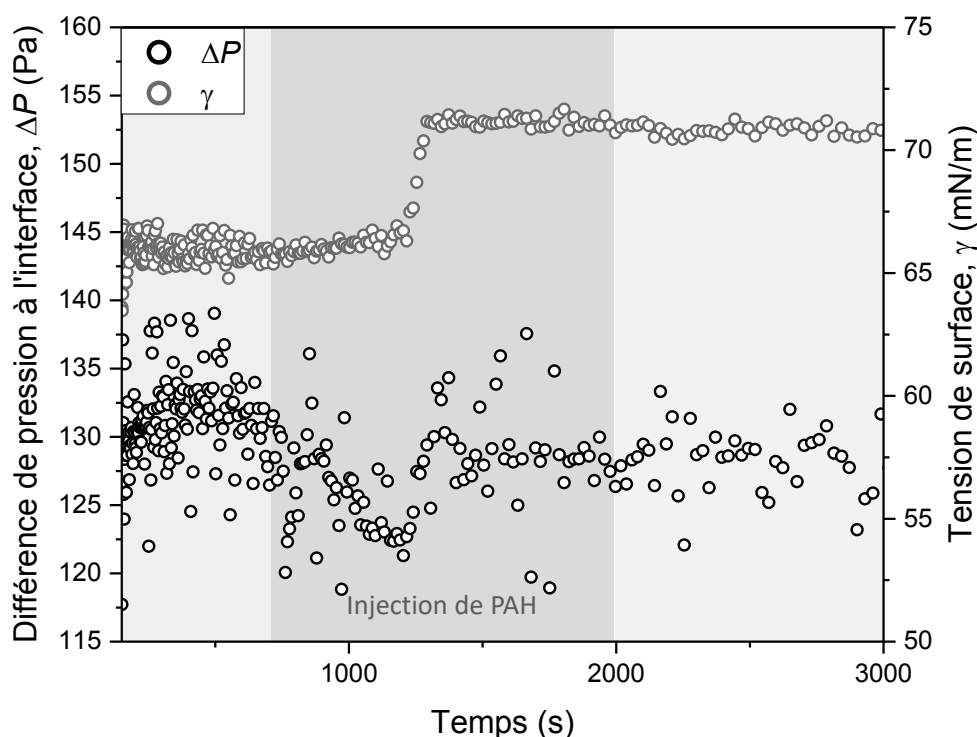


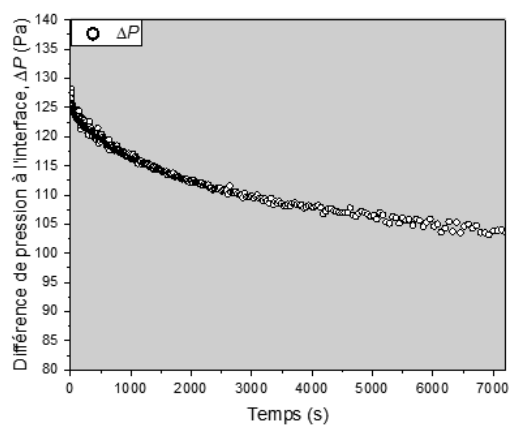
Figure 8.2 Evolution de ΔP et de la tension de surface pendant l'adsorption de la première couche de PAH ([PSS/PAH]). Temps de relaxation de la première monocouche de NaPSS : 300 s.

ments chargés de la première monocouche de NaPSS en raison de la liaison avec ceux du PAH, ce qui abaisse la pression de surface (et augmente la tension de surface). Ils observent également que l'amplitude des fluctuations diminue avec l'adsorption.

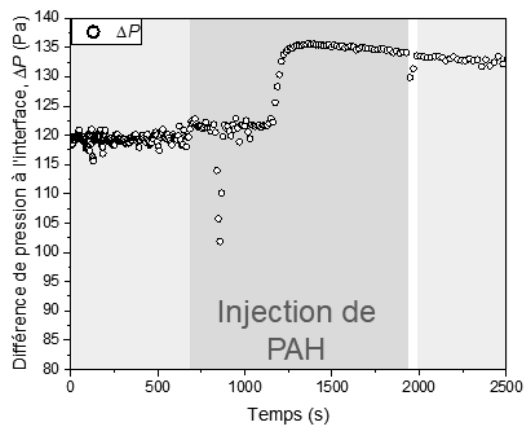
Adsorption de couches supplémentaires. La Fig. 8.3 montre comment évolue ΔP pendant l'ajout de chaque couche successive de polyélectrolytes. Les rectangles de couleur dans la figure 8.3 représentent le temps nécessaire pour l'injection de 200 mL de solution dans la cuve. Ce volume est la quantité nécessaire pour s'assurer qu'à l'intérieur de la cuve, une phase liquide a bien été remplacée par une autre via la pompe péristaltique (voir Méthodes 4.6).

Cette expérience illustre la tendance générale : ΔP varie au cours de chaque expérience mais à partir de la cinquième couche ([PSS/PAH]₂PSS) $\Delta P_{initiale} = \Delta P_{finale}$. Les diminutions abruptes de ΔP entre 1 000 et 1 500 s sont dûes à la baisse du niveau de liquide dans la cuve pendant l'échange. Cette diminution est rapidement corrigée en injectant la phase liquide suivante. La variation de ΔP est stoppée par l'injection de solution saline. Pour l'adsorption de la première couche de PAH ([PSS/PAH]), ΔP diminue encore faiblement quand l'injection de solution saline commence (Fig. 8.3(b)). Pour les couches suivantes, la variation de ΔP pendant l'adsorption semble achevée au moment où la solution saline est injectée. Il semble donc que l'adsorption et le réarrangement des chaînes de polyélectrolytes soient plus longs pour les premières couches. Une hypothèse serait que ces phénomènes sont plus rapides pour les couches suivantes car l'interface est saturée en chaînes de polyélectrolytes.

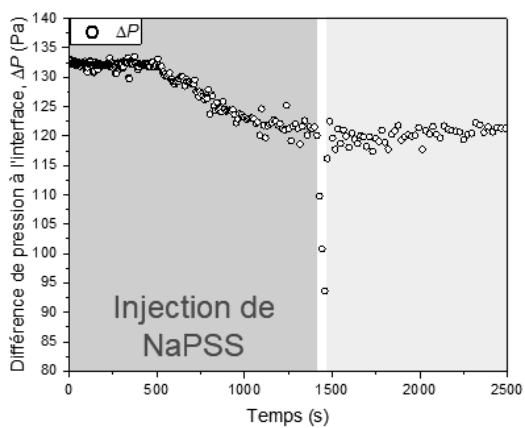
Puisque ΔP et ses variations sont liés à l'état dans lequel se trouve l'interface, la mesure au cours du temps permet d'observer la vitesse à laquelle adsorption et réarrangement de chaînes se font. Cependant cette mesure ne permet que de montrer les tendances. C'est l'étude de cette contrainte au cours de déformations sinusoïdales cycliques qui nous permet dans la Section 8.2 de discuter les propriétés viscoélastiques.



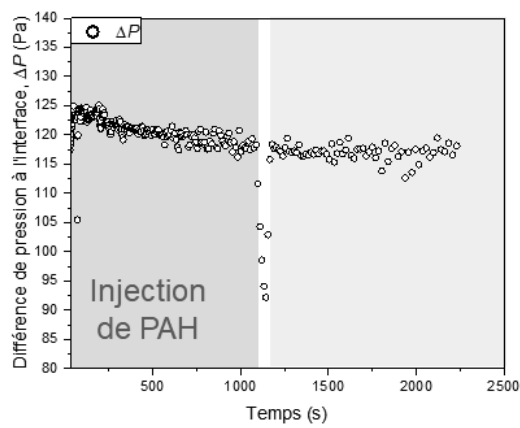
(a) [NaPSS]



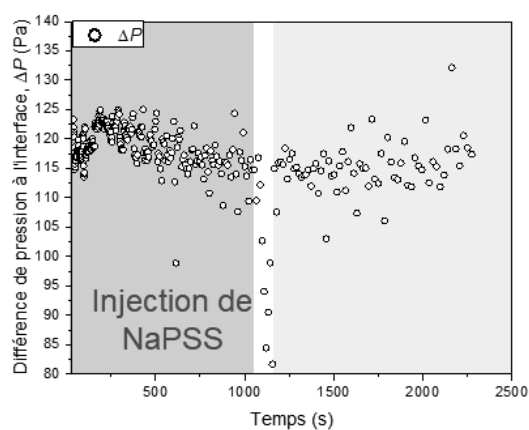
(b) [PSS/PAH]



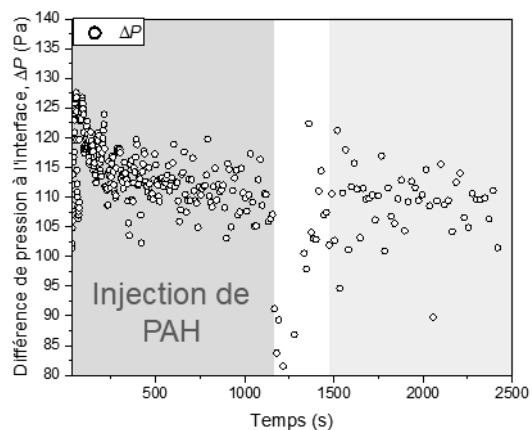
(c) [PSS/PAH]PSS



(d) [PSS/PAH]₂



(e) [PSS/PAH]₂PSS



(f) [PSS/PAH]₃

Figure 8.3 Evolution de ΔP pendant l'adsorption de couches successives de NaPSS jusqu'à [PSS/PAH]₃.

8.2 Evolution des propriétés viscoélastiques

La détermination des propriétés viscoélastiques de matériaux LbL adsorbés à l'interface liquide/air, ainsi que leur évolution en fonction du nombre de couches de polyélectrolytes qui composent le matériau, sont déterminées par déformation sinusoïdale de l'interface. Les résultats sont représentés sous la forme de courbes de Lissajous pour observer comment évolue au cours de l'expérience la relation entre la contrainte normalisée $\Delta P/\Delta P_0$ et la déformation de l'aire λ_A . L'état de référence correspond à une bulle d'air $A = 17 \text{ mm}^2$. Dans un régime linéaire de déformation une courbe de Lissajous représentant la contrainte mesurée en fonction de la déformation imposée a une forme ellipsoïdale (la courbe aura la forme d'un segment de droite si la réponse est purement élastique). L'ouverture de l'ellipse selon son demi-petit axe est la conséquence de l'apparition d'une dissipation visqueuse (Fig. 8.4).^{121–123}

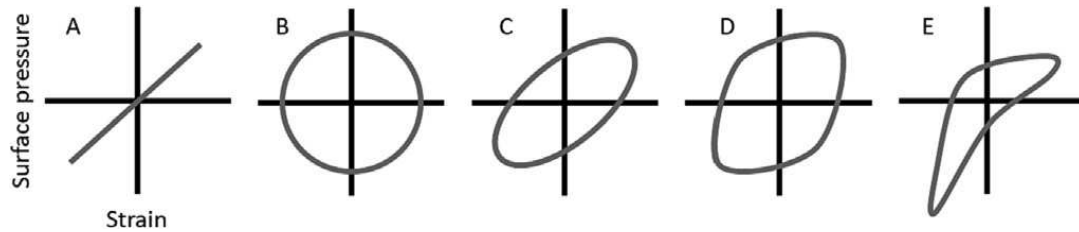


Figure 8.4 Représentations de Lissajous de la pression de surface (ou contrainte) en fonction de la déformation. (A) Réponse purement élastique (B) Réponse purement visqueuse ; (C) Réponse viscoélastique linéaire ; (D) Réponse non linéaire en rhéologie de cisaillement ; (E) Réponse asymétrique non linéaire en rhéologie de dilatation (source : de Groot et al.¹¹⁰).

Les modèles utilisés jusqu'ici pour cette étude sont purement élastiques et ne prennent pas en compte de composante visqueuse dans l'expression des propriétés mécaniques. Dans cette section, nous superposons les modèles de Hooke et de Néo-Hooke (Section 4.8) sur les données expérimentales en faisant varier la valeur du nombre élastocapillaire pour faire passer les modèles par les extrémités de la courbe de Lissajous. Cette approche permet de donner une première approximation de la composante élastique des propriétés mécaniques du matériau adsorbé à l'interface de la bulle comme présenté figure 8.5. Elle illustre l'évolution de la relation contrainte/déformation au fur et à mesure que les couches sont adsorbées à l'interface. L'objectif de la superposition des deux modèles est de vérifier que, pour une valeur donnée du nombre élastocapillaire, nous restons dans le domaine linéaire de déformation où les deux modèles sont équivalents. Dans ce cas, notre méthode de détermination du module élastique dilatationnel interfacial K reste valide. Au-delà du régime linéaire de déformation notre méthode de détermination de K est approximative et l'utilisation d'une autre méthode basée sur la décomposition en quatre contraintes est nécessaire. Cette méthode qui permet de séparer élasticité et dissipation est explicitée section 4.9.2 et les résultats discutés section 8.4.

Dans l'expérience présentée en Fig. 8.5, les déformations commencent après l'adsorption de la première monocouche de NaPSS et sont répétées après l'adsorption de chaque couche de polyélectrolytes. Déformer l'interface après chaque adsorption permet de mesurer l'impact de chaque couche supplémentaire sur les propriétés de l'interface. Le sens quasi horizontal de variation de la courbe de Lissajous pour la première monocouche de NaPSS indique une valeur du nombre élastocapillaire avoisinant 0,5 (Fig. 4.7), indiquant déjà une réponse élastique du matériau relativement significative. L'inclinaison de la courbe de Lissajous augmente dans le sens positif après l'adsorption de chaque couche ce qui implique que la valeur du nombre élastocapillaire croît avec l'augmentation du nombre de couches. L'ouverture de la courbe de Lissajous est observable sur cette échelle à partir de l'adsorption de la troisième couche mais elle existe dès la première couche. Si la dissipation visqueuse ne peut pas être quantifiée, elle reste très nettement observable et indique que les propriétés mécaniques du matériau adsorbé à l'interface

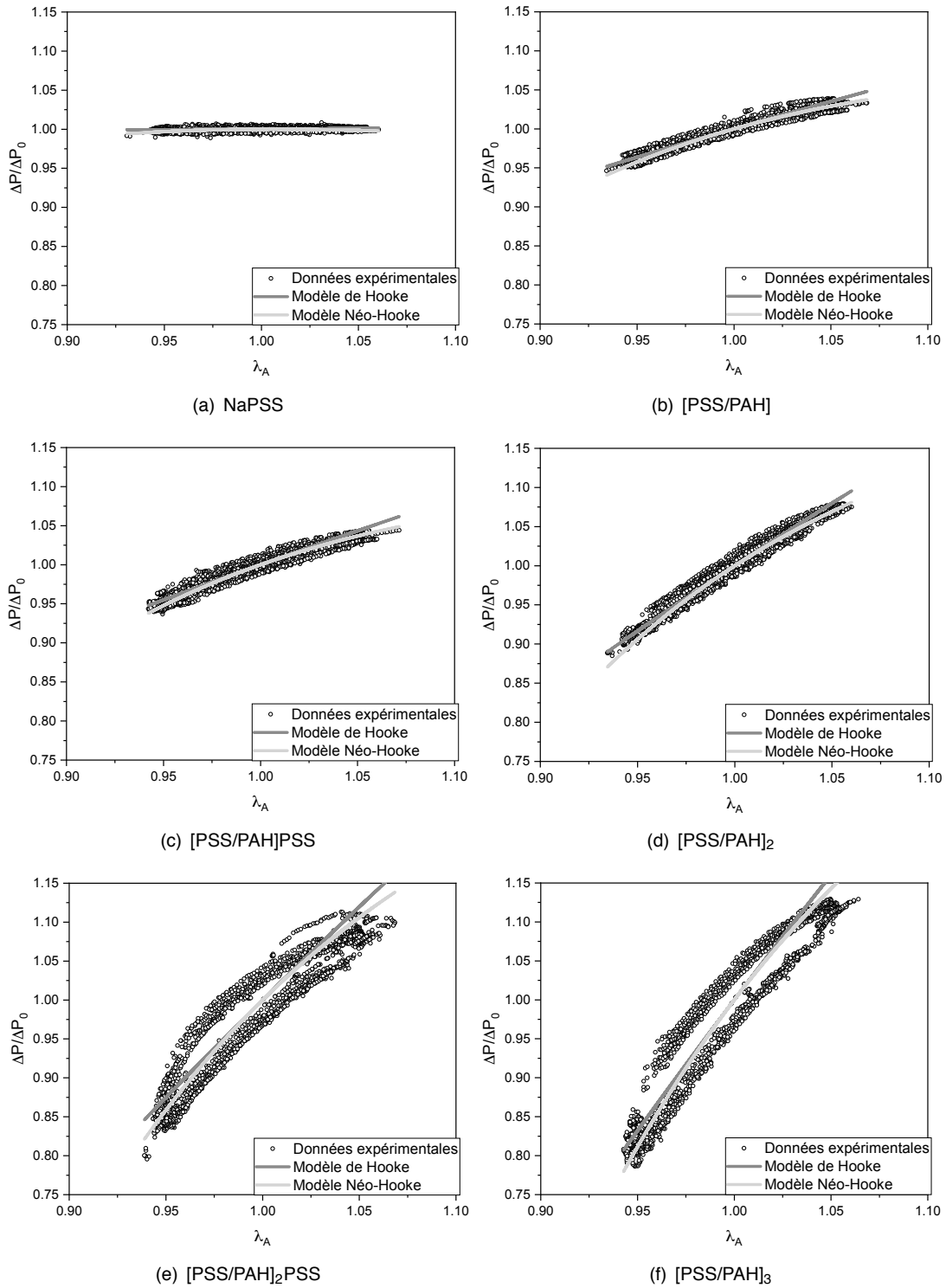


Figure 8.5 Evolution typique des courbes de Lissajous en fonction du nombre de couches à partir de [NaPSS] (à gauche, en haut) jusqu'à [PSS/PAH]₃ (à droite, en bas) et ajustement des modèles de Hooke et Néo-Hooke. Relaxation de [NaPSS] : 1200 s ($f = 0,02$ Hz, $\lambda_0 = 5$ %).

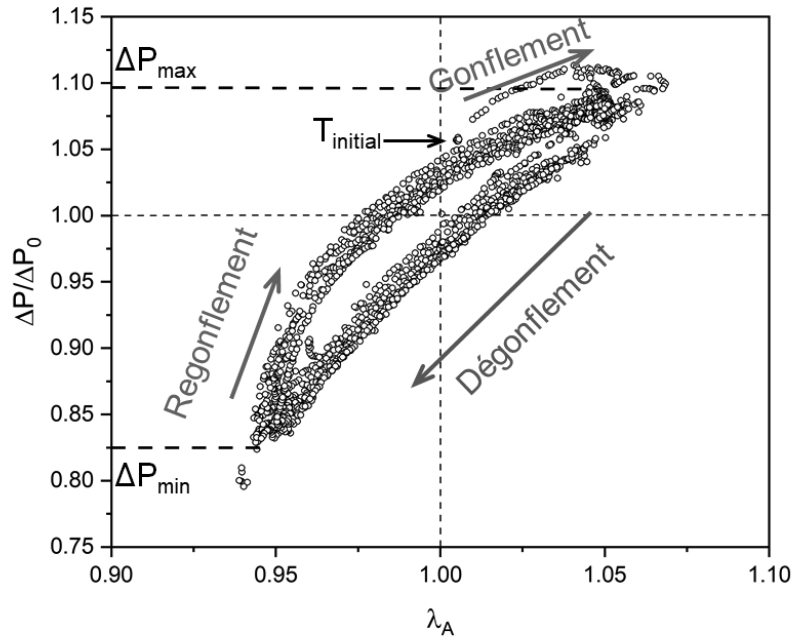


Figure 8.6 Sens d'évolution de la relation ΔP et λ_A pendant les cycles de déformation sinusoïdale d'une interface après l'adsorption de 5 couches de polyélectrolytes ([PSS/PAH]₂PSS)

changent avec l'adsorption des couches. L'ouverture de la courbe de Lissajous est significativement plus importante lors du passage de quatre à cinq couches, ce qui traduit un changement de comportement mécanique particulièrement important du matériau à partir de ce nombre de couches.

Ladam *et al.*³ expliquent que la structure d'un matériau LbL composé de couches alternées de NaPSS et de PAH déposées sur substrat solide peut être décrite en trois zones distinctes (Fig. 2.15) : une zone 1 mince près du substrat, une zone 2 intermédiaire dont l'épaisseur dépend du nombre de couches et enfin une zone 3 en regard de la surface. Nous formulons l'hypothèse que dans nos expériences aux interfaces liquide/air l'adsorption d'une cinquième couche de polyélectrolytes permet une transition dans la construction du matériau : la formation de la zone 1 est achevée et les couches de polyélectrolytes supplémentaires commencent à former la zone suivante.

La Fig. 8.6 illustre le sens des déformations sinusoïdales pour l'exemple de cinq couches (Fig. 8.5). Entre le dégonflement (compression de l'interface) et le gonflement (dilatation de l'interface), la courbure de la figure de Lissajous varie. La relation entre ΔP et λ_A est presque une droite pendant les phases successives de compression de l'interface alors que cette relation est non-linéaire au cours de la dilatation de l'interface.

Un second phénomène s'intensifie avec l'augmentation du nombre de couches : la perte de symétrie centrale. Les valeurs de $\lambda_A = 1$ et $\Delta P/\Delta P_0 = 1$ permettent de fixer l'état de référence, pour les premières couches, il se situe au centre de la courbe de Lissajous. Avec l'apparition de dissipation visqueuse de plus en plus importante, la courbe orbite autour de cet état de référence. Nous introduisons ΔP_{min} et ΔP_{max} , les différences de pression à l'interface quand la bulle est respectivement compressée, dilatée. Nous observons graphiquement que $|\Delta P_0 - \Delta P_{min}|/\Delta P_0$ est supérieure à $|\Delta P_0 - \Delta P_{max}|/\Delta P_0$. Cette différence est de plus en plus importante avec l'adsorption de couches supplémentaires. Il faut comprendre que l'amplitude de variation de ΔP pour $\lambda_A \leq 1$ devient plus importante que pour $\lambda_A \geq 1$. Cette augmentation d'amplitude et la disparition de symétrie centrale sont bien décrites dans la littérature de la rhéologie dilatationnelle pour des courbes de Lissajous $\gamma(\lambda_A)$.^{109,121–125} D'abord interprétées en termes de réponse non-linéaire, de phénomènes de plasticité, de rhéofluidification, l'analyse avec l'approche GSD (Section 4.9.2) montre que cette non-linéarité est plus complexe.^{109,110} Ce qui est confirmé avec notre système en Section 8.4.

La Fig. 8.5 montre la superposition des modèles de Hooke et Néo-Hooke pour chaque expérience. Le modèle de Hooke a été utilisé dans la Section 7.3 sur la première couche de NaPSS. Contrairement au modèle de Néo-Hooke, décrivant une élasticité de type solide, l'élasticité décrite selon le modèle de Hooke peut décrire une interface dont l'élasticité est de type solide ou liquide (Section 4.8). A ce stade de l'étude, l'état physique des multicouches adsorbées successivement à l'interface n'est pas encore connu. Le modèle Néo-Hooke est utilisé dans une tentative de tester la description de la forme en banane des courbes de Lissajous.

Les modèles sont superposés en faisant une moyenne sur les données expérimentales. Dès l'adsorption de la troisième couche, le modèle de Hooke semble ne plus se superposer parfaitement sur les données expérimentales, ce qui semble indiquer le franchissement du régime non-linéaire de déformation dans cette approche. Après l'adsorption de la quatrième couche son utilisation est proscrite. Pour les expériences avec cinq et six couches, aucun des deux modèles ne superposent sur les extrémités des courbes de Lissajous. Avec l'augmentation du nombre de couches de polyélectrolytes adsorbées à l'interface et l'apparition de propriétés viscoélastiques, les limites de ces modèles sont de plus en plus évidentes. Dans ce cas, la superposition des modèles élastiques ne permet plus de déterminer un module élastique dilatationnel K .

8.3 Limites du régime linéaire de déformation

Au début des travaux de rhéologie dilatationnelle sur la monocouche de NaPSS (Section 7.2.3), une amplitude de déformation de 5% apparaissait raisonnable pour assurer une acquisition de données avec peu de bruit de mesure tout en restant dans le domaine linéaire de déformation.^{55,56,103} Après quelques tests il a été décidé de la réalisation de ces essais à une fréquence de 0,02 Hz. Ces paramètres fournissaient des résultats satisfaisants pour le travail en représentation de Lissajous. Les fréquences plus élevées étaient difficiles à réaliser avec nos contraintes expérimentales et, en particulier, la variation d'aire n'était plus sinusoïdale.

Cette étude visant à déterminer les propriétés viscoélastiques de multicouches de polyélectrolytes à l'interface liquide/air a commencé par la superposition des modèles élastiques (Section 8.2). Ce travail de superposition des modèles élastiques sur les données expérimentales a démontré que dans la majorité des expériences à une amplitude de déformation de 5% dès l'adsorption de la deuxième couche ([PSS/PAH]) le modèle élastique de Hooke ne permet pas de superposer les données expérimentales et qu'après l'adsorption de la quatrième couche ([PSS/PAH]₂) nous sortons totalement du régime linéaire : apparition de dissymétrie dans les courbes de Lissajous, superposition du module de Hooke impossible. Pour certaines expériences la superposition du modèle Néo-Hooke reste acceptable. Cependant le modèle élastique Néo-Hooke est un modèle d'élasticité de type solide et, à ce stade de l'étude, l'état physique des multicouches de polyélectrolytes adsorbées est encore inconnu.

De fait, essayer de déterminer des propriétés élastiques par cette méthode résulterait en des valeurs de module élastique dilatationnel K faussées par la superposition imparfaite d'un modèle élastique solide. De plus cette méthode est incomplète à cause de l'ouverture des formes de Lissajous, résultant de l'apparition de dissipation visqueuse, qui est jusqu'ici négligée.

La discussion des résultats obtenus par cette méthode ne peut pas être étendue au-delà d'une observation de tendances. Cependant, l'adaptation de travaux récents de rhéologie interfaciale en domaine non-linéaire nous permet Section 8.4 une nouvelle analyse de nos expériences, qui permet de mesurer les valeurs des modules dilatationnels élastique et visqueux K' et K'' .

8.4 Rhéologie en régime non-linéaire : analyse par GSD

L'approche GSD (de l'anglais, General Stress Decomposition) a été décrite Section 4.9.2. Elle permet de séparer la contrainte totale en quatre contributions qui se distinguent par leur symétrie (Fig. 8.7). Cette expression comprend quatre composantes à cause des asymétries entre la compression et la dilatation que l'on retrouve en rhéologie dilatationnelle et non en rhéologie de cisaillement. τ_1 et τ_2 représentent respectivement les composantes élastiques et visqueuses de la contrainte, τ_3 et τ_4 produisent les asymétries et sont ici reliées aux variations de densité de surface en compression et en dilatation : ¹¹⁰ τ_3 est une composante dissipative (dissipation d'énergie) et τ_4 une composante réversible (recouvrance).

Décomposition du signal. La décomposition du signal en différentes contraintes permet d'étudier la contribution de chacune à l'évolution de la forme des courbes de Lissajous. La Fig. 8.7 permet d'observer cette décomposition pour [PSS/PAH]₂ : d'abord l'expression de chaque composante τ_{1-4} individuellement, ensuite nous portons les τ_i sur le même graphique pour comparer leurs amplitudes respectives, puis la représentation de $\tau_1 + \tau_2$, la composante purement viscoélastique d'une part et de $\tau_3 + \tau_4$ qui quantifie les effets anisotropes. Enfin, nous projetons sur les points expérimentaux la somme des quatre contributions augmentée de la tension de surface γ_0 dans l'état de référence.

Cette dernière représentation montre que la somme des τ_i permet de revenir au signal expérimental, indiquant que la décomposition en quatre contraintes permet de décrire correctement le comportement du matériau en régime non-linéaire.

Description graphique des contraintes. Généralement, les formes géométriques de chaque contrainte sont similaires à celles observées par de Groot *et al.* dans leurs expériences. En fonction des expériences, nous observons une inflexion aux grandes déformations et un léger déphasage entre la compression et la dilatation. Ce déphasage est observé dans certaines expériences pour τ_4 sensé avoir la forme d'une courbe unique. Il reflète simplement l'erreur expérimentale dans la réalisation de la variation sinusoïdale $\lambda_A(t)$ de l'aire. Il disparaît si l'on ajuste cette variation par une fonction sinus et que l'on porte les valeurs expérimentales en fonction de ce lissage, comme l'ont fait de Groot *et al.* Notre représentation permet de mieux apprécier les erreurs expérimentales. La forme elliptique de la courbe τ_2 indique que c'est au voisinage de l'état d'équilibre que les effets visqueux sont les plus importants. A l'inverse, τ_3 et τ_4 indiquent que les effets, respectivement, dissipatifs et de recouvrance, se produisent aux maxima de la déformation (Figs. 8.7(c) et 8.7(d), pour $\lambda_A < 0,96$ et $\lambda_A > 1,04$).

Evolution des différentes contraintes avec le nombre de couches de polyélectrolytes. En Fig. 8.8 nous montrons l'analyse GSD après l'adsorption de chaque couche. Graphiquement, l'amplitude de variation de chaque contrainte augmente avec le nombre de couches de polyélectrolytes adsorbées. Cependant leurs contributions respectives sont différentes (Fig. 8.8). La contribution élastique linéaire donnée par τ_1 est la plus importante. Son amplitude reste cinq fois supérieure à celle de la contribution visqueuse linéaire τ_2 jusqu'à l'adsorption de quatre couches ([PSS/PAH]₂). A cette étape de l'expérience les contributions de τ_3 et τ_4 sont infimes, les courbes contiennent surtout du bruit de mesure. C'est lors de l'adsorption de la cinquième et de la sixième couches que les contributions des contraintes τ_{2-4} deviennent plus importantes.

La représentation des contraintes associées aux harmoniques impaires ($\tau_1 + \tau_2$) et des contraintes associées aux harmoniques paires ($\tau_3 + \tau_4$) en Fig. 8.9 permet d'affirmer la prépondérance des contributions de τ_1 et τ_2 sur celles τ_3 et τ_4 dans la description de la contrainte totale.

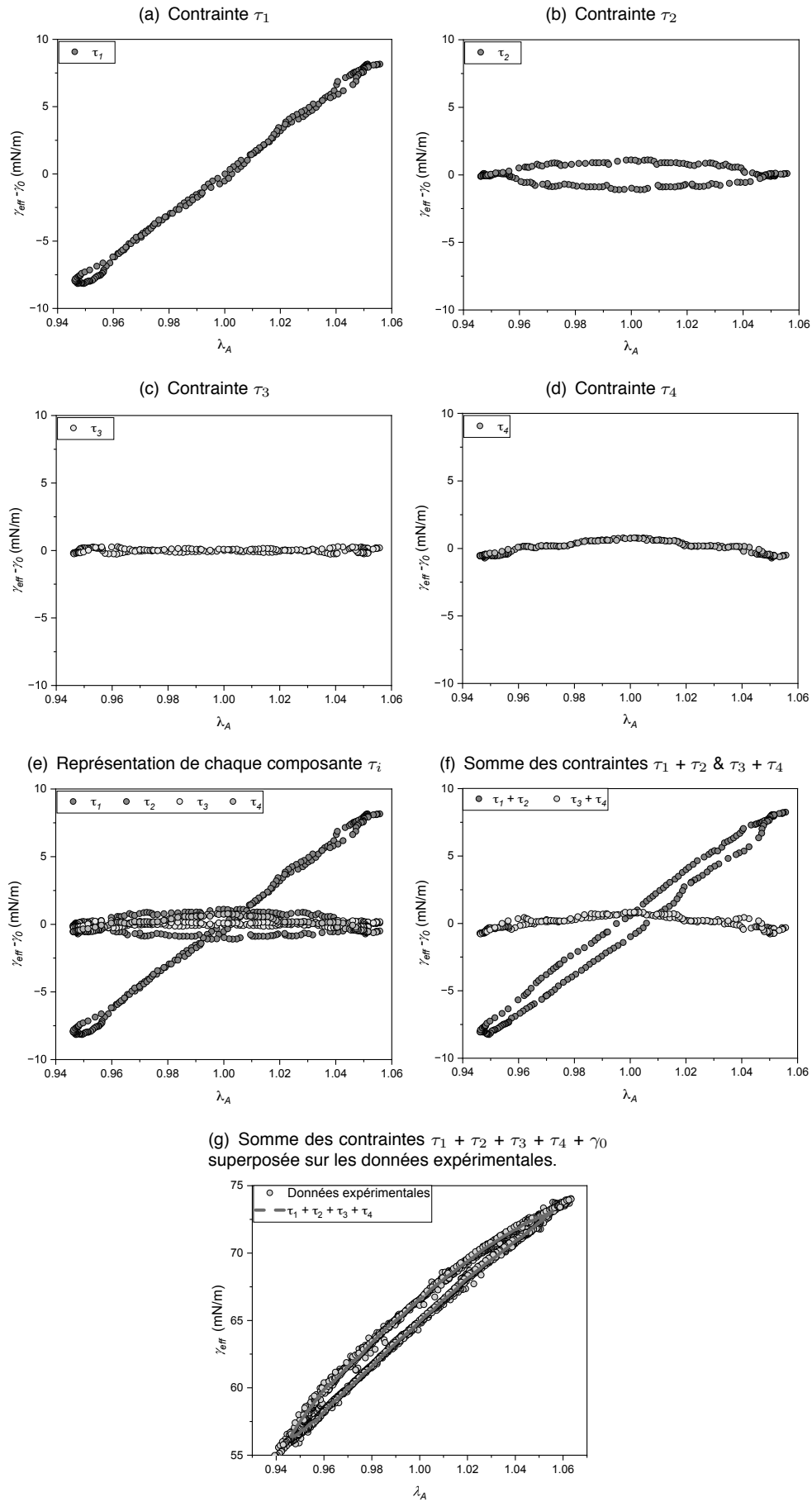


Figure 8.7 Exemple de données obtenues par GSD ($f = 0,02$ Hz, $\lambda_0 = 5$ %) pour le système $[PSS/PAH]_2$.

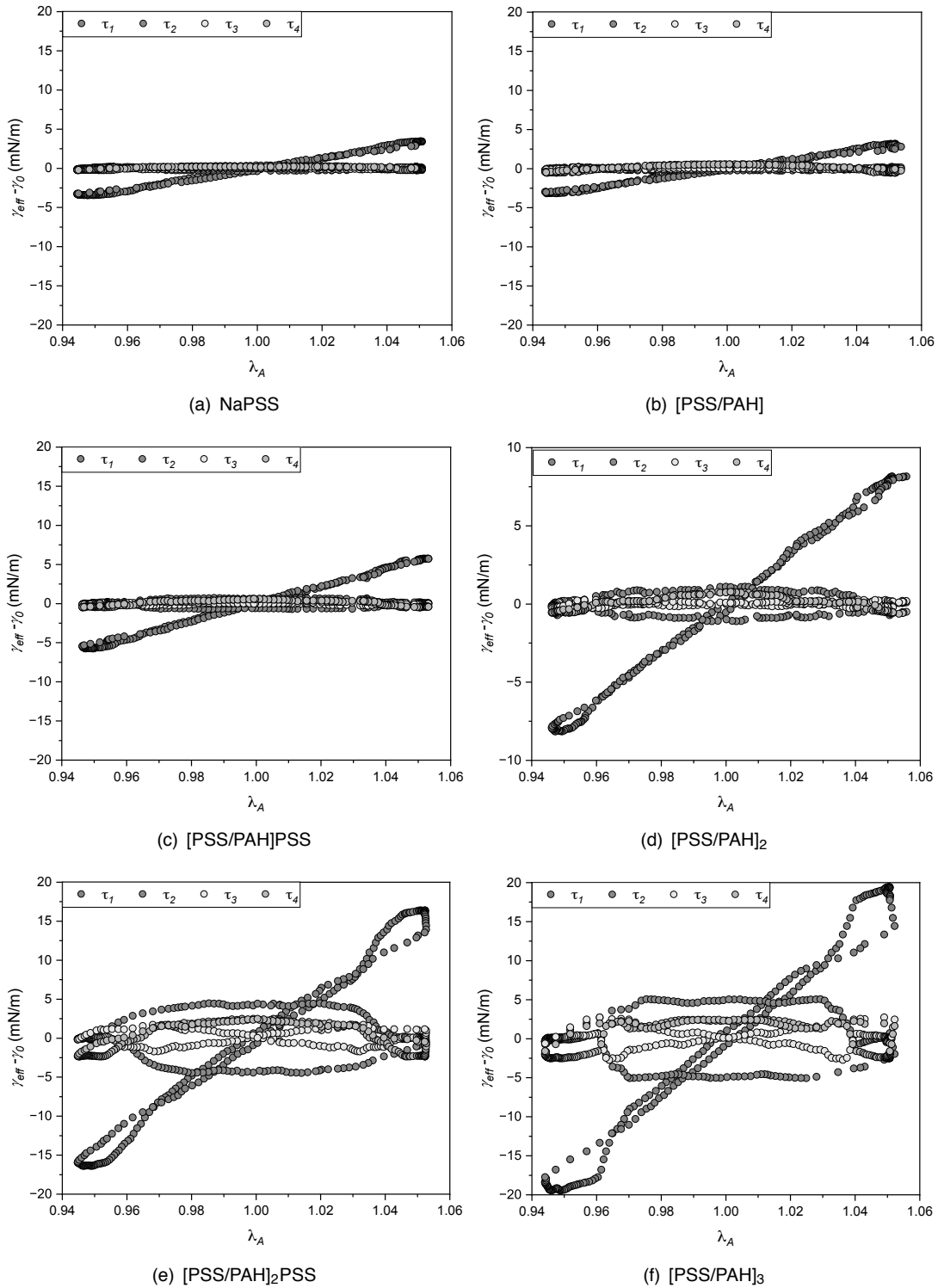


Figure 8.8 Évolution de τ_1 , τ_2 , τ_3 et τ_4 en fonction du nombre de couches de polyelectrolytes adsorbées à l'interface. Relaxation de [NaPSS] : 1200 s ($f = 0,02$ Hz, $\lambda_0 = 5$ %).

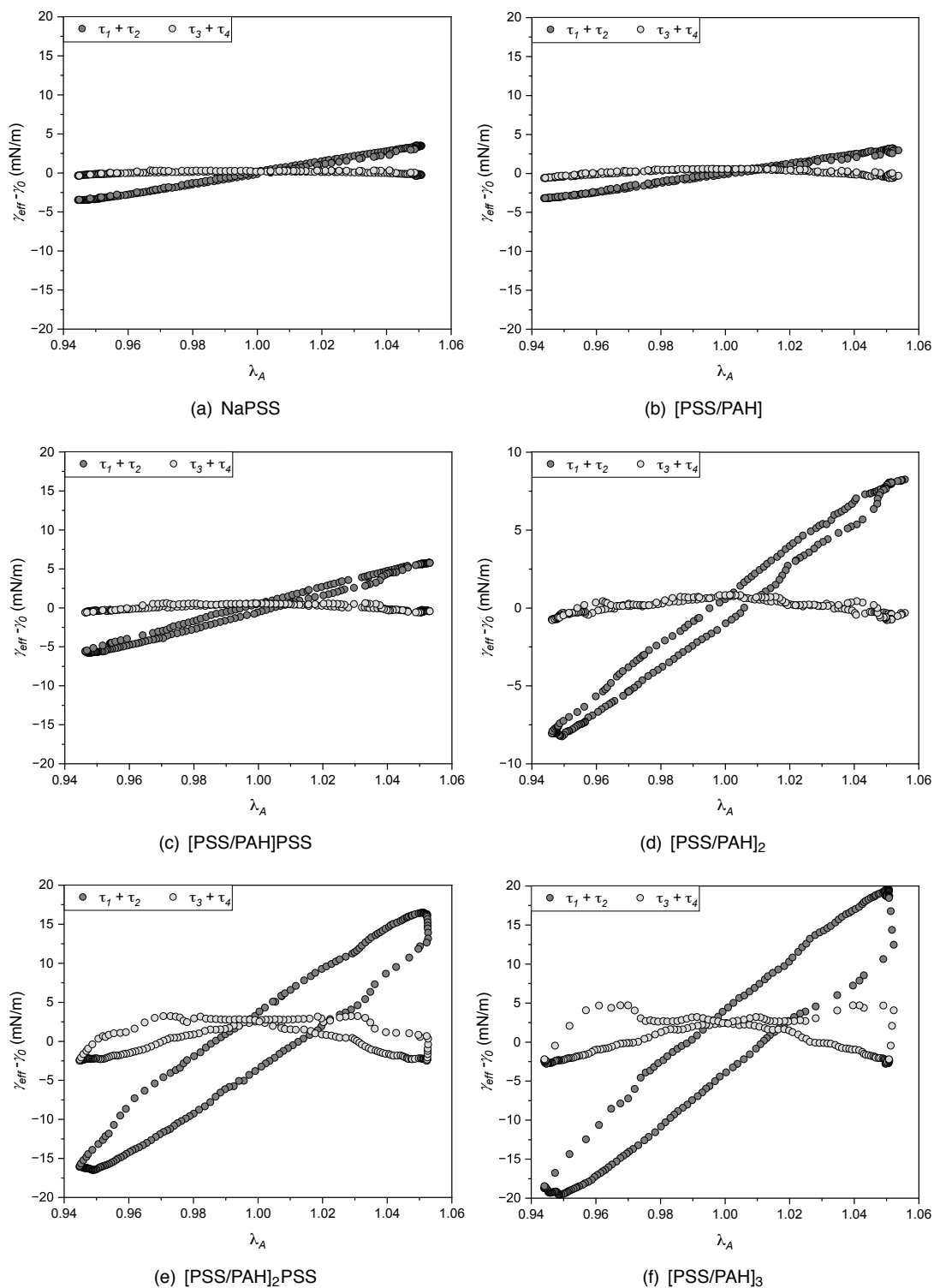


Figure 8.9 Évolution de $\tau_1 + \tau_2$ et $\tau_3 + \tau_4$ en fonction du nombre de couches de polyélectrolytes adsorbées à l'interface. Relaxation de [NaPSS] : 1200 s ($f = 0,02$ Hz, $\lambda_0 = 5$ %).

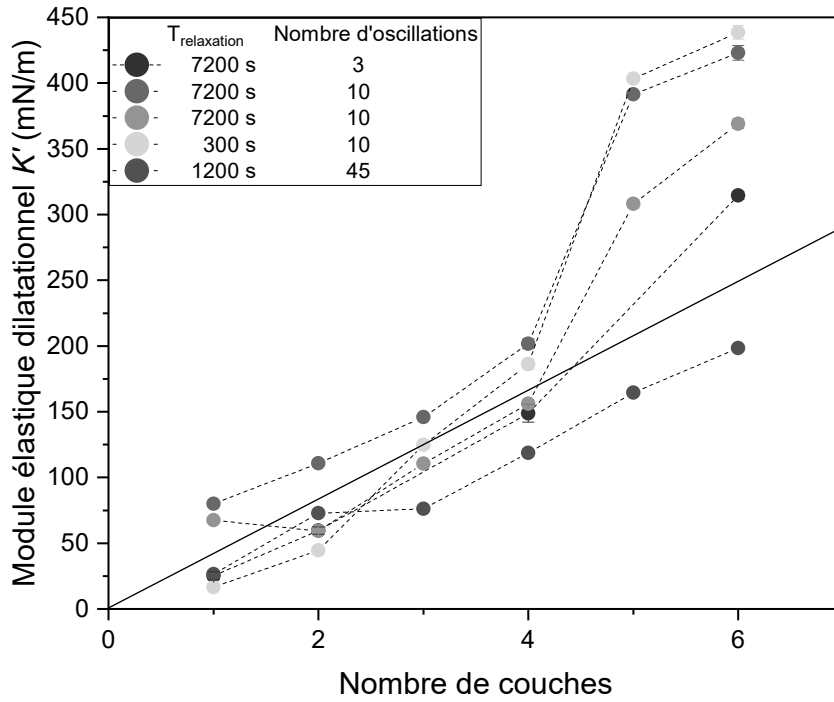


Figure 8.10 Evolution du module élastique dilatationnel interfacial K' en fonction du nombre de couches de polyélectrolytes adsorbées à l'interface. Les lignes pointillées sont des guides pour les yeux. ($f = 0,02$ Hz, $\lambda_0 = 5$ %)

La présence d'une dissipation visqueuse est observée dès la première monocouche et son importance grandit avec l'adsorption de couches supplémentaires, ce qui se traduit par l'ouverture de la forme de Lissajous des contraintes $\tau_1 + \tau_2$. C'est à nouveau après l'adsorption de la cinquième couche ([PSS/PAH]₂PSS) que le changement le plus important est observé. L'amplitude de τ_1 augmente de manière relativement importante, comme l'ouverture de la courbe de Lissajous ($\tau_1 + \tau_2$), confirmant les observations faites précédemment sur les courbes de Lissajous de la contrainte globale. De plus, nous observons que les contributions des contraintes liées aux composantes ($\tau_3 + \tau_4$) sont elles aussi significativement plus importantes. Cette augmentation de la contribution de τ_{1-4} continue avec l'adsorption de la sixième et dernière couche ([PSS/PAH]₃) dans des proportions moins importantes.

Détermination de K' par l'approche GSD. La méthode GSD permet d'isoler la contrainte élastique τ_1 . Nous avons vu précédemment que cette contrainte est linéaire tout au long de nos expériences. Dans ces conditions, tous les coefficients a'_k (Eq. 4.21a) sont nuls pour $k \neq 1$ et le module élastique dilatationnel est donné par $K' = a'_1/\lambda_0$ où λ_0 est l'amplitude de l'oscillation.

La Fig. 8.10 montre l'évolution des valeurs de K' pour cinq expériences distinctes, chacune réalisée sur une bulle dont l'aire est égale à 17 mm^2 . Le taux de déformation reste constant : $\dot{\lambda}_A = 0,01 \text{ s}^{-1}$. Sauf mention contraire, ce taux de déformation est maintenu constant pour les différentes expériences présentées ci-après.

Chaque monocouche de NaPSS a été testée pour connaître les propriétés mécaniques initiales avant de commencer le dépôt LbL des couches suivantes de polyélectrolytes. Lors de la première expérience (points bleus), le matériau n'a été testé qu'après l'adsorption de chaque bicouche [PSS/PAH] et seules trois déformations sinusoïdales ont été réalisées lors de chaque phase de déformation. Lors des trois expériences suivantes,

pour obtenir une meilleure statistique sur la valeur du nombre élastocapillaire ainsi que pour connaître plus précisément l'impact de l'adsorption de chaque couche sur l'évolution des propriétés mécaniques, dix déformations sinusoïdales ont été effectuées de manière systématique après l'adsorption de chaque couche (points verts). Enfin pour la cinquième expérience (points rouges), en plus d'augmenter le nombre de déformations sinusoïdales de l'interface (déformations à une fréquence de 0,02 Hz puis 0,06 Hz), la bulle a subi systématiquement des compressions/dilatations linéaires de l'ordre de 15% en aire. Ces déformations supplémentaires ont été réalisées pour l'utilisation d'une autre technique d'analyse : la CMD, dont les résultats seront discutés Section 8.5. Pour les trois premières expériences, la première monocouche de NaPSS a relaxé pendant 7 200 s, contre 300 s pour la quatrième et 1200 s pour la cinquième expérience.

Les valeurs de K' suivent la même tendance pour chaque expérience : elles croissent avec le nombre de couches de polyélectrolytes adsorbées à l'interface. Cependant ces cinq expériences ne démarrent pas avec des monocouches qui sont dans le même état : d'une part trois monocouches ayant relaxé 300, 1200 et 7200 s respectivement présentent des propriétés élastiques très proches malgré des temps de relaxation différents. D'autre part les deux monocouches restantes qui ont également relaxé pendant 7200 s présentent des propriétés élastiques plus importantes. Ceci suggère que l'évolution de K' dépend peu de l'état de la première couche de NaPSS.

L'augmentation des valeurs de K' est relativement linéaire malgré quelques fluctuations, jusqu'à l'adsorption des quatre premières couches. C'est après l'adsorption de la quatrième couche que l'évolution des propriétés élastiques diverge en fonction des expériences. Nous considérons d'abord les quatre premières expériences (points bleus et verts) où l'interface a été mécaniquement peu sollicitée. Une nette augmentation des valeurs de K' est observée. Pour la première expérience (points bleus) il n'est possible de conclure qu'après l'adsorption de la sixième couche car aucune déformation n'a été réalisée ici après l'adsorption de la cinquième couche. Cependant les expériences suivantes révèlent que cette importante augmentation des valeurs de K' se produit après l'adsorption de la cinquième couche : la valeur de K' est plus que doublée dans deux expériences. Cette croissance importante ne continue pas au moment du passage de cinq à six couches adsorbées à l'interface. L'évolution de K' lors de la première expérience observant la même tendance nous pouvons supposer que l'augmentation de K' a dû dans ce cas aussi être plus importante après l'adsorption de la cinquième couche.

Pour les expériences représentées par des points verts qui ont eu la même histoire de déformations, la forte similitude des données suggère que la durée de relaxation de la première monocouche de NaPSS a peu d'impact sur l'arrangement des couches suivantes à l'interface.

Après l'adsorption de chaque couche pendant la cinquième expérience (points rouges), l'interface a été plus sollicitée que dans les autres expériences. L'objectif était de coupler deux types de mesures pour pouvoir d'une part déterminer K' et déterminer l'état physique des multicouches à l'interface (Section 8.5). Augmenter le nombre et la fréquence des déformations subies semble avoir eu un effet sur les propriétés mécaniques. La croissance des valeurs de K' reste relativement linéaire au long de l'expérience et elles n'augmentent pas de manière abrupte en passant de quatre ([PSS/PAH]₂) à cinq couches ([PSS/PAH]₂PSS) adsorbées. La valeur finale de K' est significativement inférieure à celles obtenues dans les expériences avec dix cycles de déformation : $\simeq 184$ mN/m au lieu de $\simeq 350$ -400 mN/m.

En définitive, les valeurs de K' semblent dépendantes de la quantité de déformations subies. Notre hypothèse est que le nombre important de déformations influe suffisamment sur l'arrangement des chaînes de polyélectrolytes pour qu'il ne soit plus possible d'observer cette abrupte augmentation des propriétés mécaniques, hypothétiquement impliquée par le passage d'une structure en multicouches à une zone, à une structure en multicouches à deux zones comme expliqué par Ladam *et al.*³ Il n'est pas possible

de conclure si elle a juste été retardée ou si des endommagements ont eu lieu. L'adsorption de couches supplémentaires serait nécessaire pour savoir si cette augmentation soudaine de K' (après adsorption de la cinquième couche, dans les quatre premières expériences) est observée ultérieurement mais cela impliquerait un temps d'expérience plus important, qui nécessite alors de prendre en compte les effets de vieillissement de la couche. Il est nécessaire de déformer l'interface pour en déduire les propriétés viscoélastiques. Cependant ces propriétés sont tributaires du nombre et de l'ampleur de ces déformations. Si un nombre important permet d'obtenir une meilleure statistique sur les valeurs obtenues, un trop grand nombre d'oscillations vient altérer la croissance de ces valeurs avec l'adsorption de couches supplémentaires de polyélectrolytes.

Déformation plastique. De Groot *et al.*¹¹⁰ expliquent que la somme des contraintes viscoélastiques $\tau_1 + \tau_2$ permet aussi d'observer le franchissement du domaine de déformation plastique. Ils montrent qu'en augmentant l'amplitude de déformation de leurs échantillons, la courbe $\tau_1 + \tau_2$ adopte une forme de parallélogramme. Ce changement de forme est la manifestation d'une raideur de l'interface et donc la transition vers un régime de déformation plastique.

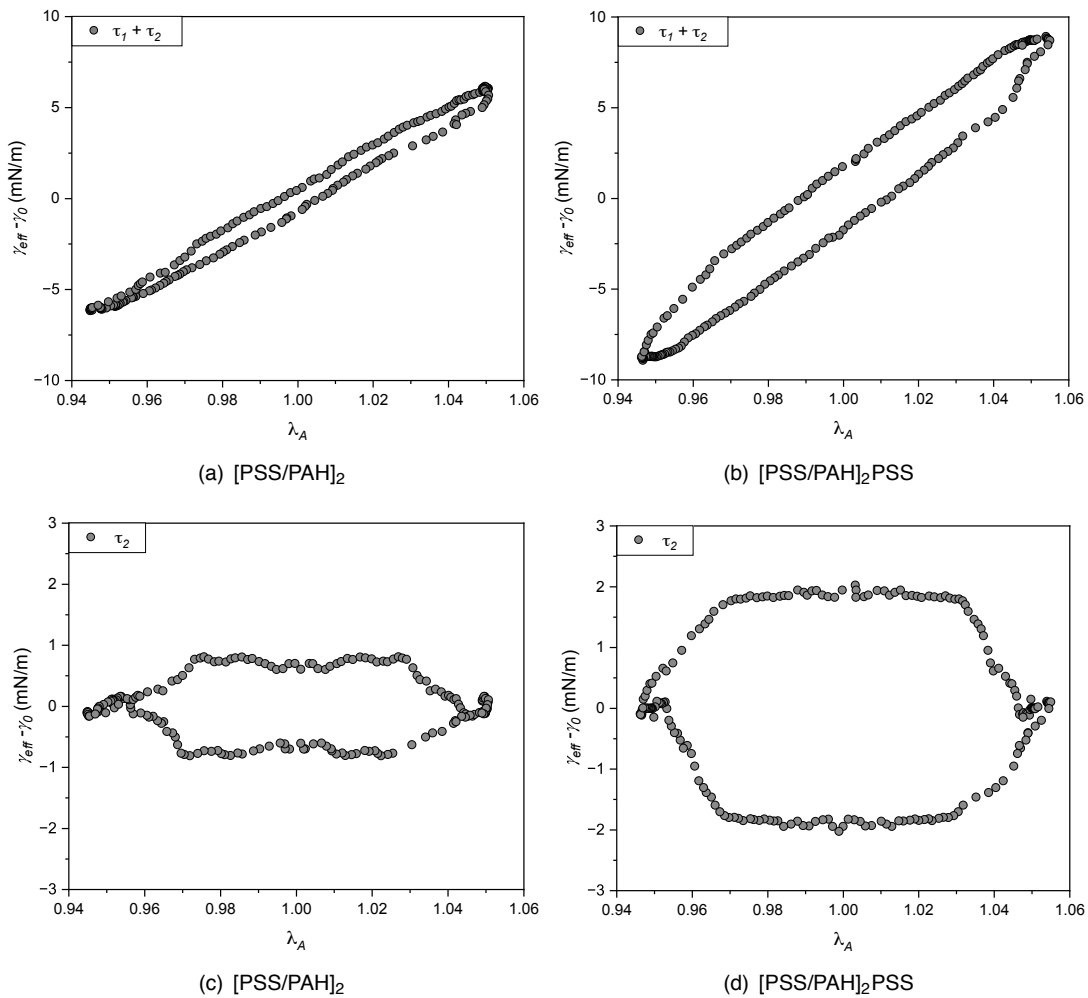


Figure 8.11 Evolution de la forme des courbes $\tau_1 + \tau_2$ (en haut) et τ_2 (en bas), avec l'adsorption d'une cinquième couche de polyélectrolytes ([PSS/PAH]₂PSS).

Un tel phénomène est observé dans nos expériences à amplitude de déformation constante (Figs. 8.11(a) et 8.11(c)). L'adsorption de la cinquième couche ([PSS/PAH]₂PSS) engendre une telle déformation de la courbe $\tau_1 + \tau_2$ et donc l'apparition d'une plasticité. Dans ce régime, la déformation subie par le matériau engendre des modifications irréversibles des arrangements entre les chaînes de polyélectrolytes. De Groot *et al.* suggèrent

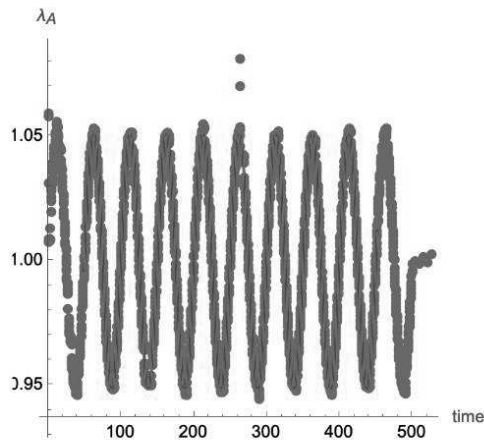


Figure 8.12 Evolution de la déformation λ_A en fonction du temps et superposition d'un fit sinusoïdal (rouge) sur les données expérimentales.

qu'à ce stade de l'expérience, puisque τ_1 garde une pente constante au voisinage de $\lambda_A \approx 0$, le dérangement des chaînes de polyélectrolytes n'est que partiel. Ils expliquent aussi que dans un tel cas de figure, l'aplatissement de la courbe τ_2 pourrait être un signe de rhéofluidification du matériau à taux de déformation maximal (Figs. 8.11(b) et 8.11(d)).

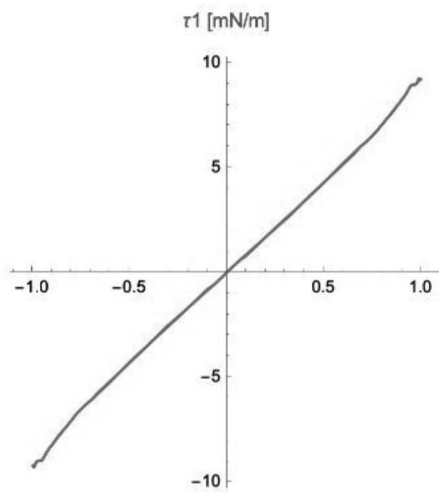
L'apparition de la plasticité après l'adsorption de cinq couches de polyélectrolytes ([PSS/PAH]₂PSS) est observée dans chaque expérience au voisinage des valeurs limites de λ_A en dilatation puis en compression. Ces déformations plastiques semblent de faible ampleur mais confirment que le matériau est déformé de manière irréversible ce qui influence sur ses propriétés mécaniques et que lesdites propriétés dépendent de la quantité de déformations imposées pour leur détermination.

Erreur de mesure et plasticité. Malgré le soin apporté aux expériences, il y a des fluctuations dans la déformation imposée à l'interface que l'on peut observer par exemple en Fig. 8.12. Notre hypothèse est que le développement de propriétés viscoélastiques à l'interface ne permet pas au dispositif expérimental d'assurer le taux de déformation imposé. Ainsi, la déformation des courbes $\tau_1 + \tau_2$, qui est attribuée à une plasticité, est très faible et pourrait être attribuée à du bruit de mesure car la déformation n'est pas parfaitement sinusoïdale. La figure 8.12 montre qu'aux extrema des cycles de déformation, les valeurs expérimentales s'écartent du fit. Ce phénomène peut également expliquer les écarts observés précédemment aux extrema de τ_1 .

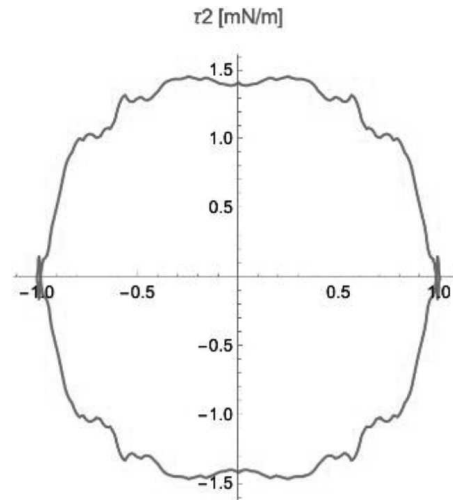
En portant l'évolution des contraintes τ_i en fonction du fit sinusoïdal, il est possible de gommer les déviations observées dans la déformation. Ainsi comme montré figure 8.13, nous n'observons plus de déphasage aux grandes valeurs de τ_1 (Fig. 8.13(a)).

Ce phénomène se répercute sur la courbe $\tau_1 + \tau_2$ et, en comparant les deux projections en fonction de la déformation lissée (Fig. 8.13(c)) et de la déformation réelle (Fig. 8.13(d)), il est clair que cette déformation rhomboïdale de la courbe, attribuée à la présence de plasticité, est présente. Cependant nous voyons qu'elle est confondue dans le signal brut aux petites valeurs de λ_A (Fig. 8.13(d)). Cette plasticité semble être dépendante de τ_1 et de son recourberment aux extrema de λ_A . En définitive, des phénomènes de plasticité sont observables après correction de la déformation. Cependant ils restent très faibles car confondus dans un signal sinusoïdal non traité dont les déviations sont de 0,03 % au maximum.

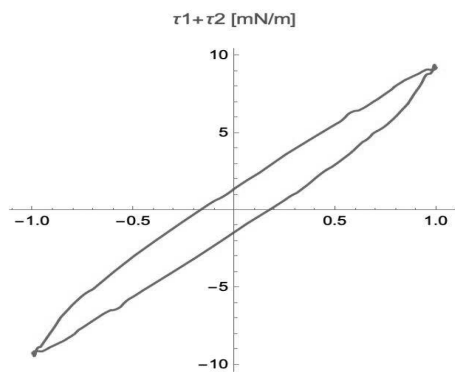
Reproductibilité et influence des déformations sur les contraintes τ_i . Malgré l'apparition de cette plasticité, les trois expériences réalisées avec dix oscillations après l'adsorption de chaque couche de polyélectrolytes présentent des propriétés viscoélastiques proches. Une expérience (Fig. 8.14 - milieu) présente une courbe $\tau_1 + \tau_2$ dont l'orientation



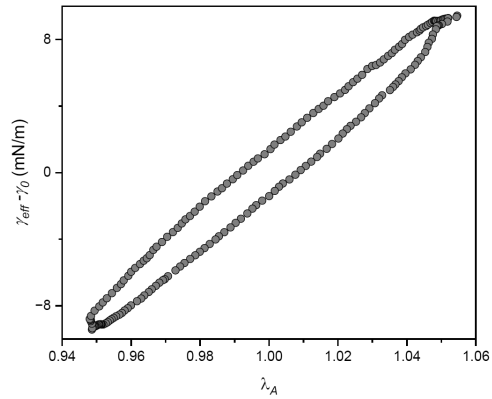
(a) τ_1 en fonction de la déformation corrigée.



(b) τ_2 en fonction de la déformation corrigée.



(c) $\tau_1 + \tau_2$ en fonction de la déformation lissée.



(d) $\tau_1 + \tau_2$ en fonction de la déformation brute.

Figure 8.13 (en haut) Représentation de τ_1 et τ_2 en fonction du fit sinusoïdal de la déformation. (en bas) Représentation de $\tau_1 + \tau_2$ en fonction du fit sinusoïdal de la déformation (à gauche) ou des valeurs expérimentales de la déformation (à droite).

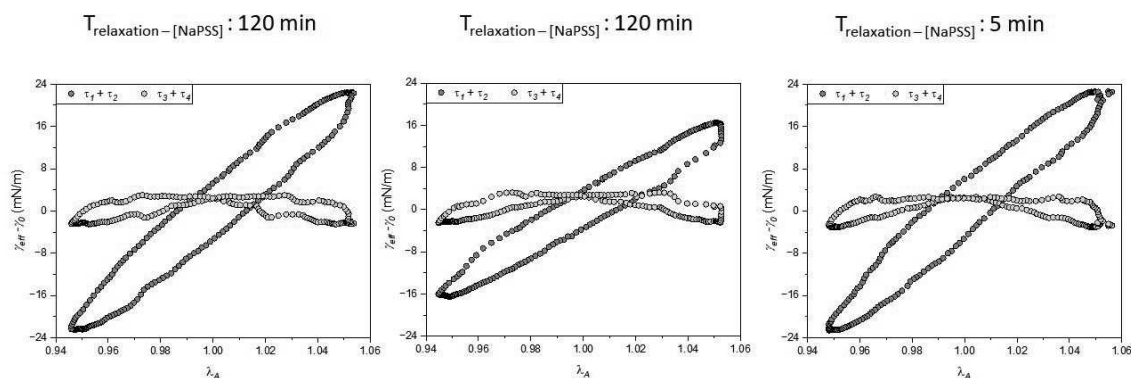


Figure 8.14 Comparaison des contraintes $\tau_1 + \tau_2$ et $\tau_3 + \tau_4$ après l'adsorption de 6 couches ([PSS/PAH]₃) pour les 3 expériences où l'interface subit 10 cycles de déformations sinusoïdales après l'adsorption.

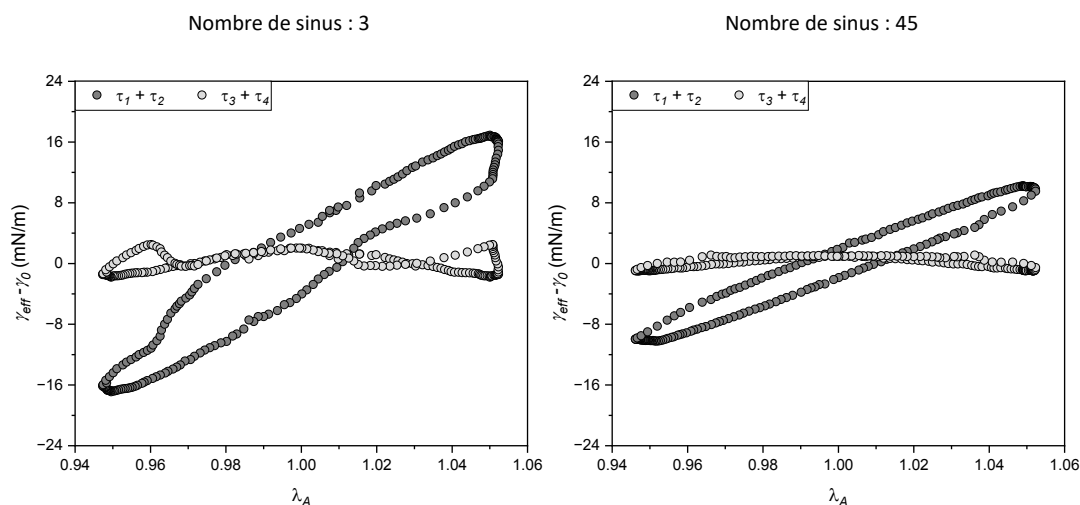


Figure 8.15 Comparaison des contraintes $\tau_1 + \tau_2$ et $\tau_3 + \tau_4$ après l'adsorption de 6 couches ([PSS/PAH]₃) pour les expériences où l'interface subit 3 cycles (à gauche) ou 45 cycles (à droite) de déformations sinusoïdales après l'adsorption.

diffère légèrement, ce qui se traduit par une valeur de module K' plus faible. Néanmoins les allures de ces trois courbes $\tau_1 + \tau_2$ restent semblables, avec des ouvertures de cycle (reliées à τ_2) comparables, ce qui suggère que l'évolution des contraintes viscoélastiques linéaires pendant les déformations varie peu entre ces expériences.

Les courbes $\tau_3 + \tau_4$ associées ont également des allures semblables, ce qui signifie que l'évolution des contraintes non-linéaires pendant les oscillations est presque identique entre chacune de ses expériences. Ces observations témoignent d'une bonne reproductibilité de la méthode d'adsorption des couches successives de polyélectrolytes.

Pour les deux expériences supplémentaires où la bulle a été soit moins déformée (trois oscillations au lieu de dix) soit plus déformée (quarante-cinq oscillations au lieu de dix), nous avons déjà observé (Fig. 8.10) que les valeurs du module K' semblent dépendre du nombre de cycles de déformations sinusoïdales. Ces différences sont observables à travers l'aspect des courbes $\tau_1 + \tau_2$ (Fig. 8.15). Nous observons aussi que les contraintes $\tau_3 + \tau_4$ sont de plus faible amplitude que ce qui a été observé Fig. 8.14.

Quand l'interface subit 3 oscillations, l'ouverture de la courbe se produit plus loin de l'état de référence. Quand l'interface subit 45 oscillations ces contraintes sont beaucoup plus faibles : la courbe ne présente pas d'ouverture. Nous faisons l'hypothèse que ces différences dans les courbes $\tau_3 + \tau_4$ sont elles aussi induites par le nombre différent d'oscillations subies par chaque bulle.

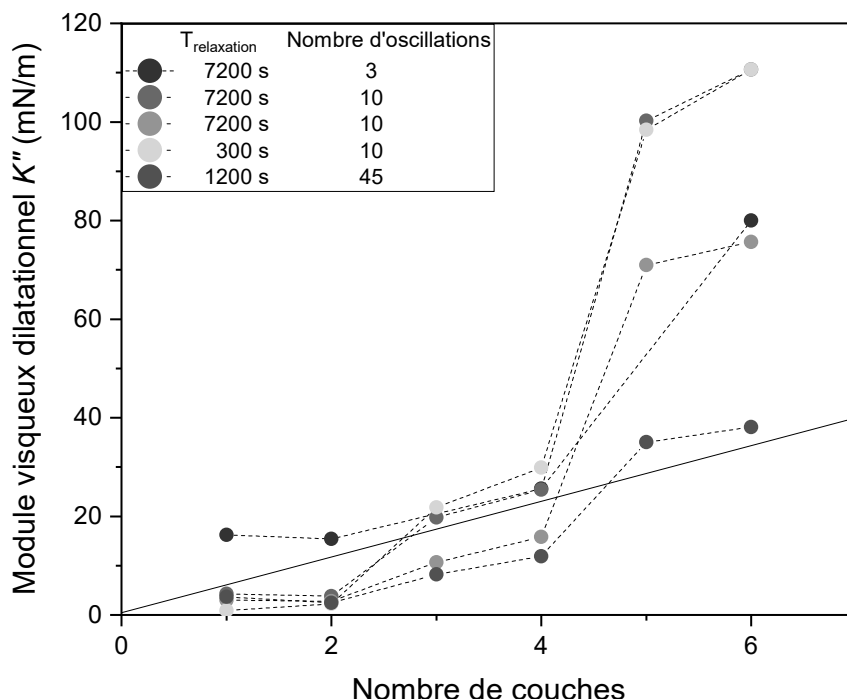


Figure 8.16 Evolution du module visqueux dilatationnel K'' en fonction du nombre de couches de polyélectrolytes adsorbées. Les lignes pointillées sont des guides pour les yeux. ($f = 0.02$ Hz, $A_0 = 5$ %)

Module visqueux K'' . L'isolement de la contrainte τ_2 permet de définir le module visqueux dilatationnel $K'' = b'_1/\lambda_0$ (Eq. 4.21b). Il croît avec le nombre de couches de polyélectrolytes adsorbées à l'interface comme présenté Fig. 8.16.

L'évolution de K'' est similaire à celle de K' présentée plus haut pour la majeure partie des expériences. Le nombre de déformations subies influence aussi l'évolution de K'' . Cependant, ici nous observons que dans l'expérience réalisée avec une quantité importante de déformations sinusoïdales (points rouges) la croissance de K'' ne reste pas linéaire comme l'évolution de K' pour cette expérience. Après l'adsorption de la cinquième couche ($[\text{PSS}/\text{PAH}]_2\text{PSS}$) l'augmentation de K'' fait un saut.

Les valeurs de K'' restent plus faibles que celles de K' le long de chacune des expériences. Dans la plupart des expériences, la valeur de K'' n'est que de quelques mN/m pour la première monocouche de NaPSS (contre 16-80 mN/m pour K'), les valeurs finales sont comprises entre 40 et 110 mN/m quand celles de K' sont comprises entre 200 et 440 mN/m. Il aurait été intéressant de pouvoir effectuer cette comparaison entre les deux modules à différentes fréquences. Malheureusement, le protocole de mesures n'autorisait pas des fréquences plus élevées dans l'état de l'appareil à l'époque des expériences.

Effet du temps sur K' , K'' . Les expériences de rhéologie dilatationnelle réalisées sur matériau multicouches présentées précédemment ont été réalisées de telle façon que, pour chaque bulle, l'interface est déformée dans les minutes suivant l'adsorption d'une couche de polyélectrolytes. Dans quatre expériences, après l'adsorption de six couches ($[\text{PSS}/\text{PAH}]_3$) et la mesure des modules, la bulle a été maintenue dans son état de référence ($A = 17$ mm²) pendant une nuit dans l'eau saline, puis a été déformée une seconde fois le lendemain pour observer si les propriétés viscoélastiques évoluent après un temps de repos. Ce qui suggérerait une modification de l'arrangement des couches de polyélectrolytes à l'interface. Nous parlons d'effet du temps et non de "vieillessement" (traduction directe du mot anglais "aging" utilisé pour décrire les phénomènes d'évolution au long

Table 8.1 Evolution de K' et K'' après 16 heures de repos pour des films [PSS/PAH]₃

$T_{relaxation}$	Nombre d'oscillations	K' (mN/m)	$\Delta K'$	K'' (mN/m)	$\Delta K''$
7 200 s	10	480	+12%	110	-1%
7 200 s	10	426	+13%	86	+11.5%
300 s	10	480	+9%	107	-3%
1 200 s	45	179	-11%	29	-34%

terme des propriétés des matériaux sous une contrainte d'utilisation) car l'objectif est ici de mesurer si les propriétés sont modifiées après repos.

Le Tab. 8.1 donne l'évolution des valeurs de K' et K'' mesurées sur quatre bulles maintenues 16 heures dans leur état de référence. Tout d'abord l'évolution des valeurs de K' semble corrélée au nombre de déformations sinusoïdales imposées au long de l'expérience. Pour les expériences où l'interface a subi dix cycles de déformation après chaque adsorption de couche de polyélectrolytes, la valeur de K' augmente d'environ 11% après un maintien de 16 heures dans son état de référence. Dans le cas de l'expérience où l'interface a subi quarante cinq cycles de déformation après chaque adsorption de couche de polyélectrolytes, la valeur de K' baisse de 11 %. Nous suggérons que l'interface ayant subi un nombre significativement plus élevé de déformations, l'impact des déformations sur l'arrangement des chaînes de polyélectrolytes à l'interface est plus important. Ceci a pu impliquer des phénomènes aux temps longs que nous n'observons pas auparavant qui résultent en une valeur de K' plus faible après 16 heures de maintien.

Nous n'observons pas de corrélation entre le nombre de cycles de déformation imposés et l'évolution des valeurs de K'' après maintien dans l'état de référence. Contrairement à K' qui peut être déterminé par l'amplitude de l'harmonique fondamentale¹⁰⁹ et par superposition du modèle de Hooke ce qui permet de déterminer une incertitude, nous ne pouvons pas estimer de manière fiable la valeur de l'erreur sur K'' , ce qui empêche toute discussion. Un nombre plus grand d'expériences réalisées avec les mêmes paramètres expérimentaux aurait permis de conclure.

Notre interprétation se restreint à souligner l'importance de réaliser les mesures dans un intervalle de temps court après l'adsorption d'une couche de polyélectrolyte pour éviter les phénomènes qui modifient les propriétés viscoélastiques aux temps longs. L'évolution des propriétés aux temps longs témoigne du fait que nos films LbL sont dans un état hors équilibre et que la période d'oscillations imposée est significativement plus faible que le temps caractéristique de relaxation des films.

Finalement, la GSD a permis de séparer les contraintes purement viscoélastiques et de calculer les modules dilatationnels élastique et visqueux, K' et K'' , puis d'identifier les contraintes asymétriques induites par la non-linéarité de l'équation d'état de l'interface. Après avoir observé ces asymétries dans le signal mesuré en déformation sinusoïdale, nous discutons Section 8.5 l'apparition d'asymétrie sur le profil de la bulle ainsi que sa signification physique.

8.5 CMD : analyse de contraintes anisotropes et inhomogènes

L'ajout d'expériences de compression/dilatation linéaire de l'interface lors des expériences de dilatométrie a permis d'implémenter une méthode d'analyse du profil de la bulle qui va permettre de mesurer la présence de contraintes anisotropes et inhomogènes à l'interface, ce qui permettra de définir l'état physique du film LbL adsorbé à l'interface en fonction du nombre de couches de polyélectrolyte qui le composent.

Effet des quatre premières couches. L'analyse du profil de la bulle a été faite de manière systématique après l'adsorption de chaque couche de polyélectrolytes. Dans la li-

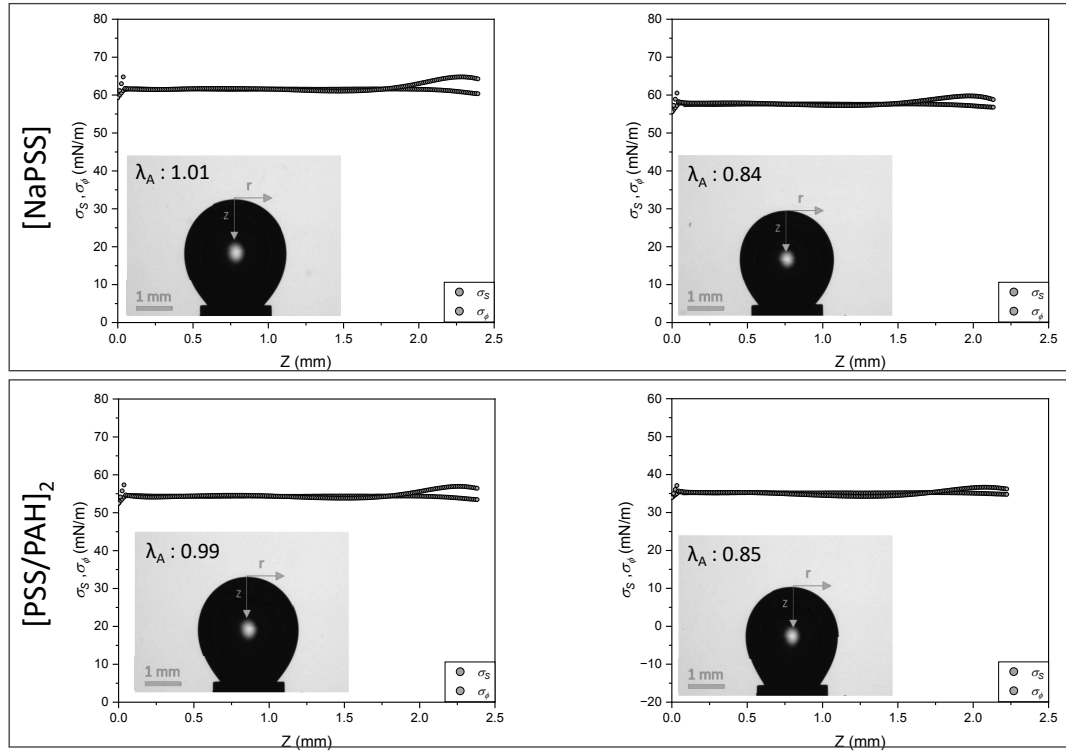


Figure 8.17 Evolution des contraintes σ_s et σ_ϕ le long du profil droit d'une bulle de gaz dans l'eau saline ($[NaCl] = 0,15$ M) après l'adsorption d'une couche de NaPSS(en haut) ou de quatre couches de polyélectrolytes ($[PSS/PAH]_2$) (en bas).

mite des fluctuations nous n'observons pas d'effet du dégonflement sur les contraintes σ_s et σ_ϕ (Fig. 8.17) : elles restent égales et constantes sur tout le profil, excepté au voisinage de l'aiguille ($z > 2,0$ mm) où cette différence n'est pas significative (Section 4.10). Ce comportement est caractéristique d'une interface liquide.

Afin de faciliter la lecture des résultats, dans ce paragraphe nous présentons uniquement les résultats pour le profil gauche de la bulle car les résultats pour le profil droit sont équivalents.

Apparition de contraintes anisotropes et inhomogènes. Après l'adsorption d'une cinquième couche de polyélectrolytes ($[PSS/PAH]_2PSS$), nous observons que les contraintes σ_s et σ_ϕ cessent d'être uniformes (Fig. 8.18).

Nous observons qu'en fin de dégonflement ($\lambda_A = 0,87$) la symétrie entre les deux profils est perdue (cette perte de symétrie s'observe aux valeurs $z > 1$). L'apparition de cette asymétrie et les déviations de σ_s et σ_ϕ sont les conséquences d'une solidification des couches de polyélectrolytes à l'interface. Ici la perte d'uniformité des contraintes n'est pas induite par le traitement des aiguilles, sinon elle aurait été observable pendant les dégonflements linéaires opérés avec moins de couches de polyélectrolytes adsorbées.

Cette technique d'analyse supplémentaire permet d'identifier l'étape à laquelle le matériau transite d'un état liquide à un état solide. Cette transition n'aurait pas pu être détectée avec l'analyse de forme classique.¹¹² Pepicelli *et al.*¹²⁶ ont procédé à des expériences, similaires aux nôtres, de compression linéaire de bicouches de poly(vinylpyrrolidone)/poly(acide méthacrylique) adsorbées sur goutte pendante. Ils montrent que l'erreur commise en utilisant les prédictions de la tension de surface par l'approche de Young-Laplace est importante et augmente avec la compression mais aussi que la détermination de σ_s et σ_ϕ par le modèle Néo-Hooke n'est en accord avec la détermination des contraintes par CMD qu'au voisinage de l'apex ($z < 0.5$). Les deux modèles divergent aux plus grandes valeurs de z et cette divergence croît avec la compression.

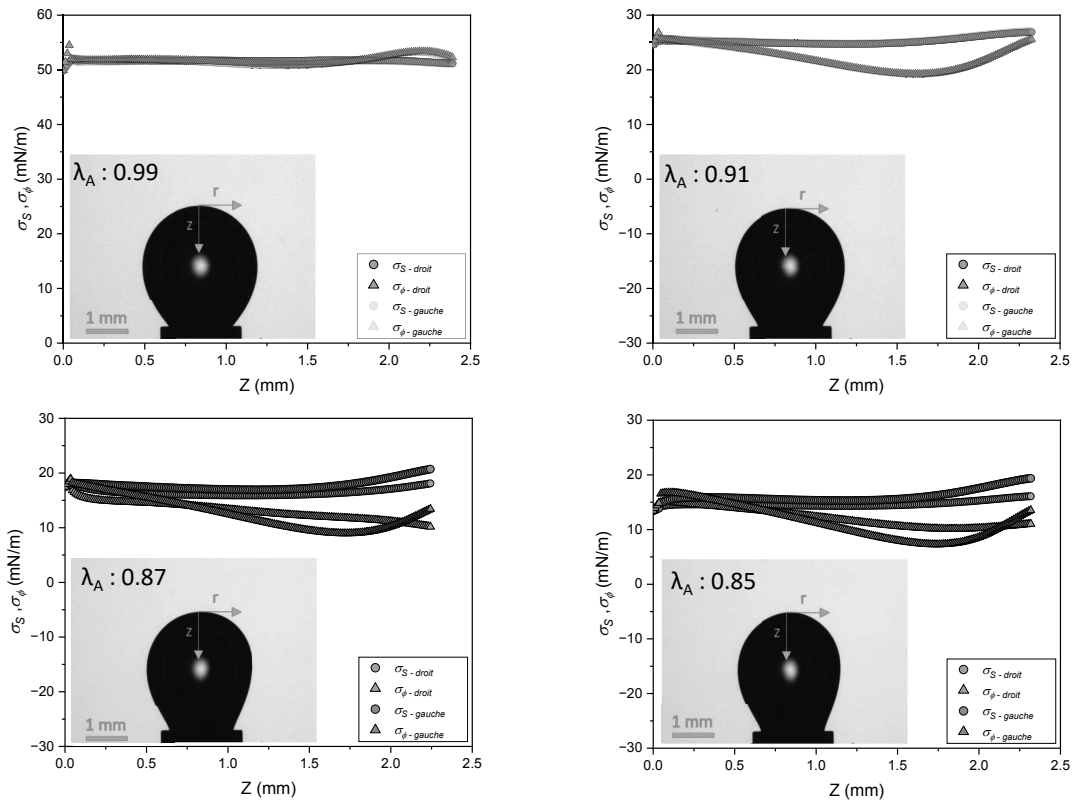


Figure 8.18 Evolution des contraintes σ_s et σ_ϕ le long de chaque profil d'une bulle de gaz dans l'eau saline ($[\text{NaCl}] = 0,15 \text{ M}$) après l'adsorption de cinq couches ($[\text{PSS}/\text{PAH}]_2\text{PSS}$) de polyélectrolytes pendant une expérience de dégonflement linéaire.

8.6 Comparaison avec la littérature

Les propriétés élastiques d'assemblages multicouches de polyélectrolytes à l'interface liquide/air ont déjà été mesurées par d'autres équipes auparavant par différentes techniques comme la mesure par onde capillaire en cuve de Langmuir ou par microscopie à force atomique.^{11,101} Cependant la littérature portant sur les propriétés viscoélastiques de films LbL adsorbés sur bulle montante/goutte pendante est plus restreinte. Ferri *et al.*¹⁰⁵ ont étudié des films de $[\text{PSS}/\text{PAH}]_n$ sur goutte pendante adsorbés sur une monocouche de dimyristoylphosphatidylglycérol (lipide anionique). Après l'adsorption de $[\text{PAH}/\text{PSS}]_3$ ils mesurent par compression linéaire une élasticité de surface d'environ 700 mN/m. Cette valeur, du même ordre de grandeur mais supérieure à celle déterminée dans nos expériences, peut être expliquée par plusieurs facteurs : l'utilisation de chaînes de PAH de poids moléculaire plus grand ($M_w = 70 \text{ kg/mol}$ contre $M_w = 12.5 \text{ kg/mol}$ dans nos expériences), la présence d'une monocouche lipidique d'ancrage et des conditions expérimentales différentes des nôtres pour l'adsorption des couches successives ($\text{pH} = 7$, $[\text{NaCl}] = 0,25 \text{ M}$). Il faut aussi noter qu'au cours de leurs expériences, ils observent également une nette augmentation de la valeur de l'élasticité de surface après l'adsorption de $[\text{PAH}/\text{PSS}]_2$.

Safouane *et al.*¹⁰¹ observent que l'augmentation significative des propriétés viscoélastiques se produit après l'adsorption de cinq couches ($[\text{PSS}/\text{PAH}]_2\text{PSS}$) sur substrat solide (copolymère à bloc de polystyrène et d'acide polyacrylique) mais que cette augmentation se produit à partir de l'adsorption de $[\text{PSS}/\text{PAH}]_3$ sur une monocouche de tensioactif (bromure de diméthylodioctadécylammonium), montrant l'importance du substrat sur l'évolution des propriétés viscoélastiques de films LbL. Les propriétés élastiques mesurées dans leur cas sont rigoureusement plus faibles que les nôtres mais leurs expériences ont été réalisées à de plus hautes fréquences avec un mode opératoire différent. La comparaison avec nos travaux ne peut être prolongée plus loin que l'observation de

tendances équivalentes.

La croissance de l'épaisseur du matériau est linéaire^{2,72,74,83,127} et fonction du nombre de couches, du substrat¹⁰¹ mais dépend aussi de la concentration en sel⁴ et du pH.¹²⁸ L'épaisseur n'a pas été mesurée au cours de nos travaux, ce qui ne nous permet pas de déterminer le module du matériau en volume. Il n'est donc pas possible de confronter nos valeurs à celles déterminées par microscopie à force atomique. Cependant des travaux tels que ceux de Lulevich *et al.*¹¹ démontrent à nouveau que les propriétés élastiques dépendent du substrat (ici, la composition chimique des nanoparticules utilisées) mais aussi du protocole de dissolution du substrat solide effectué avant mesures.

8.7 Conclusions

Cette étude sur l'évolution des propriétés viscoélastiques de films composés de multicouches de polyélectrolytes adsorbées aux interfaces air/liquide par rhéologie dilatationnelle a montré que cette technique associée à la GSD et à la CMD permet d'extraire de nombreuses informations.

Tout d'abord elle montre que l'adsorption de couches successives de polyélectrolytes pour former un film LbL est réalisable sans que l'adsorption préalable d'une couche d'ancrage ne soit nécessaire assurant ainsi que les propriétés viscoélastiques de l'interface que nous mesurons ne dépendent que des couches de polyélectrolytes.

La mesure de pression interne de gaz P_G permet de déterminer ΔP et d'en suivre l'évolution tout au long de d'une mesure dynamique. La mesure de la tension de surface par les techniques classiques d'analyse de profil peut être faussée par l'apparition de contraintes anisotropes et inhomogènes et notre approche permet d'obtenir une valeur de la tension de surface qui reste valable pour un liquide ou un solide viscoélastique. Ainsi nous pouvons suivre l'évolution de l'état de l'interface pendant l'adsorption de chaque couche et en calculer les modules dilatationnels élastique et visqueux par déformation sinusoïdale.

Pendant les processus d'adsorptions répétées, la mesure de ΔP montre que l'adsorption de couches de polyélectrolytes consécutives à celle de la première couche de NaPSS peut être entièrement réalisée en une durée avoisinant les 1 000 - 1 200 secondes grâce à notre dispositif expérimental d'échange de phase liquide.

Les expériences de déformations sinusoïdales révèlent que les propriétés viscoélastiques augmentent avec le nombre de couches de polyélectrolytes adsorbées. Au-delà de l'adsorption de deux couches ([PSS/PAH]) au taux de déformation choisi préalablement (car permettant d'obtenir un signal sinusoïdal peu bruité), les courbes de Lissajous sont profondément déformées malgré la faible amplitude de déformation.

L'introduction de l'analyse du signal par GSD permet de corriger ce problème et de séparer quatre contraintes τ_{1-4} différentes à partir des données expérimentales. Ainsi, il est possible de différencier les contraintes viscoélastiques linéaires des contraintes non-linéaires et donc de déterminer le module élastique dilatationnel K' et le module visqueux dilatationnel K'' . Nous pouvons confronter la valeur obtenue à partir de l'amplitude de l'harmonique fondamentale avec celle obtenue par superposition du modèle de Hooke directement sur la composante purement élastique τ_1 , ce qui révèle que la différence entre les deux estimations est relativement faible et nous fournit une estimation d'erreur.

La détermination de K'' par cette technique est inédite pour de tels travaux de rhéologie dilatationnelle sur bulle montante. Le fait que les valeurs de K'' soient inférieures à celles de K' pour la fréquence unique de mesure utilisée dans cette étude, indique que sa période est nettement inférieure au temps caractéristique du matériau. L'isolement de des deux contraintes τ_1 et τ_2 , et la reconstruction d'un signal $\tau_1 + \tau_2$ permettent de montrer qu'au-delà de l'adsorption de quatre couches ([PSS/PAH]₂), de très faibles phénomènes de plasticité pouvant être confondus (sans correction du signal) dans du bruit de mesure, sont présents, ce qui témoigne de la précision de cette technique. La description

des contraintes liées aux asymétries $\tau_3 + \tau_4$ présente une bonne reproductibilité entre les différentes expériences. Cette contribution augmente régulièrement avec le nombre de couches et reflète la non-linéarité croissante de l'équation d'état de l'interface.

Grâce à cette analyse, nous observons que les propriétés viscoélastiques de films LbL adsorbés à l'interface liquide/air étudiés dans ce manuscrit augmentent avec le nombre de couches de polyélectrolytes adsorbées. L'évolution de ces propriétés est dépendante du nombre et du type de déformation imposés et peuvent, pour un nombre donné de couches adsorbées, évoluer avec le temps quand la bulle est maintenue dans un état de référence. Le temps de relaxation de la première monocouche de NaPSS ne semble pas avoir beaucoup d'impact sur les propriétés viscoélastiques mesurées une fois six couches déposées, ce qui est une information majeure pour la suite des travaux de microfluidique (partie III), où nous présentons nos travaux visant à combiner la production de bulles monodisperses et l'adsorption successive de couches de polyélectrolytes.

L'ajout d'expériences de compression/dilatation linéaire de plus grande amplitude aura peut être impacté l'évolution des propriétés interfaciales d'un des échantillons considéré dans cette étude mais aura permis d'ajouter une analyse supplémentaire du profil de la bulle par CMD. Cette analyse révèle que l'adsorption d'une cinquième couche de polyélectrolytes ([PSS/PAH]₂PSS) induit un changement d'état physique de la couche : nous observons une transition de l'état liquide vers l'état solide par l'apparition de contraintes anisotropes et inhomogènes. Ce qui justifie de l'importance de procéder aux deux types d'analyse pour approfondir l'étude de l'évolution des propriétés interfaciales de tels films LbL à l'interface liquide/air.

En définitive, en confrontant nos résultats à ceux obtenus dans d'autres études plus anciennes, nous observons aussi une évolution des propriétés viscoélastiques avec le nombre de couches de polyélectrolytes adsorbées et surtout une évolution de la tendance après l'adsorption de [PSS/PAH]₂, démontrant que le passage à l'état solide du film LbL engendre une nette croissance des propriétés viscoélastiques, sans avoir à considérer l'influence du substrat. Nous démontrons ici que, comme mentionné par *Theodoly et al.*, les propriétés viscoélastiques des films LbL sont tributaires de la méthode de caractérisation choisie. S'ajoute à cela le fait que les propriétés mesurées sont celles de films LbL créés avec des paramètres physicochimiques bien définis.

Chapitre 9

Rhéologie de cisaillement des multicouches

9.1 Préambule

Les expériences présentées dans ce chapitre font suite aux expériences de rhéologie dilatationnelle présentées Chapitre 8 avec l'objectif de compléter l'étude de l'évolution des propriétés viscoélastiques de films LbL à l'interface liquide/air. Les travaux de rhéologie de cisaillement sur des monocouches de NaPSS, de complexes tensioactifs-polyélectrolytes ou autres systèmes complexes sont nombreux^{118,129–131} dans la littérature depuis le développement de cette technique récente.¹³² Cependant, la littérature portant sur de telles expériences adaptées aux polyélectrolytes en multicouches à l'interface liquide/air est quant à elle quasiment inexistante.

Ce contraste est dû à plusieurs choses, tout d'abord la disponibilité de géométries adéquates permettant de combiner cisaillement et capacité à faire un dépôt de couches successives est relativement récent : le développement d'une géométrie DWR adéquate n'a que quelques années et les travaux publiés issus de l'utilisation de ce type de géométrie sont encore rares.¹²⁶ La difficulté principale est de maintenir l'interface dans un état de référence, les travaux de Vermant *et al.*^{113,114} ont montré que les paramètres de cisaillement et la vitesse d'échange de phase liquide peuvent affecter les propriétés des espèces adsorbées à l'interface. A cela s'ajoute une attention particulière qu'il faut porter au maintien de la planéité de l'interface, car sa courbure par différents phénomènes (exemple : évaporation, débit de liquide trop important pendant l'échange) pourrait ajouter des contraintes supplémentaires à des films LbL adsorbés à l'interface.

La considération de toutes ces problématiques rend les expériences présentées dans ce chapitre longues, fastidieuses et délicates. Le développement d'une méthode fiable pour mener à bout ces expériences aura demandé plus de six mois de travail à temps plein. Afin de ne pas surcharger le manuscrit, le choix a été fait d'écarter les expériences préliminaires où nous soupçonnons que des maladroresses expérimentales aient pu entraîner une courbure de l'interface pendant une période de temps importante et/ou un endommagement du film. Enfin, les expériences qui ont permis de déterminer les plages d'amplitudes et de fréquences utilisées sont également écartées. Ces expériences de balayages en amplitude puis en fréquence ont permis de déterminer les limites du régime linéaire de déformation pour les films LbL étudiés. La grande précision de notre dispositif expérimental (comparée à celle du tensiomètre de surface) a permis de ne pas franchir ces limites une fois qu'elles ont été définies. La discussion des modules de cisaillement élastique G' et visqueux G'' n'est faite ici que pour les expériences où cette condition a été respectée.

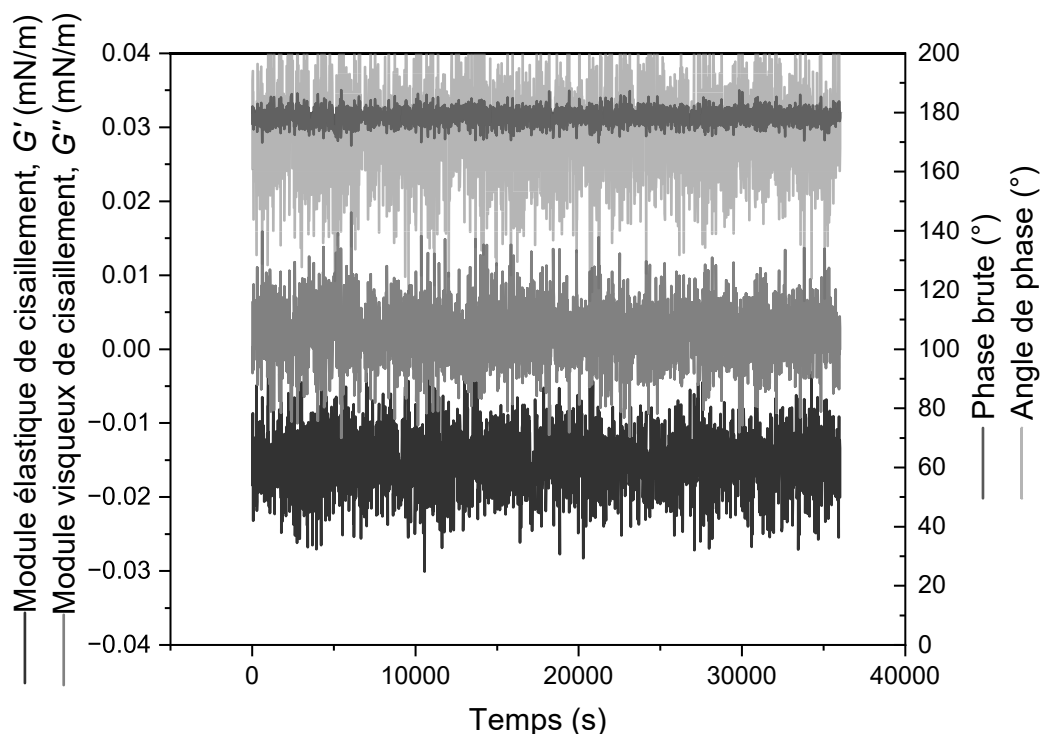


Figure 9.1 Mesure de G' , G'' , δ l'angle de phase, et de la phase brute pendant un balayage temporel d'une monocouche de NaPSS.

9.2 Cisaillement de la première couche de NaPSS

La Figure 9.1 présente les résultats obtenus lors d'une expérience de balayage temporel de l'interface. Cette expérience montre que G' et G'' sont mesurables même si elles sont très faibles (< 0.05 mN/m), cependant le signal est très bruité. Cependant les valeurs de G' sont négatives et il convient de questionner la cohérence de telles mesures.

La phase brute, signal en degré ($^{\circ}$) qui quantifie l'ampleur du déphasage total entre le signal d'entrée et la réponse du système machine-échantillon, est proche de 180° ce qui indique que le signal est dominé par l'inertie de la machine. Dans ce cas, la correction de l'inertie n'est plus fiable et la mesure est faussée. Pour cette raison cette mesure n'est pas considérée ultérieurement et les expériences démarrent, dans la suite de ce chapitre, après l'adsorption d'une bicouche de polyélectrolytes ([PSS/PAH]).

9.3 Première bicouche

9.3.1 Résultat type

L'objectif dans cette section est de combiner différents types de mesures comme détaillé en Fig. 9.2 pour obtenir le plus d'informations en une seule expérience sur les propriétés de cisaillement d'une bicouche [PSS/PAH], à la manière de ce qui a été fait dans le chapitre précédent où une bulle a été successivement déformée linéairement (CMD) puis sinusoïdalement (rhéologie dilatationnelle) après l'adsorption de chaque couche de polyélectrolytes.

Dans la Fig. 9.2 les déformations commencent à $t = 0$ s par un balayage temporel de 40 000 s. Un second balayage temporel de 10 000 s est opéré après un maintien dans l'état de référence de 10 000 s. S'ensuit un balayage en amplitude en "aller-retour" : l'amplitude varie de 0,01 % à 5 % puis inversement après un maintien de 10 000 secondes.

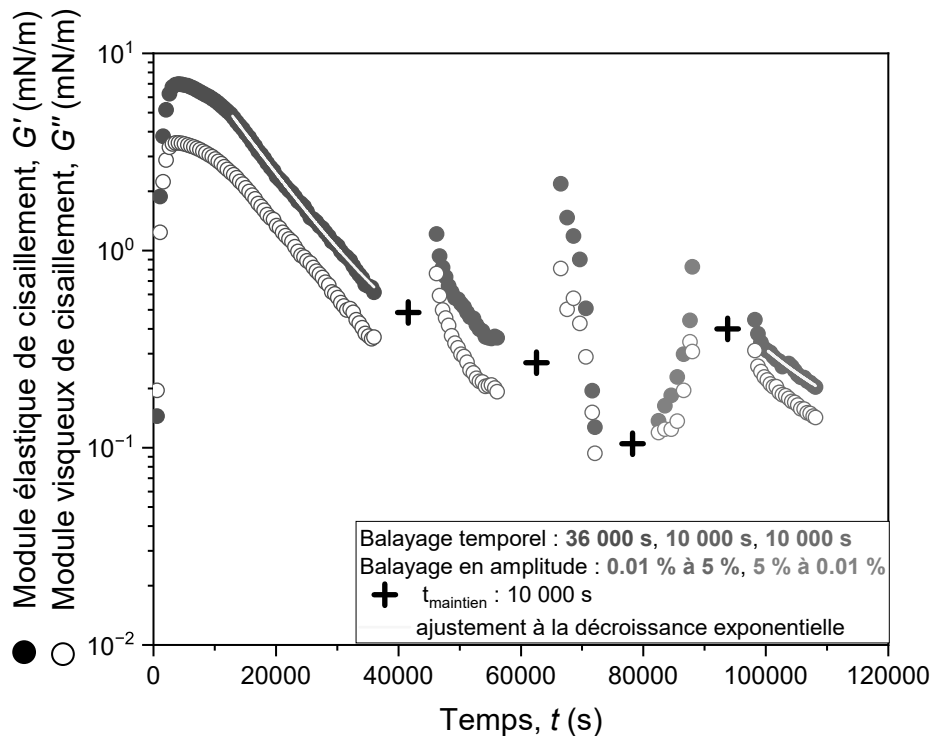


Figure 9.2 Mesure de G' et G'' pendant une expérience de rhéologie de cisaillement d'une bicouche [PSS/PAH]. Succession de balayages temporels et de balayages en amplitude ($f = 0,01$ Hz).

L'expérience se termine par un troisième balayage temporel de 10 000 s. Tout au long de cette expérience, réalisée à une fréquence f de 0,01 Hz et une amplitude A_0 de 0,08%, les valeurs de G' sont supérieures à celles de G'' . Ce premier résultat confirme celui obtenu par rhéologie dilatationnelle ($K' > K''$ à une fréquence $f = 0,02$ Hz).

Lors du premier balayage temporel, les valeurs des modules augmentent pendant les premières 5000 s jusqu'à atteindre $G' \approx 60$ mN/m et $G'' \approx 20$ mN/m puis décroissent exponentiellement jusqu'à l'interruption de ce balayage, ce qui semble indiquer que la déformation continue de l'interface influence l'évolution de ces propriétés. Quand le deuxième balayage temporel commence ($t = 50\,000$ s), les valeurs des modules sont supérieures à celles mesurées à $t = 40\,000$ s, ce qui indique que les temps de maintien dans l'état de référence vont aussi impacter les propriétés viscoélastiques. Après le deuxième balayage temporel, les valeurs des modules sont plus faibles qu'après le premier balayage temporel, ce qui tend à confirmer que dans les conditions expérimentales choisies la déformation continue de l'interface influe sur les propriétés mécaniques.

Au moment où les balayages en amplitude démarrent, les valeurs de G' et G'' sont à nouveau plus élevées après 10 000 s de maintien, ce qui tend à confirmer son influence sur les valeurs de module mesurées. Nous observons Fig. 9.3, qui est un zoom des données en vert de la Fig. 9.2, la dépendance des modules à l'amplitude de déformation : en dessous de 0,1% de déformation les valeurs de G' et G'' sont peu affectées par l'amplitude de déformation, leurs valeurs diminuent avec l'augmentation de l'amplitude au-delà de 0,1% d'une manière non-réversible (les valeurs finales sont plus faibles que les valeurs initiales).

Nous avons défini une amplitude maximum de 5% de déformation parce qu'elle correspond à la déformation imposée à l'aire d'une bulle dans les expériences de rhéologie dilatationnelle qui restaient dans le régime de réponse linéaire. En rhéologie de cisaillement la limite du régime linéaire de déformation est nettement dépassée à cette amplitude, mais d'après l'ordre de grandeur de la phase brute sur les deux balayages, les valeurs

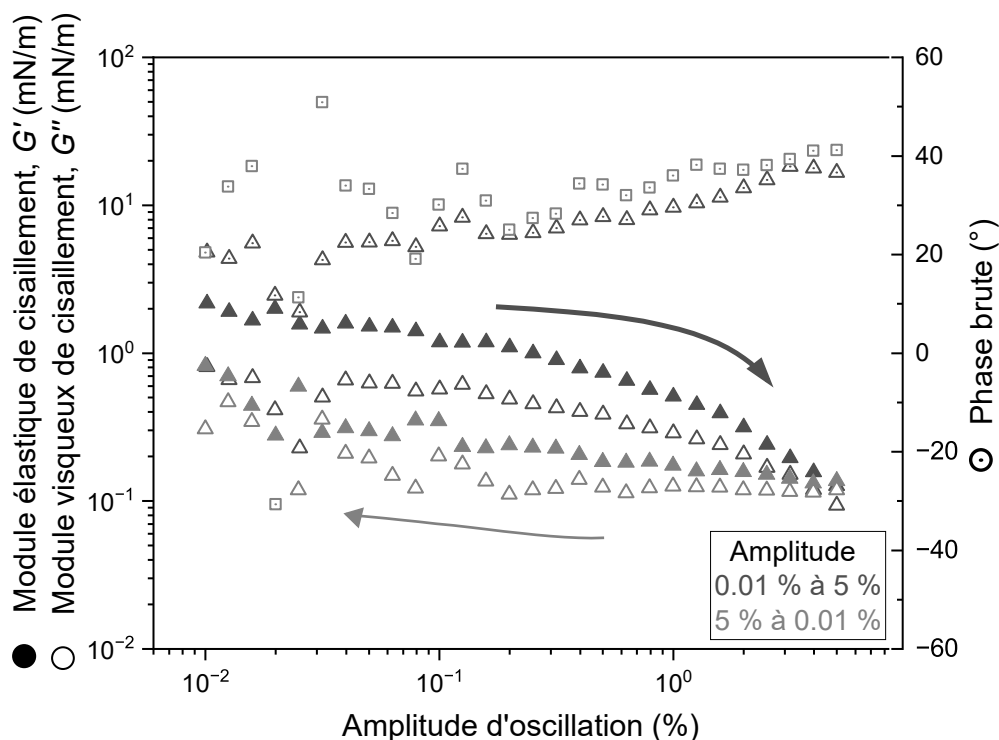


Figure 9.3 Mesure de G' , G'' et de la phase brute pendant deux balayages en amplitude (croissante puis décroissante) d'une bicouche [PSS/PAH] ($f = 0.01$ Hz). Zoom sur les données représenté en vert Fig. 9.2

mesurées restent fiables. Cette différence entre les deux types de sollicitation a déjà été mentionnée dans la littérature.¹²⁴ Entre la fin du balayage en amplitude croissante et le début du balayage en amplitude décroissante, un maintien a aussi été imposé, cependant les valeurs de G' et G'' n'ont pas évolué pendant ce temps de maintien : les signaux de G' et G'' présentent une hystérèse alors que 10 000 s séparent les deux mesures. Ceci suggère que la déformation à plus grande amplitude de la bicouche [PSS/PAH] a pu modifier la configuration des chaînes de polyélectrolytes de manière irréversible. Nous faisons cette hypothèse car pendant le temps de maintien qui suit le balayage en amplitude décroissante, les valeurs G' et G'' diminuent pendant le dernier temps de maintien, avant le balayage temporel final, les valeurs diminuent en opposition avec les deux premiers temps de maintien au cours desquels les valeurs G' et G'' augmentent. Au cours de ce dernier balayage temporel, nous observons à nouveau une diminution exponentielle de G' et G'' comme pendant le premier balayage temporel.

Les résultats présentés ici ont été reproduits deux fois et des observations équivalentes ont été faites. Seule une expérience a été présentée dans ce manuscrit pour faciliter la lecture des résultats. Ce type d'expérience montre que les propriétés mécaniques d'une bicouche [PSS/PAH] dépendent de la durée de sollicitation, de son amplitude ainsi que des temps de maintien imposés entre chaque balayage. Nous concentrerons la suite de la discussion des résultats des expériences de rhéologie de cisaillement sur une bicouche [PSS/PAH] sur les phénomènes observés durant les balayages temporels qui ont tous été réalisés à une amplitude $A_0 = 0,08\%$ et une fréquence $f = 0,01$ Hz, où nous considérons être toujours dans le régime linéaire de déformation.

9.3.2 Balayage temporel

Résultats type. Dans ce paragraphe nous nous intéressons aux balayages temporels imposés à une bicouche [PSS/PAH] et à la manière dont différents paramètres expé-

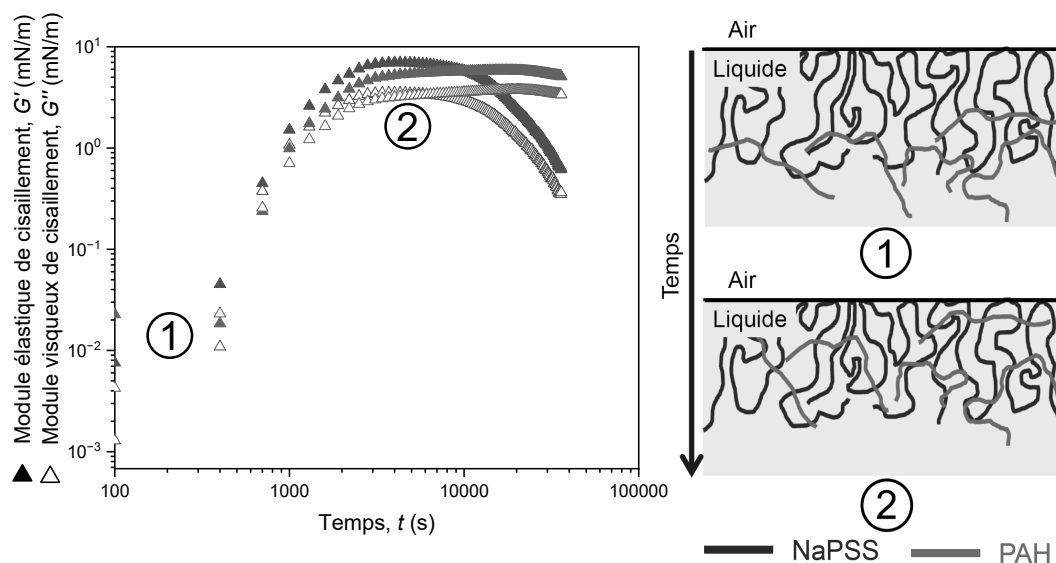


Figure 9.4 (à gauche) Représentation de l'évolution de G' et G'' au cours des mesures en balayage en temps de l'expérience présentée paragraphe 9.3.1 ($f = 0,01$ Hz, $A_0 = 0,08$ %). (à droite) Illustration de la cinétique de pénétration des chaînes de PAH dans le réseau formé à l'interface par les chaînes de NaPSS.

rimentaux vont venir modifier l'évolution de G' et G'' au cours du temps. La diminution de la valeur de chaque module avec la succession des différents balayages a été observée, avec la même envergure, pour chaque expérience : à la fin du second balayage temporel les valeurs des modules sont sensiblement plus faibles qu'après le premier balayage temporel et cette décroissance s'accroît lors du dernier balayage temporel, probablement impacté par les deux balayages intermédiaires en amplitude. C'est pourquoi pour la suite des résultats présentés dans ce paragraphe notre analyse est concentrée sur l'étude du premier balayage en temps où l'évolution des modules au cours du temps et l'influence de différents paramètres expérimentaux sont les plus significatives. La Fig. 9.4 représente les données de la Fig. 9.2 en se focalisant cette fois-ci sur l'évolution initiale des propriétés rhéologiques.

Les expériences présentées Fig. 9.4 sont identiques et ont pour but vérifier la reproductibilité de nos expériences. Les balayages démarrent quelques secondes après que la phase liquide contenant du PAH ait été remplacée par de la solution saline. La monocouche de NaPSS a été maintenue dans la cellule pendant 7200 s préalablement pour laisser le temps aux chaînes adsorbées à l'interface de relaxer un peu. Pendant les premières 1000 secondes d'expériences les valeurs de G' et G'' sont de l'ordre de 0,01 mN/m puis croissent jusqu'à 10 000 secondes pour atteindre 1-10 mN/m . Ce maximum est atteint à $t \approx 8000$ s. Dans le premier cas les valeurs restent stables pendant le reste de la mesure alors que dans le second cas les valeurs commencent à diminuer en suivant une loi exponentielle à partir de 15 000 secondes (cf. Fig. 9.2).

Nous faisons l'hypothèse (illustrée par le schéma Fig. 9.4, à droite) qu'au début de cette expérience les chaînes de PAH ont commencé à former des liaisons électrostatiques avec des segments de chaînes de NaPSS dans la zone distale de l'interface (zone de l'interface en regard de la phase liquide) puis qu'elles commencent à s'interpénétrer après 1000 s jusqu'à atteindre la zone proximale (zone de l'interface en regard de la phase gazeuse) et ce phénomène continue jusqu'à $t \approx 5000 - 10000$ secondes. Nous supposons que, dans la première expérience, la faible diminution des valeurs de module qui suit est due à des réarrangements entre les chaînes de polyélectrolytes alors que, dans la seconde expérience, nous privilégions l'hypothèse que la déformation continue tend à perturber l'arrangement pré-existant des chaînes de NaPSS de manière trop importante, induisant une diminution au cours du temps des valeurs de G' et G'' . Cette expérience montre que la formation de la bicouche [PSS/PAH] ainsi que la pénétration

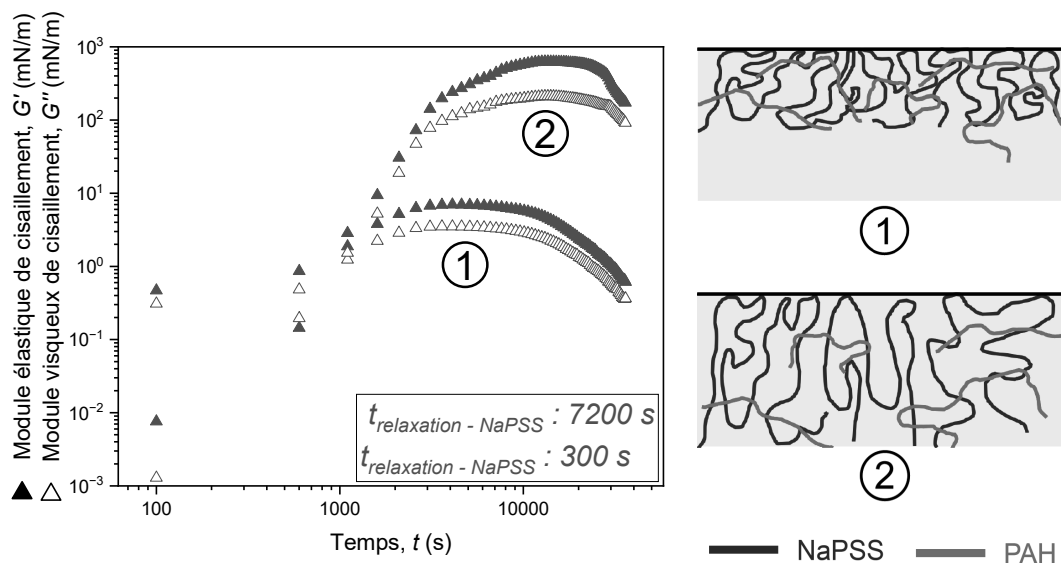


Figure 9.5 Effet du temps de relaxation de la première monocouche de NaPSS sur l'évolution temporelle de G' et G'' ($f = 0,01$ Hz, $A_0 = 0,08$ %).

des chaînes de PAH dans le réseau sont un phénomène long dont la cinétique est rendue observable par le balayage temporel. L'augmentation de la valeur des modules de plus de deux ordres de grandeur démontre une nette augmentation des modules visco-élastiques de l'interface après l'adsorption de deux couches de polyélectrolytes et une bonne reproductibilité des expériences pendant les 10 000 premières secondes de mesure. Au-delà cette reproductibilité n'est pas assurée, ce qui doit être pris en compte pour les expériences suivantes avec plusieurs bicouches [PSS/PAH] adsorbées à l'interface.

Influence du temps de relaxation. La Fig. 9.5 montre l'influence du temps de relaxation de la monocouche de NaPSS sur l'évolution de G' et G'' au cours du premier balayage temporel mesuré pour une bicouche [PSS/PAH]. Une expérience supplémentaire a été faite au cours de laquelle le temps de relaxation a été de 300 s au lieu de 7200 s. Si la tendance est similaire, nous observons tout d'abord que la valeur maximale atteinte est nettement supérieure à faible temps de relaxation : les valeurs de G' et G'' sont de l'ordre de 100-1000 mN/m au lieu de 1-10 mN/m à long temps de relaxation.

La cinétique est, elle aussi, différente puisqu'à faible temps de relaxation, les valeurs maximales de G' et G'' sont atteintes après 10 000 secondes au lieu de 5 000 secondes à long temps de relaxation. Après un temps court de relaxation, la décroissance des valeurs des modules après 20 000 secondes semble suivre la même loi exponentielle que dans la première expérience. Nous avons vu en Section 7.1.1 que les travaux de Yim *et al.*^{45,47} par réflectivité de neutrons et rayons X décrivent l'arrangement progressif des chaînes de NaPSS dans les zones proximales et distales de l'interface au cours du temps de relaxation. Il semble que cette différence d'état de la monocouche de NaPSS entre les deux expériences présentées ici soit responsable de la différence observée dans les valeurs de G' et G'' . Nous proposons une illustration de ce phénomène en Figure. 9.5 : à faible temps de relaxation les chaînes n'ont pas encore eu le temps de se réarranger et de longs segments de chaînes de NaPSS sont encore présents en région distale. Les chaînes de PAH viennent former des liaisons électrostatiques à une interface moins densément peuplée de NaPSS en région proximale. Nous faisons l'hypothèse que les chaînes de polyélectrolytes forment un enchevêtrement épais et dispersé après un temps de relaxation court de la première mono-couche de NaPSS et qu'au contraire cet enchevêtrement est plus fin et dense si la monocouche a relaxé 7200 s. Selon cette hypothèse, la différence de structure de la bicouche [PSS/PAH] modifie ses propriétés mécaniques.

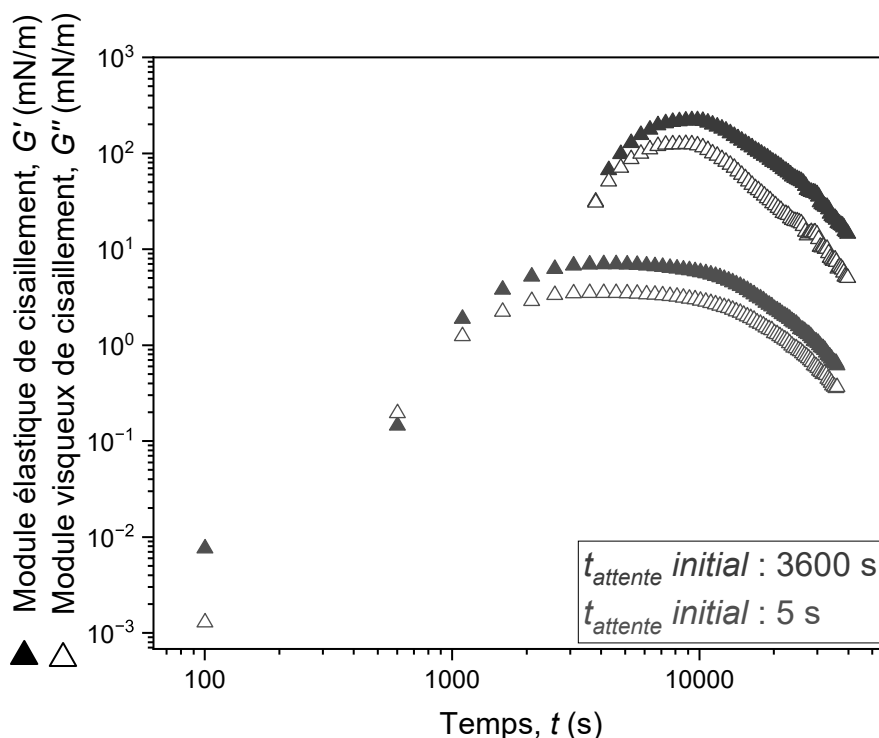


Figure 9.6 Effet du temps d'attente initial sur l'évolution temporelle de G' et G'' en solution saline ($f = 0,01$ Hz, $A_0 = 0,08\%$).

Influence du temps d'attente initial. Le temps d'attente initial (de l'anglais *soak time*, ou temps d'attente pour faire plus court, est le temps laissé à la bicouche pour s'équilibrer avant de commencer la mesure. Contrairement au temps de relaxation discuté dans le paragraphe précédent, le temps d'attente est réalisé quand la cellule contient de la solution saline et non pas une solution de polyélectrolytes. L'adsorption supplémentaire de polyélectrolytes est donc exclue pendant le temps d'attente. Pour les deux expériences présentées dans ce paragraphe, la monocouche de NaPSS a relaxé 7200 s puis nous avons procédé à l'adsorption d'une couche de PAH, enfin la bicouche adsorbée a été maintenue 3 600 s ou 5 s dans la solution saline avant de commencer la mesure, comme présenté Figure 9.6.

Après un temps d'attente plus long, les valeurs de G' et G'' maximales mesurées à 8 000 s sont plus grandes qu'avec un temps d'attente plus court, de l'ordre de 100 mN/m (au lieu de ≈ 1 mN/m) mais ne restent pas constantes et commencent à diminuer après avoir atteint la valeur maximale, semblant suivre ici aussi une loi, similaire à celle de la première expérience (Fig. 9.2), ce qui indique que la cinétique d'évolution des propriétés mécaniques dépend aussi du temps d'attente. Cette expérience complète ce qui a été observé paragraphe 9.3.2 : l'état de l'interface évolue même quand celle-ci est maintenue dans son état de référence, suggérant que le système étudié n'est pas à l'équilibre aux intervalles de temps que nous considérons dans cette étude et que les valeurs mesurées sont dépendantes des dits intervalles que nous imposons à chacune des étapes de l'expérience.

Influence de la fréquence de déformation. Des mesures supplémentaires de balayage temporel à différentes fréquences ont été réalisées pour compléter l'étude des propriétés mécaniques d'une bicouche [PSS/PAH] comme présenté Figure 9.7.

Nous observons que les valeurs de module mesurées sont dépendantes de la fréquence imposée : dès la première mesure les valeurs de modules sont supérieures d'un

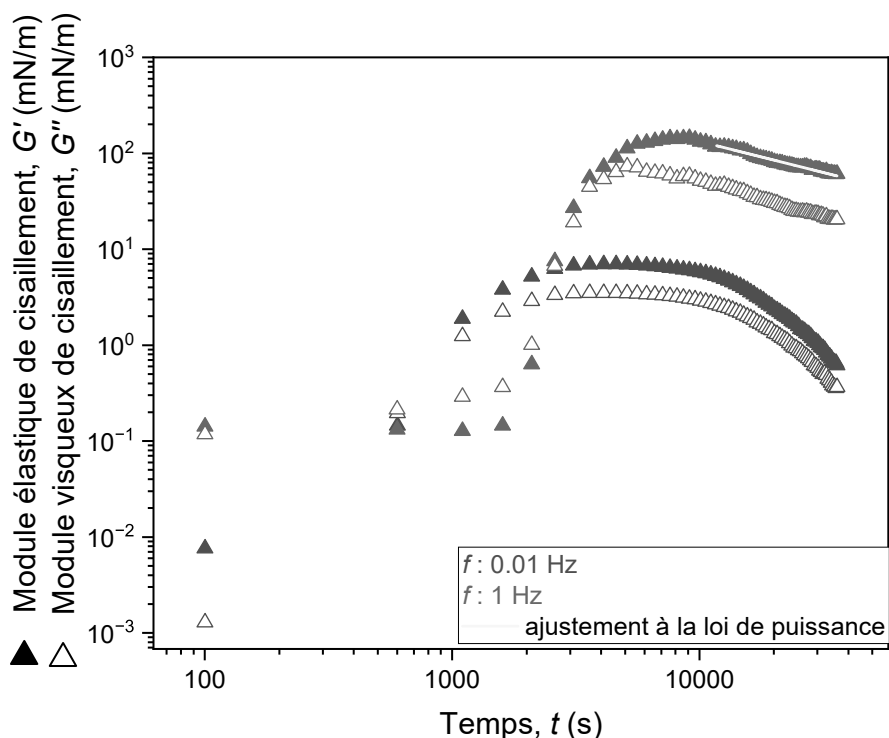


Figure 9.7 Effet de la fréquence de déformation sur l'évolution temporelle de G' et G'' (amplitude 0,08%).

ordre de grandeur : $\approx 0,1$ mN/m pour $f = 1$ Hz au lieu de 0,01 mN/m pour $f = 0,01$ Hz). A haute fréquence les valeurs mesurées restent constantes pendant les premières 2 000 s de mesures jusqu'à atteindre un maximum vers 100 mN/m à 8000 secondes puis diminuent sans marquer de plateau, de manière analogue à celle présentée dans le paragraphe 9.3.2, cependant la décroissance des valeurs de module suit ici une loi de puissance plutôt qu'une loi exponentielle.

Les mesures en balayage temporel présentées dans les paragraphes précédents ayant été réalisées à une fréquence de 0,01 Hz, nous faisons l'hypothèse que l'évolution du régime de décroissance des valeurs de module observée dans ce paragraphe est induite par la variation de fréquence de déformation.

9.3.3 Conclusions intermédiaires

Les différentes expériences de rhéologie de cisaillement présentées dans cette section ont montré que ces mesures sont sensibles aux différents paramètres expérimentaux choisis. A paramètres expérimentaux équivalents, les expériences présentent une bonne reproductibilité jusqu'à 10 000 s, c'est après ce temps de mesure que les valeurs maximales de module sont mesurées dans la majorité des expériences. Au-delà l'évolution des valeurs de module varie entre les expériences.

La modification systématique d'un paramètre expérimental a un impact systématique sur la cinétique d'évolution des valeurs de module au cours du temps. La réduction du temps de relaxation de la monocouche et l'augmentation de la fréquence retardent cette évolution, même si les valeurs maximales mesurées sont d'un ordre de grandeur supérieur. Cette croissance des valeurs maximales mesurées est aussi observée quand un temps d'attente est imposé avant le début des mesures. La succession de différentes mesures, entrecoupée de plusieurs temps de repos comme présenté en Fig. 9.2 indique que les propriétés de cisaillement évoluent tout au long d'une expérience même quand l'interface est maintenue dans un état de référence, ce qui révèle que les temps consi-

dérés dans ces expériences sont significativement plus courts que le temps nécessaire à une bicouche [PSS/PAH] pour être à l'équilibre. Cependant allouer des temps de repos suffisamment longs pour s'assurer de réaliser les mesures dans un état proche de l'équilibre allongerait considérablement le temps nécessaire pour réaliser ces expériences déjà longues et fastidieuses. De plus il faudrait alors considérer des effets de vieillissement qui ont été négligés jusqu'ici.

Ces résultats de rhéologie de cisaillement d'une bicouche [PSS/PAH] confirment la sensibilité des expériences et la dépendance des valeurs mesurées au protocole expérimental choisi déjà observée auparavant en dilatométrie et déjà mentionné dans la littérature il y a une vingtaine d'années par Théodoly *et al.*⁵²

Pour la suite de ces travaux sur des interfaces peuplées d'un nombre plus important de couches de polyelectrolytes, les paramètres expérimentaux ont été soigneusement définis afin de rester dans le domaine de déformation linéaire et pour s'abstenir de devoir considérer la modification des dits paramètres au cours d'expériences dont la réalisation est déjà complexe.

9.4 De [PSS/PAH] à [PSS/PAH]₃

Dans cette section nous étendons les mesures à des films LbL composés de 2 couches ([PSS/PAH]) à 6 couches ([PSS/PAH]₃) de polyelectrolytes. Ces expériences ont été réalisées en suivant le protocole présenté Figure 9.8.

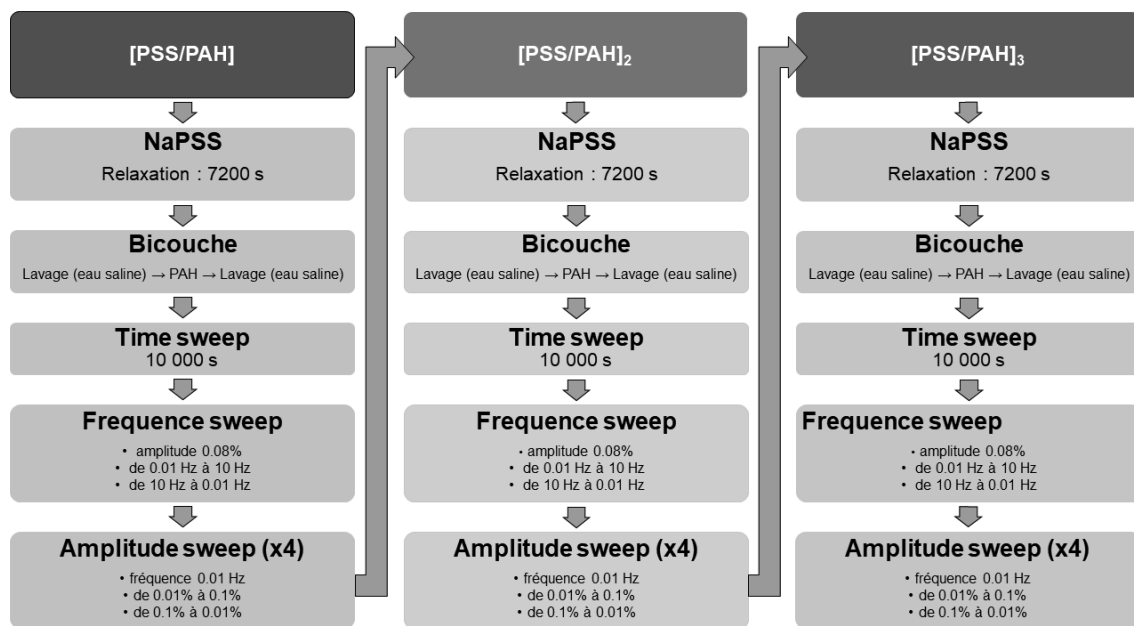


Figure 9.8 Protocole de mesure bicouche par bicouche imposé pendant les expériences présentées dans la Section 9.4).

Les temps d'attente ont été supprimés pour ne pas allonger la mesure. Nous avons vu dans la section précédente qu'ils influent sur les valeurs des modules que nous mesurons, en s'en dispensant nous nous assurons que les variations de G' et G'' mesurées ne dépendent que des paramètres de déformation imposés. Deux expériences sont discutées dans cette section. Les balayages temporels sont réalisées à une amplitude $A_0 = 0,08\%$ dans la première expérience et à une amplitude $A_0 = 0,3\%$ dans la deuxième expérience. Les autres déformations sont réalisées avec les mêmes paramètres entre les deux expériences. Dans les cas où les tendances observées sont identiques, nous ne représentons qu'une seule expérience pour simplifier la lecture, si les valeurs des modules diffèrent entre les deux mesures, cette différence est discutée à l'écrit.

Balayage temporel. Les balayages temporels présentés dans ce paragraphe n'ont pas été prolongés au-delà de 10 000 - 20 000 secondes car les mesures précédentes en balayage temporel ont montré que c'est après cette durée que G' et G'' atteignent une valeur maximale de manière systématique, ce qui fait un point de référence dans les mesures. Ces expériences sont présentées Fig. 9.9, il faut noter que jusqu'à $[\text{PSS}/\text{PAH}]_2$ l'allure des courbes est très similaire d'une expérience à l'autre.

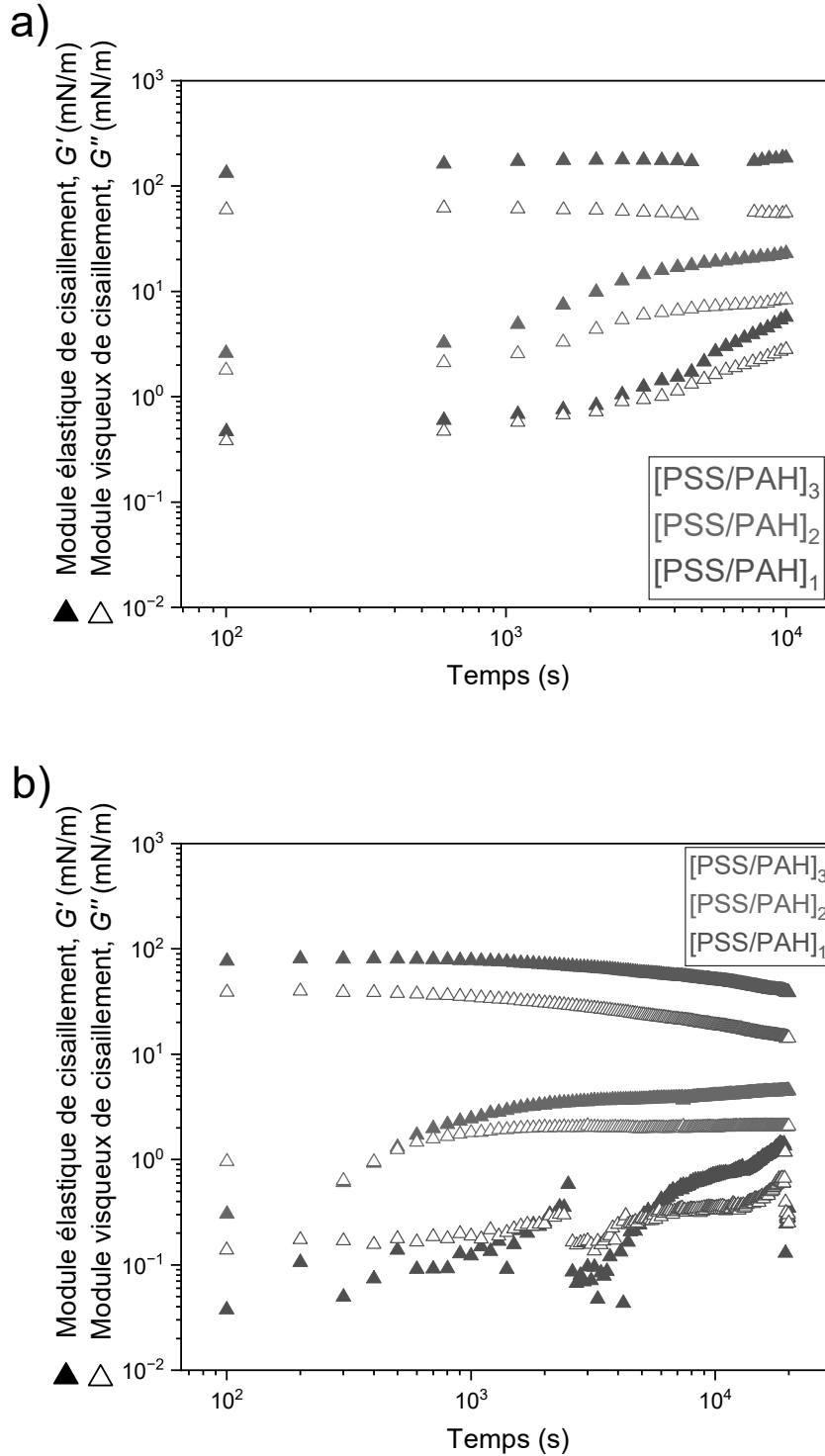


Figure 9.9 Effet du nombre de couches de polyelectrolytes adsorbées sur l'évolution temporelle de G' et G'' .
(a) Expérience 1, $f = 0,01$ Hz, $A_0 = 0,08\%$. (b) Expérience 2, $f = 0,01$ Hz, $A_0 = 0,3\%$.

Lors de la première mesure ($[\text{PSS}/\text{PAH}]_1$) le signal est bruité mais ce phénomène diminue dans les expériences suivantes ($[\text{PSS}/\text{PAH}]_2$, $[\text{PSS}/\text{PAH}]_3$). Systématiquement

Table 9.1 Valeurs finales G' et G'' après les mesures en balayage temporel, en fonction du nombre de couches de polyélectrolytes adsorbées

$[\text{PSS/PAH}]_X$	$G'_{\text{exp.1}}$ (mN/m)	$G'_{\text{exp.2}}$ (mN/m)	$G''_{\text{exp.1}}$ (mN/m)	$G''_{\text{exp.2}}$ (mN/m)
X = 1	5,7	0,4	2,8	0,3
X = 2	23,0	4,5	8,3	2,1
X = 3	185,4	38,4	55,8	14,2

nous observons un changement de tendance vers 1 000 - 2 000 secondes : les valeurs des modules croissent. La cinétique est différente et cette croissance est plus faible après l'adsorption de 4 couches ($[\text{PSS/PAH}]_2$). Cette augmentation de G' et G'' au cours des premières 10 000 s de mesure n'est plus présente après l'adsorption de 6 couches ($[\text{PSS/PAH}]_3$). L'évolution des valeurs de module diffère toutefois dans les deux expériences : dans la seconde expérience les valeurs de G' et G'' diminuent après environ 2 000 secondes de mesure alors qu'elles restent stables dans le temps dans la première expérience. Dans la Section 8.5 nous avons pu déterminer qu'à ce stade, le film LbL adsorbé à l'interface d'une bulle présente un comportement viscoélastique solide, nous pouvons supposer que la même transition induit le changement de comportement observé dans la Fig. 9.9.

Les valeurs finales mesurées lors des balayages décrits dans ce paragraphe sont données dans le Tab. 9.1. Les deux expériences donnent des résultats différents, les valeurs de module mesurées sont plus faibles avec 0,3% de déformation, ce qui reste en totale cohérence avec la Fig. 9.3 qui montre la dépendance des mesures à l'amplitude de déformation imposée.

Après l'adsorption des cinquième ($[\text{PSS/PAH}]_2\text{PSS}$) et sixième couches ($[\text{PSS/PAH}]_3$) si les deux expériences suivent la même tendance pendant les 3000 premières secondes de mesure, point à partir duquel les valeurs commencent à décroître dans l'une des deux expériences, les valeurs mesurées divergent dès la première mesure. Les analyses de CMD (section 8.5) ont montré que le passage de $[\text{PSS/PAH}]_2$ à $[\text{PSS/PAH}]_2\text{PSS}$ est le point de transition entre un comportement viscoélastique liquide et un comportement viscoélastique solide. Cette transition semble s'accompagner d'une évolution des propriétés de cisaillement et d'une croissance significative des valeurs de G' et G'' , qui diffèrent quasiment d'un facteur 4 entre les deux expériences. Cette différence entre les valeurs mesurées finales est probablement la résultante de la variation d'amplitude de mesure initiale. Cette variation a l'avantage d'offrir une information supplémentaire à travers le fait qu'au-delà de 2 000 s de mesures les valeurs de module commencent à diminuer : elle montre que malgré la solidification du film LbL au cours de l'adsorption de la troisième bicouche ($[\text{PSS/PAH}]_3$), l'interface reste fragile et peut être dégradée par le cisaillement continu. Même si cette nouvelle information est importante, dans un souci de reproductibilité des mesures présentées dans les paragraphes suivants, les paramètres expérimentaux ne varient plus d'une expérience à l'autre.

Balayage en fréquence. Nous pouvons observer en Fig. 9.10 les valeurs de module mesurées lors des balayages en fréquences croissantes et décroissantes. Nous n'observons pas d'hystérèse pour une valeur faible de l'amplitude ($A_0 = 0,08\%$). Globalement, les valeurs de G' et G'' croissent avec le nombre de couches adsorbées. Ces résultats compilent les valeurs mesurées lors de deux balayages en fréquence successifs, un premier à amplitude croissante puis un second à amplitude décroissante. Les valeurs se chevauchent de manière très satisfaisante. Seule la courbe correspondant à 1 bicouche $[\text{PSS/PAH}]$ dans la deuxième expérience (balayage temporel à une amplitude de 0,3 %) montre des résultats un peu plus bruités, à des fréquences de déformation inférieures à 1 Hz. Pour cette bicouche uniquement, l'évolution des valeurs de G' et G'' devient exponentielle à des fréquences supérieures à 1 Hz. Une vérification de la valeur de la phase

brute montre qu'elle est proche de 180° , indiquant que pour ces faibles valeurs de module, l'inertie du système domine à nouveau à haute fréquence.

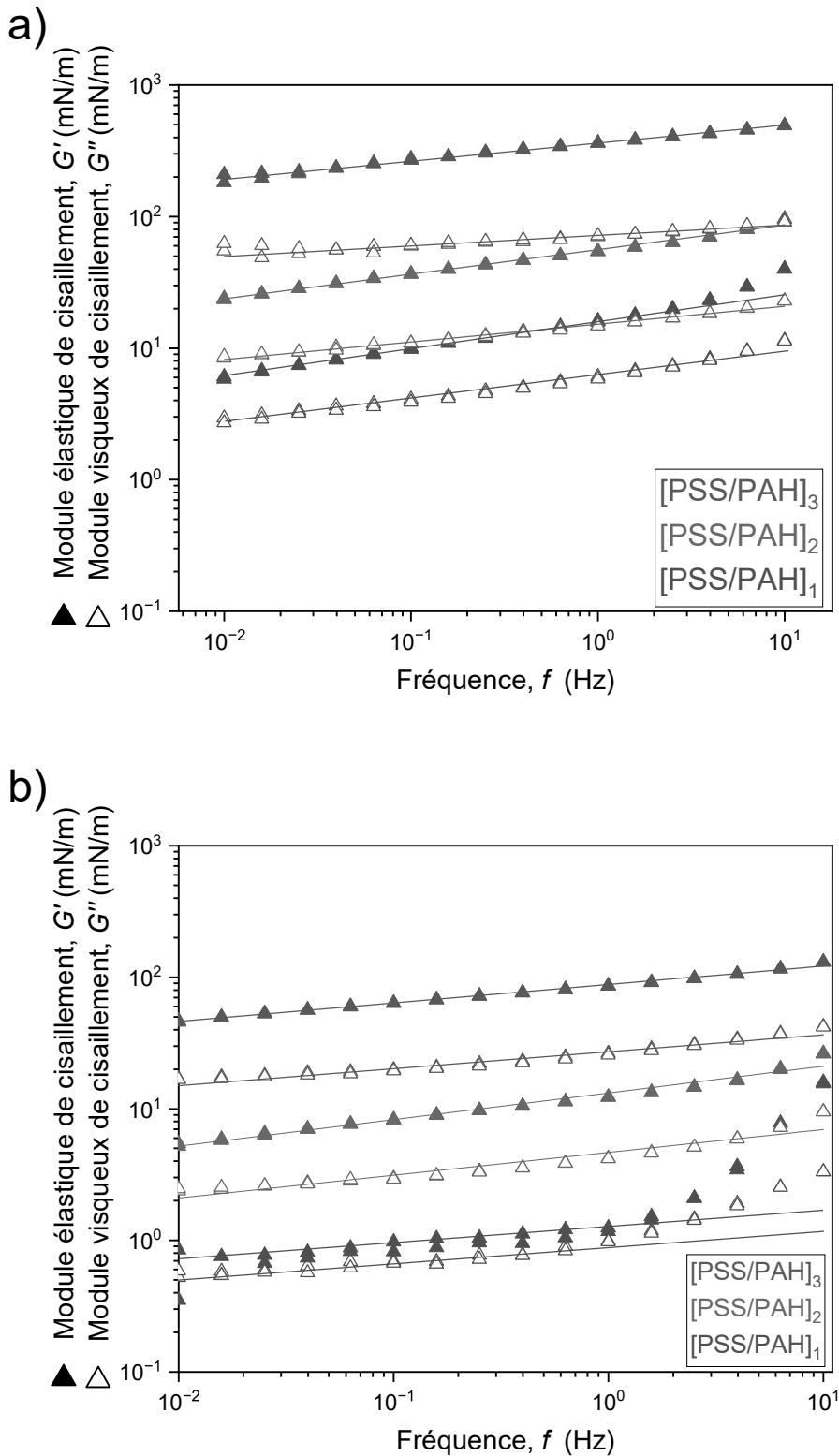


Figure 9.10 Evolution de G' et G'' avec la variation de fréquence de mesure et du nombre de couches de polyelectrolytes adsorbées à l'interface (amplitude : 0,08 %). (a) Expérience 1, pré-déformée à une amplitude de 0,08 % pendant le premier balayage temporel. (b) Expérience 2, pré-déformée à une amplitude de 0,3 % pendant le premier balayage temporel.

Ce même phénomène s'observe aussi lors de la première expérience dans des proportions significativement moins importantes pour les mesures sur la première bicouche

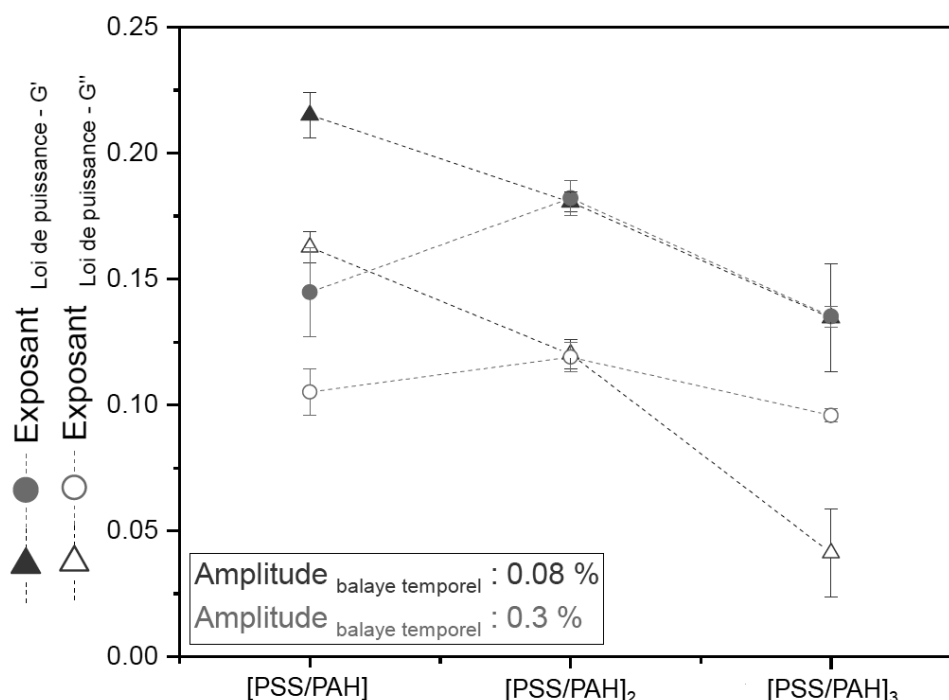


Figure 9.11 Effet du nombre de couches de polyélectrolytes adsorbées sur l'exposant de la loi de puissance suivie par l'évolution de G' et G'' lors des mesures de balayages en fréquence pour deux expériences où l'amplitude de déformation lors du balayage temporel a été modifiée. Les lignes sont des guides pour les yeux.

([PSS/PAH]). Pour toutes les autres mesures, toutes expériences confondues les valeurs G' et G'' évoluent selon une loi de puissance de la fréquence. L'exposant de cette loi de puissance est donné pour chaque mesure par la pente dans la région où la représentation log-log est linéaire. Les valeurs (moyennées sur les deux balayages en fréquence) de l'exposant de la loi de puissance, que suivent les variations de G' et G'' pendant les balayages en fréquence, sont représentées Fig. 9.11.

Cette figure montre que les valeurs de G' sont plus sensibles à la fréquence de mesure que les valeurs de G'' , cette sensibilité est d'autant plus faible avec un plus grand nombre de couches de polyélectrolytes adsorbées à l'interface. Cependant, l'exposant de la loi de puissance augmente après l'adsorption de [PSS/PAH]₂ puis diminue, avec l'adsorption de [PSS/PAH]₃. Ce changement de comportement est imputé à l'amplitude de déformation lors du premier balayage temporel. Malgré cette anomalie, une fois le film LbL solidifié nous observons toujours une diminution de l'exposant de la loi de puissance que suit l'évolution des valeurs de module au cours de la mesure, mais les valeurs de cet exposant pour G' convergent d'une expérience à l'autre. Malgré une fragilisation suggérée lors de la première mesure de la deuxième expérience, il semble que dans un état solide, l'effet de la variation de fréquence sur les propriétés élastiques de cisaillement des films LbL présentés dans cette section est le même. Il semble que les propriétés visqueuses sont à l'inverse, significativement moins sensibles à la fréquence de déformation dans le cas où une fragilisation du film est exclue.

La superposition quasi parfaite des données Fig. 9.10 indique une reproductibilité satisfaisante des mesures. De plus la première valeur mesurée lors des balayages en fréquence correspond à la fréquence de mesure utilisée pendant le balayage temporel par lequel débute chaque expérience et pour les deux expériences les valeurs mesurées correspondent, ce qui confirme le bon choix des valeurs de fréquences choisies pour les mesures de balayage temporel.

Amplitude sweep. Nous pouvons observer en Fig. 9.12 les valeurs de modules mesurées lors de balayages en amplitude croissante et décroissante, répétés deux fois consé-

cutives. Les quatre séries de mesures se superposent très bien dans la plupart des cas.

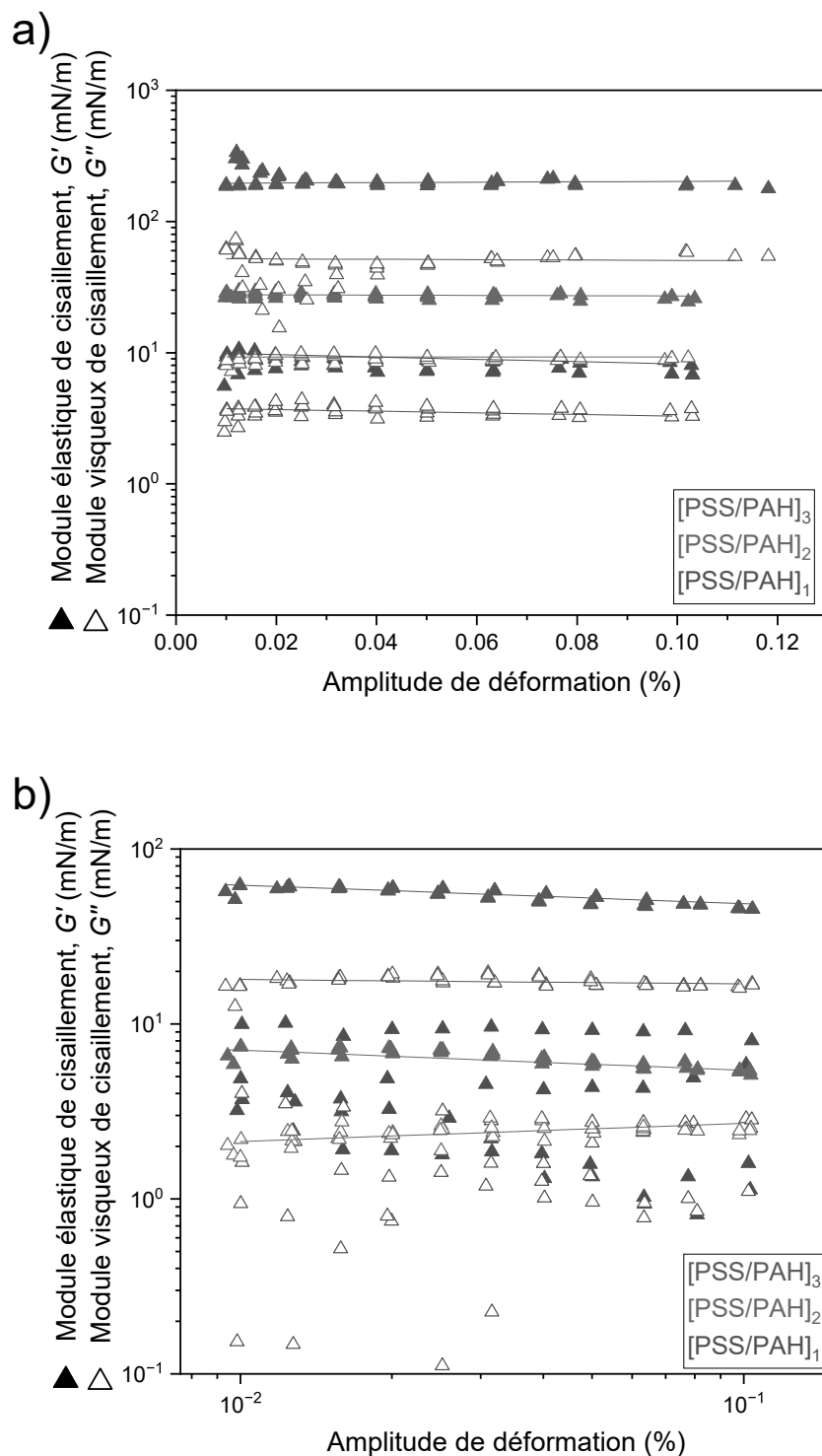


Figure 9.12 Evolution de G' et G'' avec la variation de l'amplitude de déformation et du nombre de couches de polyelectrolytes adsorbées à l'interface ($f = 0,01$ Hz). (a) Expérience 1, pré-déformée à une amplitude de 0,08 % pendant le premier balayage temporel. (b) Expérience 2, pré-déformée à une amplitude de 0,3 % pendant le premier balayage temporel.

Dans la deuxième expérience, les valeurs sont bruitées sur les données correspondant à une bicouche ($[PSS/PAH]$). Ce bruit diminue avec l'augmentation de l'amplitude. Avec l'augmentation du nombre de couches de polyelectrolytes adsorbées à l'interface, la superposition des données s'améliore. Globalement, les valeurs de G' et G'' varient peu sur cette plage d'amplitude. Nous constatons à nouveau que les valeurs des modules

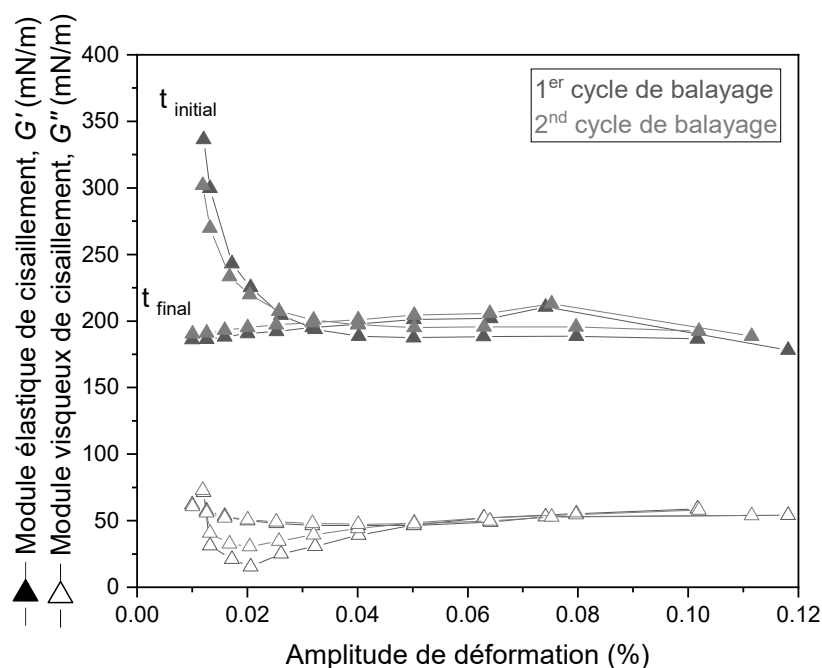


Figure 9.13 Evolution de G' et G'' avec la variation de l'amplitude de déformation après l'adsorption de 6 couches de polyélectrolytes ([PSS/PAH]₃) à l'interface ($f = 0,01$ Hz). Amplitude de déformation lors du premier balayage temporel : 0,08%. Zoom correspondant aux données de la Fig. 9.12a.

mesurées augmentent avec le nombre de couches de polyélectrolytes adsorbées. Cependant cette augmentation est plus importante dans la première expérience que dans la seconde ce qui suggère à nouveau un impact certain de la modification d'amplitude de déformation lors du premier balayage temporel.

Dans la deuxième expérience, à fréquence constante les valeurs de modules mesurées sont confondues pour deux ([PSS/PAH]) et quatre couches ([PSS/PAH]₂), à nouveau c'est l'amplitude lors du premier balayage temporel qui est suspectée d'avoir eu un impact sur l'arrangement des chaînes de polyélectrolytes dans le film Lbl mais un élément supplémentaire vient étayer cette hypothèse. Dans la deuxième expérience les valeurs de G' et G'' ne varient pas au cours de la mesure mais un comportement différent est observé Fig. 9.13, au même nombre de couches de polyélectrolytes adsorbées, dans l'expérience 1. Pour le montrer, nous représentons Fig. 9.13 un zoom sur les données de la Fig. 9.12a pour [PSS/PAH]₃.

Les temps initiaux et finaux sont indiqués pour permettre au lecteur de comprendre le sens de variation de G' et G'' . Lors du premier balayage en amplitude croissante, les valeurs de G' décroissent aux amplitudes comprises entre 0,01 % et 0,04 % et restent stables jusqu'à la fin du second balayage, en amplitude décroissante, au lieu de remonter jusqu'aux valeurs mesurées à $t_{initial}$.

Quand la répétition commence et que l'amplitude de déformation croît à nouveau (troisième balayage en amplitude), la valeur de G' est remontée proche de celle mesurée à $t_{initial}$ lors du premier balayage. Ce phénomène est atypique, la première et la dernière mesure d'un aller-retour de balayage en amplitude sont faites à la même amplitude de déformation, 0,01%, et l'interface est déformée sans discontinuer pendant ce type de mesure. Il semblerait logique dans ce cas, que G' reste constant lors du troisième balayage en amplitude croissante. Après vérification il s'avère que ce comportement est induit par la consigne imposée par le rhéomètre pour assurer le déplacement de l'anneau. Normalement un premier cycle de déformation à blanc est réalisé pour permettre au rhéomètre de piloter l'essai de manière optimale. Ce cycle lui permet de déterminer la contrainte à imposer pour assurer le déplacement souhaité selon les paramètres introduits par l'ex-

Table 9.2 Valeurs de ν_{2D} en fonction du nombre de couches de polyélectrolytes

	[PSS/PAH]	[PSS/PAH] ₂	[PSS/PAH] ₃
$\nu_{2D}-Exp.1$	0.81 ± 0.38	0.75 ± 0.12	0.33 ± 0.06
$\nu_{2D}-Exp.2$	0.93 ± 0.51	0.94 ± 0.14	0.79 ± 0.01

périmentateur. Pour des raisons d'économie de temps de mesure et dans un souci de sollicitation modérée de l'interface cette étape n'a pas été réalisée pour ces balayages en amplitude. Le rhéomètre a donc estimé la contrainte nécessaire à imposer, il s'avère que systématiquement pour les 3 premières mesures pendant les balayages en amplitude croissante et pour les 2 premières mesures en amplitude décroissante, la contrainte imposée n'a pas permis d'atteindre le déplacement souhaité. C'est pourquoi nous observons des fluctuations, le rhéomètre corrige au fil du temps la valeur de la consigne pour assurer le bon déplacement de l'anneau. Ces points ne doivent donc pas être considérés dans notre analyse. Cet exemple montre une fois encore l'importance du paramétrage du rhéomètre et illustre l'importance de définir soigneusement les paramètres de mesure.

9.5 Détermination du coefficient de Poisson

Le coefficient de Poisson à deux dimensions a pu être calculé à partir de la formule $\nu_{2D} = (K' - G')/(K' + G')$ ^{126,133} en faisant l'hypothèse que nous travaillons avec des films LbL dont les dimensions selon les axes x et y sont significativement plus grandes que leur épaisseur, selon l'axe z , avec

$$K' = \chi_{2D} = \frac{Y_{2D}}{2(1 + \nu)} \quad (9.1)$$

et

$$G' = \mu_{2D} = \frac{Y_{2D}}{2(1 - \nu)} \quad (9.2)$$

. Les valeurs de K' ont été moyennées sur les trois expériences où l'interface n'a pas subi un très grand nombre de déformations sinusoïdales (voir Fig. 8.16). Les valeurs de G' ont été moyennées en utilisant les dernières valeurs mesurées lors des balayages temporels, les valeurs obtenues à fréquence équivalente lors des deux balayages en fréquence et les valeurs obtenues à amplitude équivalente lors des quatre balayages en amplitude. Les résultats sont présentés en Tab. 9.2. La première information est que la majorité des valeurs sont supérieures à 0,5. La théorie prédit que la valeur maximale du coefficient de Poisson que peut atteindre une couche solide bidimensionnelle incompressible est $\nu_{2D} = 1$.¹³³ Les valeurs calculées sont plus faibles pour la première expérience où l'amplitude de déformation lors de la première mesure est restée plus faible (0,08 %).

La discussion des valeurs de ν_{2D} pour [PSS/PAH] et [PSS/PAH]₂ de chaque expériences semble peu pertinente en regard de l'incertitude sur les mesures et du fait qu'à ce stade les films ont les caractéristiques d'un liquide viscoélastique selon les précédentes analyses en CMD (section 8.5). Lors de la première expérience, après la solidification du film, nous obtenons la valeur $\nu_{2D} \approx 0,33$, valeur commune dans la littérature pour des films polymères dans un état vitreux.^{134,135} A ce stade de l'expérience, le film commence à s'organiser dans un état proche de celui d'un matériau polymère amorphe, même si le film est à priori hydraté.¹⁰³ La seconde expérience montre qu'une plus grande amplitude de déformation lors du premier balayage temporel a suffisamment dérangé l'enchevêtrement des chaînes pour que cette transition vers des valeurs de ν_{2D} inférieures à 0,5 ne soit pas observée.

9.6 Comparaison avec la littérature

A ce jour nous n'avons pas recensé de travaux présents dans la littérature sur la rhéologie interfaciale de cisaillement des multicouches de polyélectrolytes qui permettent une comparaison directe avec nos résultats. Les travaux les plus proches de ceux présentés dans cette section sont ceux de Pepicelli *et al.*¹²⁶ qui ont procédé à des mesures en cisaillement avec un dispositif expérimental identique mais sur une bicouche de polymères non chargés adsorbés sur une couche de tensioactifs à l'interface liquide/air. De la même manière, aucune étude portant sur la détermination du coefficient de Poisson de films LbL similaires aux nôtres n'a été reportée dans la littérature. Pepicelli *et al.*¹²⁶ proposent une valeur $\nu_{2D} \approx 0,16$ après détermination de G' à partir de la valeur inverse de la complaisance. Leur valeur étant plus faible que la nôtre, nous concluons à partir de la formule utilisée que leur matériau présente une différence entre les valeurs de K' et de G' moins importante que celle de nos films LbL.

Cependant il est intéressant de noter que ν_{2D} est souvent estimé dans des expériences, comme celles de Ferri *et al.*¹⁰⁵ ou celles de Guzman *et al.*^{103,130,131,136} pour déterminer le module de Young de leurs matériaux avec :

$$Y_{2D} = dY_{3D}, \quad (9.3)$$

$$d = \sqrt{12(1 - \nu^2) \frac{K}{Y_{2D}}} = \sqrt{12(1 - \nu^2) \frac{K}{\chi_{2D}^3}}, \quad (9.4)$$

et

$$E = (1 - \nu) \sqrt{\frac{2}{3} \frac{\chi_{2D}^3}{(1 + \nu)K}}. \quad (9.5)$$

La valeur -1 est choisie dans les deux études ce qui diverge fortement des valeurs que nous avons pu estimer par nos mesures. Il faut tenir compte du fait que les valeurs que nous avons estimées proviennent en partie des mesures de cisaillement qui sont d'une plus grande précision et à des amplitudes de déformation beaucoup plus faibles qu'en dilatométrie pour garantir le maintien des films dans le domaine linéaire de déformation. Des mesures supplémentaires sont requises pour confirmer l'exactitude de celles que nous avons présentées et pour pouvoir discuter le choix de la valeur utilisée dans les autres études mentionnées plus haut dans ce paragraphe.

9.7 Conclusions

Cette étude sur l'évolution des propriétés viscoélastiques de cisaillement de films LbL adsorbés aux interfaces liquide/air révèle qu'il est possible de quantifier leurs propriétés rhéologiques interfaciales dans un régime linéaire de déformation. Pour être correctement réalisées, ces mesures demandent une méthode très précise qu'il faut définir par des expériences préliminaires pour s'assurer du bon choix des paramètres expérimentaux. Elles requièrent un soin tout particulier et demandent une extrême rigueur pendant une grande période de temps. La mise en place de l'expérience est longue et fastidieuse. L'étude n'a pu être réalisée que par l'ajout d'une chape supplémentaire, indisponible dans le commerce, empêchant l'évaporation de liquide dans la cellule, permettant de mettre en place des mesures longues et grâce à la supervision d'un expérimentateur très entraîné.

Les mesures présentées dans cette section sont faites sur des interfaces planes préparées d'une certaine manière et sollicitées par des déformations de nature et d'amplitude différentes de ce qui a été décrit précédemment dans ce manuscrit dans le Chapitre 8 portant sur la rhéologie dilatationnelle. La figure 8.10 montrait déjà que le comportement de films LbL adsorbés à l'interface d'une bulle dépendait des méthodes de préparation et de

sollicitation de l'interface, qui sont en tout point différentes de celles utilisées dans cette section. Pourtant, à travers ces deux méthodes, nous avons pu observer que les modules viscoélastiques augmentent avec le nombre de couches de polyélectrolytes adsorbées à l'interface et que, de manière systématique, la croissance de ces propriétés est significativement plus importante après l'adsorption de la cinquième couche de polyélectrolytes. La difficulté des mesures en rhéologie de cisaillement nous a contraints à n'effectuer des mesures qu'après l'adsorption de chaque bicouche pour discuter correctement l'évolution de G' et G'' dans cette section. Ce sont les essais préliminaires qui ont permis de confirmer cette similarité entre les deux techniques, bien qu'ils ne soient pas présentés car réalisés avec des paramètres expérimentaux moins optimaux pour la discussion des valeurs de G' et G'' . Les expériences de rhéologie de cisaillement et de rhéologie dilatationnelle convergent vers des résultats aux tendances équivalentes, ce qui rend leur comparaison pertinente. C'est pour cette raison que nous reprenons ici l'affirmation que c'est la solidification du film LbL qui est responsable des nettes augmentations de G' et G'' , alors que l'état physique n'a pas été mesuré en rhéologie de cisaillement. L'ajout de mesures de relaxation de contrainte en cisaillement aurait alourdi notre protocole et la convergence des résultats entre les deux types d'expérience nous semble une preuve suffisante pour faire cette affirmation. C'est également grâce à la convergence des deux types d'expériences que nous affirmons que ces mesures en rhéologie de cisaillement valident les premières mesures sur bulle montante et soulignent l'originalité de l'étude que nous avons menée grâce à la disponibilité récente de géométrie adaptée à notre problématique.

Ces mesures en rhéologie de cisaillement, en plus de confirmer les résultats de rhéologie dilatationnelle, apportent des informations cruciales sur l'importance de la cinétique de ces expériences. D'abord sur la première bicouche ([PSS/PAH]) où nous avons pu voir qu'au-delà de 10 000 s, même en maintenant les paramètres expérimentaux constants, la reproductibilité n'est pas assurée suggérant que la déformation sans discontinuer peut après un certain temps altérer la manière dont les chaînes de polyélectrolytes sont enchevêtrées. Les mesures montrent également que la modification de chaque paramètre expérimental aura une influence sur les valeurs de G' et G'' , que ce soit leur valeur maximale, le temps de déformation requis pour les atteindre ou la tendance que suivra la décroissance de G' et G'' si la mesure est prolongée. S'il peut sembler trivial qu'il y ait une dépendance de la fréquence de mesure dans de tels essais, l'évolution de G' et G'' au cours du temps révèle que le temps de relaxation de la première couche de NaPSS va jouer un rôle important, soulignant que l'état de relaxation des chaînes de NaPSS à l'interface est déterminant pour la suite des mesures avec un nombre de couches adsorbées plus important. D'autre part, le fait que le temps de maintien initial joue un rôle également est une découverte plus atypique. En effet, cette mesure révèle que le système adsorbé à l'interface est hors équilibre sous-entendant que les résultats présentés dans cette section ne sont valables qu'aux paramètres expérimentaux choisis, avec les matériaux choisis et aux temps imposés pour chaque étape de mesure.

Les expériences réalisées au-delà de l'adsorption d'une bicouche confirment le maintien du film LbL dans un domaine de déformation linéaire, même si la limite de ce domaine est brièvement dépassée pendant les mesures à une bicouche ([PSS/PAH]) à haute fréquence ($f > 0,1$ Hz), et que l'influence des paramètres expérimentaux diminue avec le nombre de couches adsorbées et avec elle, les risques de fragilisation du film LbL. Une telle fragilisation a été observée une fois, du moins c'est l'hypothèse faite dans l'expérience où une diminution de G' et G'' est observée aux temps longs pendant un balayage temporel à plus grande amplitude. Cette sollicitation à plus grande échelle a permis de montrer que la perturbation accrue de l'interface engendre des changements de conformation irréversibles des chaînes de polyélectrolytes, ce qui vient confirmer indirectement

l'effet observé au cours d'une expérience en rhéologie dilatationnelle lors de laquelle l'interface a été sollicitée de façon plus importante, avec pour conséquence d'abaisser les valeurs de K' et K'' mesurées : en rhéologie de cisaillement également les valeurs mesurées sont systématiquement plus faibles si le film LbL est trop sollicité.

Enfin, la réalisation de ces expériences a permis la détermination inédite pour de tels systèmes du coefficient de Poisson. La valeur de ce coefficient diminue avec le nombre de couches adsorbées. Le coefficient atteint des valeurs suffisamment basses après la solidification du film pour confirmer l'adsorption d'un matériau se comportant comme un solide viscoélastique amorphe à l'interface liquide/air sans couche d'ancrage. En définitive les conclusions de Théodoly *et al.*⁵² restent valides en rhéologie de cisaillement : les propriétés viscoélastiques sont tributaires de la méthode de caractérisation et s'ajoute à présent la nécessité de prendre en compte l'aspect cinétique dans nos travaux futurs. Les travaux futurs seront d'autant plus complets s'ils venaient à sonder comment la modification des paramètres expérimentaux lors des mesures sur une bicouche [PSS/PAH] vient influencer l'évolution des propriétés viscoélastiques après l'adsorption de couches de polyélectrolytes supplémentaires, tout d'abord avec les mêmes paramètres physico-chimiques des solutions utilisées, puis en faisant varier ces derniers. Rendre ces modifications de paramètres physicochimiques et expérimentaux systématiques à toutes les étapes d'adsorption et de mesure permettra d'enrichir grandement cette étude.

Quatrième partie

Microfluidique

Chapitre 10

Production de bulles

10.1 Introduction

Les techniques rhéologiques nous ont appris qu'il est possible d'adsorber un film $[\text{PSS}/\text{PAH}]_n$ à l'interface de bulles d'air par des techniques de dépôt LbL sans utiliser de couche d'ancrage (ex : tensioactifs), même avec un temps court d'adsorption de la première couche de NaPSS. Selon la dilatométrie (Section 8.4), dans la limite des conditions de préparation, l'effet de ce temps d'adsorption de la monocouche sur les propriétés viscoélastiques n'est pas significatif. Nous faisons donc l'hypothèse que notre approche est adaptable en microfluidique. De fait, si nous arrivons à imposer que les bulles restent plusieurs minutes immergées en solution, en alternant entre deux solutions contenant des polyélectrolytes de charge opposée (NaPSS, puis PAH, etc..) il devrait être possible d'adsorber un film à l'interface de bulles générées de manière continue par un dispositif microfluidique.

Un défi important de notre étude provient de la taille des bulles que nous voulons générer. En effet, notre objectif est de pouvoir créer des mousses composée de bulles qui ont un diamètre de l'ordre du millimètre. Cela a plusieurs conséquences. Le terme "millifluidique" serait plus approprié pour décrire cette étude, nous avons cependant fait le choix de conserver le terme plus conventionnel de "microfluidique". Notre dispositif doit avoir une taille conséquente pour permettre de générer des bulles de taille satisfaisante tout en permettant l'adsorption pendant plusieurs minutes de couches de polyélectrolytes. Vu la taille du dispositif et des bulles, les effets gravitationnels jouent un rôle non-négligeable dans notre étude. Nous avons justement conçu notre approche pour les exploiter.

10.1.1 Contexte

Si un nombre suffisant de couches adsorbées est atteint, nous espérons obtenir un film LbL aux propriétés viscoélastiques suffisantes pour créer des bulles stables et pour observer de quelle manière des mousses composées de ces bulles évoluent dans le temps. Si il existe quelques systèmes dans la littérature où des dépôts LbL sont faits sur des gouttes d'huile minérale ou des nanoparticules (voir Section 11.1), aucune étude décrivant des travaux combinant production de bulles par technique microfluidique à un dépôt LbL n'a été répertorié à ce jour. Ainsi, nos travaux visant à générer en continue des mousses stabilisées par des films LbL tout en contrôlant précisément leur taille avec un dispositif multifonction proposerait une nouvelle approche inédite qui dans notre cas, tire profit de la gravité.

10.1.2 Objectifs, contraintes et organisation du chapitre

Pour le bon déroulement de nos expériences, nous avons mis en place un dispositif combinant la génération continue et contrôlée de bulles monodisperses et les adsorptions

successives de couches de NaPSS et de PAH (Section 10.2). Le dispositif doit permettre de faire varier précisément le rayon des bulles R et de la distance inter-bulle D_B à travers un canal microfluidique suffisamment long pour permettre l'immersion des bulles pendant plusieurs minutes dans des solutions alternées de NaPSS et de PAH permettant ainsi l'adsorption des polyélectrolytes. Ce chapitre est organisé de la façon suivante : nous commençons par un rappel des différentes géométries utilisées en microfluidiques pour générer des bulles ainsi que des quantités adimensionnelles permettant de caractériser le régime de génération des bulles. Nous présentons en suite notre dispositif et son fonctionnement avant de présenter les résultats qualitatifs. Nous discutons en suite nos résultats quantitatifs avant de conclure.

10.2 Etude du bullage

10.2.1 Concepts clefs

Il existe différents dispositifs microfluidiques pour générer des gouttes, ou bulles dans une phase liquide avec une taille et une fréquence de génération contrôlées. Différentes géométries, telles que les jonctions en T ou Y, les jonctions de focalisation d'écoulement, les jonctions en co-écoulement, sont couramment utilisées¹³⁷ comme présenté Fig. 10.1.

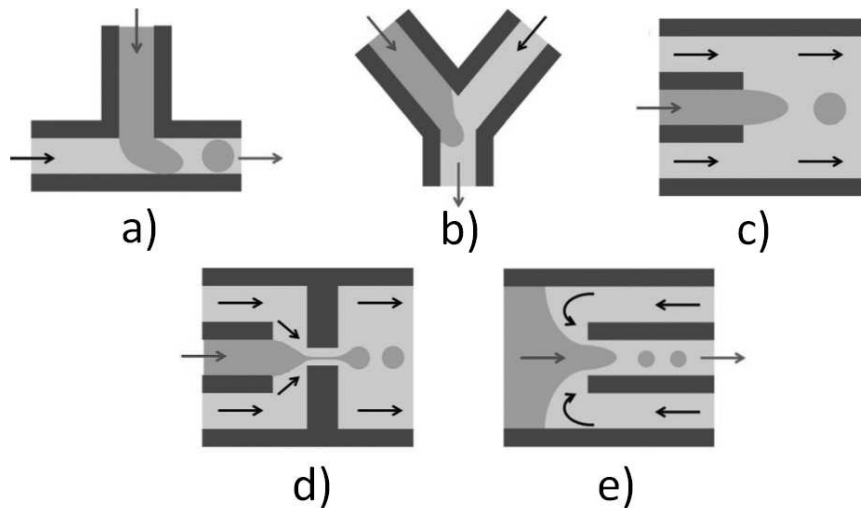


Figure 10.1 Schémas de différentes géométries microfluidiques permettant la génération de gouttes/bulles. a) Jonction en T; b) Jonction en Y; c) Co-écoulement; d) Focalisation de flux standard; e) Focalisation inversée du flux. Pour chaque géométrie les flèches noires, rouges et bleues indiquent la direction de la phase continue, de la phase dispersée et des émulsions, respectivement. Source : adapté de Zhong et al.¹³⁷

Le dispositif microfluidique le plus couramment utilisé pour générer des bulles est une géométrie en T. Les gouttelettes sont formées par une fragmentation contrôlée de la phase discontinue (gaz) dans la phase continue (liquide).^{138,139}

La génération de bulles dépend de plusieurs paramètres tels que la viscosité dynamique du liquide η , la vitesse de la bulle v , la tension interfaciale γ , le rayon de la bulle R , le contraste de densité $\Delta\rho$. Différents régimes dans lesquels les bulles sont générées peuvent être définis¹⁴⁰ en fonction de quantités adimensionnelles :

- le nombre capillaire $Ca = \eta v / \gamma$, rapport entre les forces visqueuses et la tension interfaciale,
- le nombre de Reynolds $Re = \Delta\rho v / \eta$, rapport entre les forces inertielles et visqueuses,
- le nombre de Bond $Bo = \Delta\rho g R^2 / \gamma$, rapport entre les forces gravitationnelles et la tension interfaciale,

- le nombre de Weber $We = \Delta\rho v^2 R / \gamma$, rapport entre les forces inertielles et la tension interfaciale.

La génération de bulles dans les géométries de focalisation de l'écoulement et en T est due à l'accumulation de pression en amont qui pince la phase dispersée.¹⁴¹ Il existe deux régimes distincts pour la génération de bulles, le régime quasi-statique et le régime dynamique. Dans le régime quasi-statique $Ca \ll 1$ et $We \ll 1$, les débits de gaz et de liquide sont suffisamment faibles pour négliger les forces dynamiques. Lorsque la bulle est générée dans un canal microfluidique fermé, elle peut bloquer le canal ou la constriction dans laquelle elle se forme, et le flux de liquide conduit à son détachement. Ce régime, appelé régime de "compression", est contrôlé par les pressions normales agissant sur l'interface et permet de générer de manière périodique des bulles avec une large gamme de tailles et de fractions de gaz. Si $Ca \gg 1$ et $We \ll 1$ alors nous sommes dans un régime dynamique dans lequel les forces visqueuses exercées sur la bulle par la phase liquide sont plus grandes que la force capillaire qui la maintient attachée à l'orifice. Il existe une transition bien définie du régime de "compression" au régime de "gouttelette" s'effectue lorsque les forces visqueuses prennent le dessus sur les forces de tension interfaciale.^{141,142} Si le débit de liquide augmente encore ($We \gg 1$), une transition s'effectue vers le régime en "jet" ou les forces inertielles commencent à jouer un rôle important.^{141,143,144}

10.2.2 Présentation du dispositif

Nos travaux ont débuté avec un dispositif composé d'une seule puce microfluidique, d'un contrôleur de pression et d'un pousse-seringue comme illustré Fig. 10.2.1. Cette puce est composée d'un canal rectangulaire (hauteur 1,5 mm, largeur 2 mm) sous forme de "serpentin" avec des sections droites et des sections courbées. L'espace entre les sections droites est agrandi en deux endroits pour permettre de disposer les vis de serrage qui permettent de sceller le dispositif avec une plaque en PMMA.

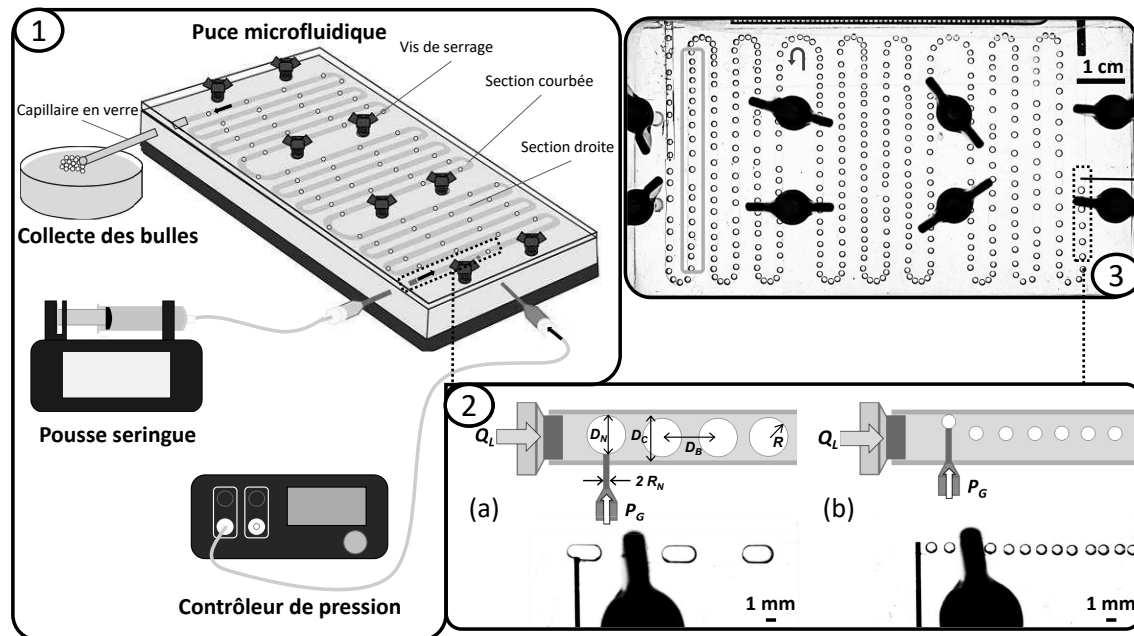


Figure 10.2 1. Illustration du dispositif expérimental à une puce microfluidique. 2 : Représentation des grandeurs physiques considérées pour une grande valeur de D_N (a) et pour une petite valeur de D_N (b). 3 : Photographie du système pendant une mesure. La zone entourée en vert correspond à la zone analysée par ImageJ.

Un capillaire en verre est inséré à la sortie de la puce pour assurer que les bulles sont correctement évacuées en dehors du dispositif, sans perturber l'écoulement. Tous les détails du dispositif et sa fabrication sont données Section 6.2.

La particularité de notre dispositif (comme présenté Fig. 10.2.2) est la production de bulles par écoulement transversal d'une phase liquide autour d'une aiguille circulaire de rayon R_N insérée latéralement dans la puce, à mi-hauteur du canal microfluidique (Section 6.1.2). Le maintien horizontal de l'aiguille et le contrôle fin de la profondeur permettent (Section 6.3) de faire varier la distance D_N entre l'extrémité de l'aiguille et la paroi (du canal microfluidique) en face et donc de disposer d'un bullage qui peut être adapté aux besoins de l'expérimentateur. Pour le rayon R des bulles, nous souhaitons générer des bulles telles que R est inférieur à la largeur du canal microfluidique D_C afin d'assurer une forme sphérique des bulles et un dépôt homogène des polyélectrolytes à la surface des bulles. Cependant, R ne doit pas être trop petit par rapport à D_C afin que les bulles s'écoulent de manière efficace et homogène à travers le canal microfluidique par le flux de liquide. Les conditions recherchées pour la distance entre les bulles D_B exigent également un compromis : D_B doit être suffisamment grande pour éviter la coalescence et les interactions hydrodynamiques entre les bulles, mais elle doit être suffisamment petite pour maximiser le nombre de bulles par volume de liquide utilisé.

10.2.3 Fonctionnement

Avant de commencer les expériences, le dispositif subit un traitement hydrophile (Section 6.2.3) pour empêcher l'adhésion des bulles aux parois du canal microfluidique. Les mesures démarrent une fois que le dispositif est rempli de bulles (Fig. 10.2.3) et que l'écoulement est stable. Les mesures sont faites en suivant le protocole décrit en Section 6.4. Pour plus de simplicité nous parlons du rapport $\frac{D_N}{D_C}$ pour exprimer la profondeur de l'aiguille dans le canal. D_N et D_C sont déterminées à partir d'analyse photo (voir sections 6.4 et 6.4). L'objectif est de mesurer l'évolution de R et D_B quand D_N varie. Les expériences démarrent telles que $\frac{D_N}{D_C} \approx 1$ (Fig. 10.2.2 (a)) puis en répétant les mesures pour des valeurs de $\frac{D_N}{D_C}$ plus faibles (Fig. 10.2.2 (b)). Pour chaque valeur de $\frac{D_N}{D_C}$, 4 mesures sont faites en augmentant la pression de gaz P_G de 15 mbar jusqu'à 30 mbar.

La valeur de 15 mbar a été choisie car les bulles ne peuvent être générées qu'au-delà d'une pression critique de gaz $P_{G,c}$ liée à la pression à la sortie d'aiguille de gaz. Cette pression est maximale quand une bulle atteint une forme hémisphérique de rayon égale au rayon R_N interne de l'aiguille d'injection de gaz. Elle peut être estimée par

$$P_{G,c} \approx \frac{2\gamma}{R_N}. \quad (10.1)$$

Nous utilisons une valeur de tension de surface $\gamma = 72$ mN/m puisque le temps de bullage est drastiquement plus faible que le temps nécessaire pour que la valeur de la tension superficielle diminue à cette concentration (Fig. 7.1). Ainsi nous obtenons pour notre dispositif une valeur de $P_{G,c} \approx 11$ mbar en dessous de laquelle la génération de bulles est impossible. Les mesures ne sont pas poursuivies au-delà de $P_G = 30$ mbar car à cette valeur de pression le bullage est systématiquement insatisfaisant. Même si cela nous laisse une gamme de pression étroite, elle est suffisante pour quantifier et exploiter son impact sur le bullage.

Nous gardons le débit de liquide Q_L fixe à $Q_L = 1$ mL/min car après une série de pré-tests nous l'avons établi comme idéal pour le fonctionnement global de la puce.

10.3 Résultats

10.3.1 Étude qualitative

La Fig. 10.3 montre des photographies de trains de bulles obtenues pour différents valeurs de $\frac{D_N}{D_C}$ et de P_G .

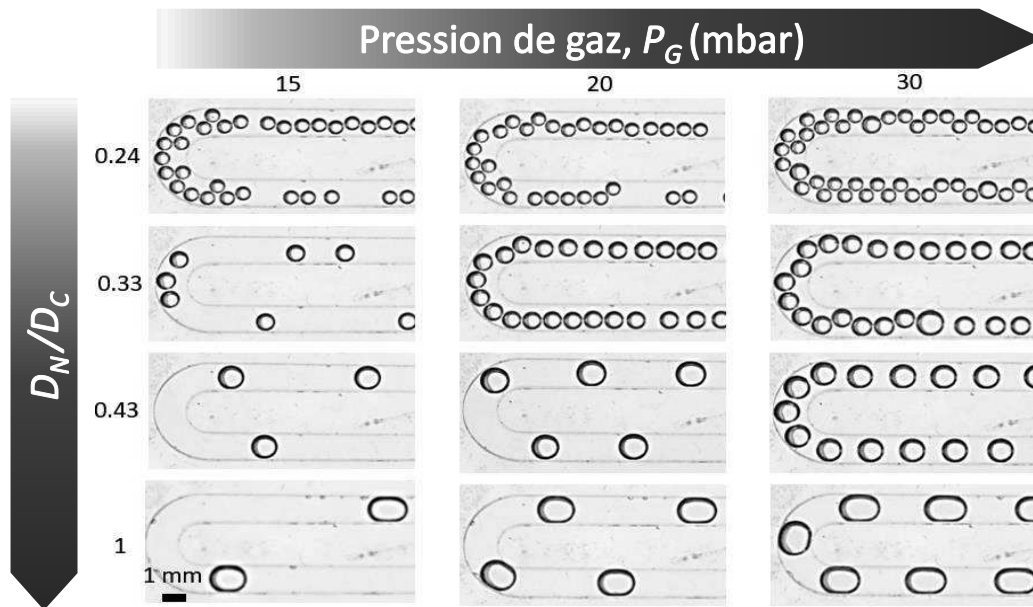


Figure 10.3 Évolution de la configuration des bulles dans le canal microfluidique à des valeurs croissantes de $\frac{D_N}{D_C}$ (de haut en bas) et de P_G (de gauche à droite) dans une solution de NaPSS avec $Q_L = 1$ mL/min.

Nous remarquons tout d'abord que des bulles de tailles très différentes peuvent être générées : des bulles sphériques submillimétriques aux petites valeurs de $\frac{D_N}{D_C}$ jusqu'à la génération de "slugs" (de l'anglais, bulles déformées par la géométrie du canal) aux grandes valeurs de $\frac{D_N}{D_C}$. Nous observons deux tendances.

Pour une valeur fixe de P_G , plus la valeur de $\frac{D_N}{D_C}$ est grande, plus R et D_B sont importants. Au contraire, pour une valeur fixe de $\frac{D_N}{D_C}$, plus P_G est grande, plus D_B est petite. Si D_B est trop petite, on observe parfois la coalescence si les bulles sont en contact les unes avec les autres (exemple : pour des valeurs $\frac{D_N}{D_C} = 0,33$ et $P_G = 30$ mbar. Dans l'ensemble, P_G ne semble pas avoir d'impact significatif sur R . On remarque également que pour les petites bulles, D_B devient rapidement irrégulière en raison des instabilités hydrodynamiques de l'écoulement des bulles.

10.3.2 Étude quantitative

Pour ne pas alourdir ce manuscrit, les résultats présentés dans cette section proviennent d'une seule section droite (cadre vert Fig. 10.2.3) située avant le capillaire en verre. L'intérêt d'étudier l'écoulement est de vérifier qu'il reste stable jusqu'à la sortie d'une puce. S'il est resté stable jusqu'en sortie de puce nous pouvons supposer qu'il l'était déjà dès la première section droite du canal après la zone où les bulles sont générées. Nos observations lors d'expériences préliminaires n'ont montré aucune condition expérimentale où un bullage initialement instable se stabilise au cours de l'écoulement des bulles dans la puce. Nous donnons les valeurs moyennes de R et D_B déterminées par l'analyse d'au moins 200 bulles.

Rayon des bulles R

Les Figs. 10.4a,b montrent comment le rayon des bulles $\langle R \rangle$ varie avec $\frac{D_N}{D_C}$ et P_G , respectivement. La Fig. 10.4.a révèle que deux régimes de bullage très différents existent dans le système en fonction de la taille des bulles générées. Dans le premier régime, lorsque les bulles sont plus petites que la section transversale du canal microfluidique, c'est-à-dire que $\frac{2\langle R \rangle}{D_C} < 1$, $\langle R \rangle$ croît linéairement jusqu'à $\frac{D_N}{D_C} \approx 0,5$. Dans ce régime, en première approximation, la taille des bulles est indépendante de P_G (Fig. 10.4.b) dans la

limite de l'erreur expérimentale. Dans le second régime, au contraire, lorsque des slugs sont générés, c'est-à-dire lorsque $\frac{2\langle R \rangle}{D_C} \geq 1$, la taille des bulles est en première approximation indépendante de $\frac{D_N}{D_C}$ mais dépend au contraire de manière non négligeable de P_G (Fig. 10.4.b), toujours dans la limite de l'erreur expérimentale.

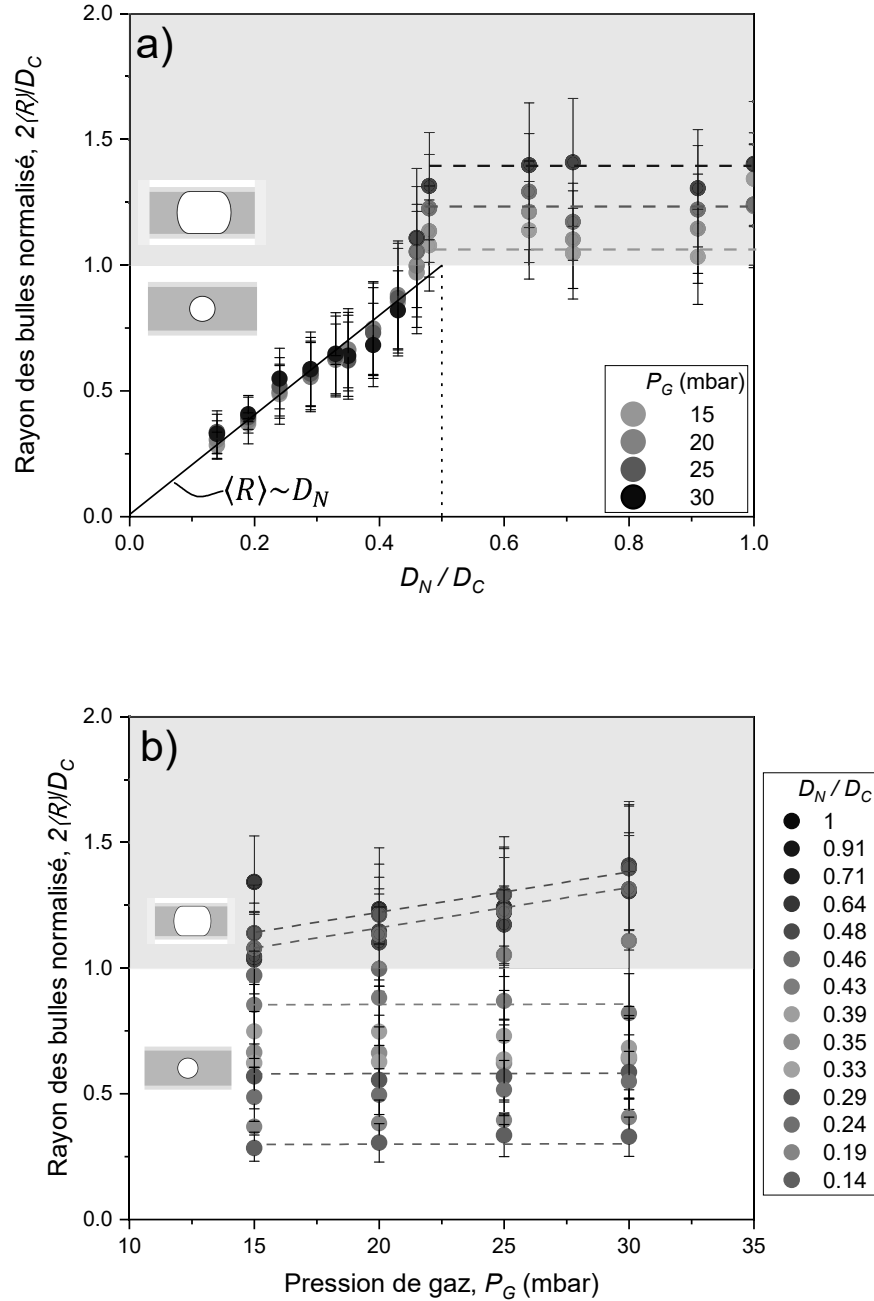


Figure 10.4 Taille des bulles en fonction des paramètres de bullage dans une solution de NaPSS à $Q_L = 1$ mL/mn. (a) Évolution du rayon des bulles normalisé $\frac{2\langle R \rangle}{D_C}$ avec $\frac{D_N}{D_C}$ pour différentes valeurs de P_G . (b) Évolution du rayon des bulles normalisés $\frac{2\langle R \rangle}{D_C}$ avec P_G pour différentes valeurs de $\frac{D_N}{D_C}$. Les lignes sont des guides pour les yeux.

Nous estimons la valeur du nombre capillaire à $Ca = 3 \times 10^{-4}$ donc la production de bulles dans nos expériences est toujours en régime quasi-statique c'est-à-dire que les bulles se détachent de l'aiguille lorsque la force visqueuse exercée par le flux de liquide autour de la bulle surpasse les forces capillaires qui attachent la bulle à l'aiguille.¹⁴⁴ Dans ce type de conditions de détachement, nous constatons généralement que¹⁴⁴

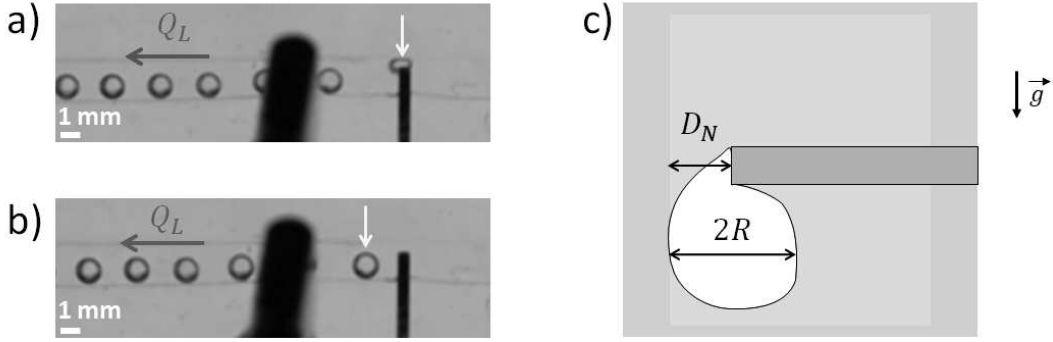


Figure 10.5 a) Bulle comprimée contre la paroi pendant le bullage. b) Bulle après génération. c) Illustration de la déformation de la bulle pendant la génération.

$$\langle R \rangle \propto \frac{\gamma L}{\eta U}, \quad (10.2)$$

avec γ la tension superficielle, η la viscosité du liquide, U une vitesse d'écoulement caractéristique et L la longueur caractéristique de l'écoulement. Dans notre cas, $L \propto \frac{D_N}{D_C}$ et $U = \text{constante}$ (car $Q_L = \text{constante}$), ce qui explique la tendance linéaire. Le pré-facteur de cette relation dépend de la géométrie de l'écoulement, qui est complexe dans notre dispositif, puisque l'aiguille n'occupe qu'une partie de la section transversale du canal.

Dans le régime délimité par la ligne noire pleine (Fig. 10.4.a), la bulle touche d'abord la paroi en face de l'extrémité de l'aiguille puis est entraînée légèrement sous l'aiguille avant de se détacher, comme illustré Fig. 10.5.

Dans ce régime nous pouvons écrire

$$\frac{\langle R \rangle}{D_C} \approx \frac{D_N}{D_C}, \quad (10.3)$$

que nous utiliserons dans la suite de cette discussion. Des travaux futurs devront élucider ces dépendances de manière plus quantitative.

Dans le second régime, les bulles sont comprimées par les parois du canal, ce qui crée des conditions d'écoulement qui correspondent au "régime de compression" (de l'anglais "squeezing regime").¹⁴⁴ Ici, la bulle bloque le canal et donc le mécanisme de rupture est dominé par les conditions de pression. Globalement, nous trouvons pour ces régimes que¹⁴⁴

$$\frac{\langle R \rangle}{D_C} \propto \frac{P_G}{Q_L}, \quad (10.4)$$

puisque la taille de la bulle est fixée par le temps qu'il faut pour remplir la constriction qui retient la bulle. Le pré-facteur dépend à nouveau de la géométrie du canal. Comme la bulle bloque déjà l'ensemble du canal, la position de l'aiguille devient moins pertinente dans ce régime. Comme $Q_L = \text{constante}$, nous retrouvons une dépendance linéaire de R avec P_G pour $\frac{D_N}{D_C} \geq 0,5$, ce qui est confirmé par la Fig.10.4.b, même si nous remarquons une anomalie pour $\frac{D_N}{D_C} = 1$ avec $P_G = 15$ mbar.

Distance inter-bulle D_B

Nous considérons à présent l'évolution de la distance inter-bulle D_B avec les paramètres de bullage, $\frac{D_N}{D_C}$ et P_G . La Fig. 10.6.a révèle que dans notre dispositif $\frac{D_N}{D_C}$ a un impact sur D_B dans le régime goutte-à-goutte, pour $\frac{D_N}{D_C} \leq 0,5$.

Dans ce régime D_B croît avec l'augmentation de $\frac{D_N}{D_C}$. Cette augmentation est significative pour $P_G = 15$ mbar et diminue systématiquement avec l'augmentation de P_G (nous

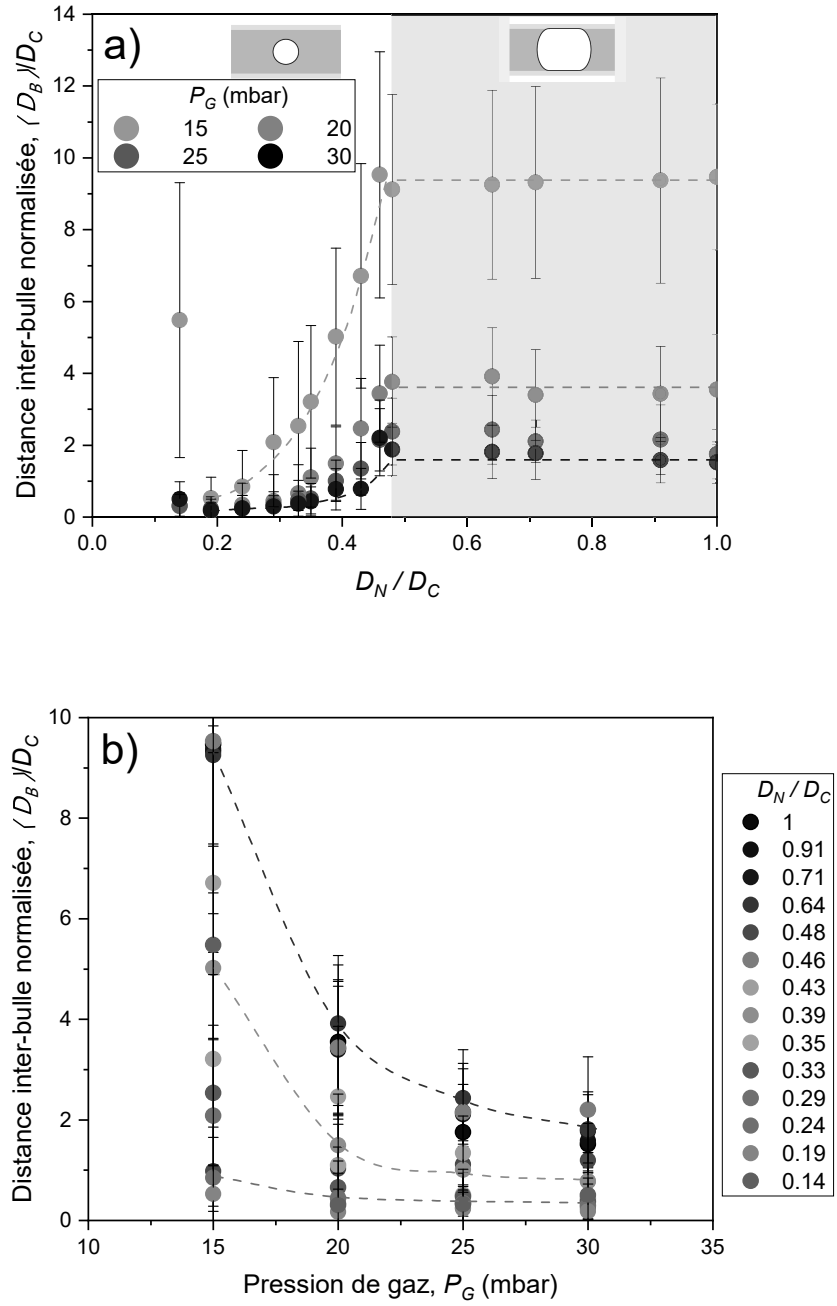


Figure 10.6 Distance entre les bulles en fonction des paramètres de bullage dans une solution de NaPSS à $Q_L = 1 \text{ mL/mn}$. (a) Évolution de D_B avec $\frac{D_N}{D_C}$ pour différentes valeurs de P_G . (b) Évolution de D_B avec P_G pour différentes valeurs de $\frac{D_N}{D_C}$. Les lignes sont des guides pour les yeux.

notons une anomalie encore inexpliquée à ce jour pour $\frac{D_N}{D_C} = 0,14$ avec $P_G = 15$ mbar). La variation de D_B est négligeable si $\frac{D_N}{D_C} \leq 0,45$ pour $P_G = 30$ mbar en regard de l'erreur expérimentale. Ceci montre que dans ce régime D_B dépend également de P_G . Dans le régime de compression, D_B semble dépendre uniquement de P_G : plus P_G est importante plus D_B est petite indépendamment de $\frac{D_N}{D_C}$ dans la limite de l'erreur expérimentale.

Considérons maintenant comment D_B varie en fonction de P_G pour différentes valeurs de $\frac{D_N}{D_C}$ (Fig. 10.6.b). On remarque une nette dépendance inverse de D_B avec P_G pour chaque valeur de $\frac{D_N}{D_C}$ mesurée. Pour expliquer cette observation, nous faisons l'approximation que $\langle R \rangle$ est indépendant de P_G , ce qui est une excellente approximation dans le premier régime goutte-à-goutte, approximation qui reste raisonnable dans le second régime de compression, comme le montre la Fig. 10.4.b.

Ensuite, il faut considérer que D_B est entièrement fixée par le temps qu'il faut pour créer une bulle de volume V . En utilisant un débit moyen de gaz Q_G et une vitesse moyenne d'écoulement de la phase liquide $\frac{Q_L}{D_C^2}$ nous pouvons alors écrire

$$D_B = \frac{V}{Q_G} \frac{Q_L}{D_C^2}. \quad (10.5)$$

Afin de relier Q_G à P_G , il faut rappeler que le système a une pression critique de gaz $P_{G,c}$ qui doit être surmontée pour injecter le gaz dans le canal à travers la petite aiguille de rayon R_N . Cette pression d'entrée correspond à la pression de Laplace maximale survenant lors de la formation de la bulle, donnée par l'Eq. 10.1. Nous supposons alors que la résistance à l'écoulement du gaz dans le circuit avant l'aiguille est constante et que donc $P_G - P_{G,c} \propto Q_G$. Nous obtenons alors l'expression

$$\frac{D_B}{D_C} \propto \frac{\langle R \rangle^3}{D_C^3} \frac{Q_L}{P_G - P_{G,c}}. \quad (10.6)$$

A partir de l'Eq. 10.3, nous pouvons alors simplifier en

$$\frac{D_B}{D_C} \left(\frac{D_N}{D_C} \right)^{-3} \propto (P_G - P_{G,c})^{-1}. \quad (10.7)$$

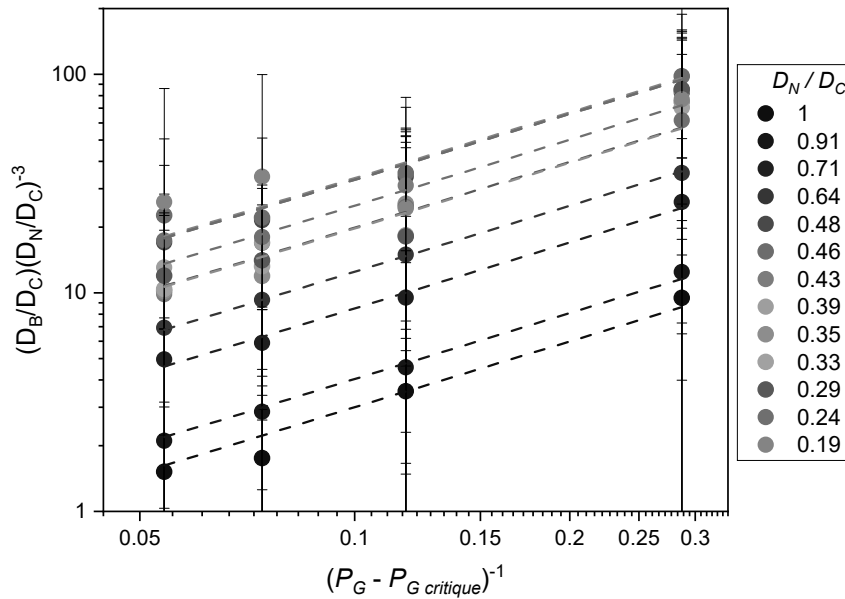


Figure 10.7 Évolution de $\frac{D_B}{D_C} \left(\frac{D_N}{D_C} \right)^{-3}$ avec $(P_G - P_{G,crit})^{-1}$ pour différentes valeurs de $\frac{D_N}{D_C}$ dans une solution de NaPSS avec $Q_L = 1$ mL/mn. Les lignes sont des ajustements linéaires avec des droites de pente 1.

La Fig. 10.7 montre que l'expression (10.7) décrit en effet très bien nos données dans le régime de compression, et raisonnablement bien dans le régime goutte-à-goutte dans la gamme $\frac{D_N}{D_C} \leq 0,25$. Notre hypothèse est qu'en dessous de ces valeurs les bulles sont de trop petite taille ce qui se répercute dans une certaine instabilité de l'écoulement à travers le canal microfluidique. Nous postulons que $\frac{D_N}{D_C} = 0,25$ est la limite minimale à ne pas franchir pour assurer un écoulement stable des bulles.

10.4 Conclusions

Nous avons réussi à mettre en place un dispositif qui permet de produire des bulles monodisperses avec des conditions de bullage hautement contrôlées et reproductibles. Nous distinguons deux régimes distincts dans lesquelles les variations des rayons des bulles R et de la distance inter-bulle D_B peuvent être prédites. Différentes relations décrivent comment les paramètres expérimentaux régissent l'écoulement des bulles et leurs dimensions.

Le premier régime correspond à un goutte-à-goutte, où les bulles sont plus petites que la section transversale du canal et sont détachées de l'aiguille par des forces visqueuses. Le débit de liquide Q_L étant constant, la taille des bulles ne dépend que de la position de l'aiguille $\frac{D_N}{D_C}$ dans le canal avec $\frac{\langle R \rangle}{D_C} = \frac{D_N}{D_C}$. La pression du gaz P_G n'influence que la distance D_B entre les bulles, l'échelle pertinente pour quantifier cette influence étant donnée par l'expression 10.7. Le second régime, dit de compression, correspond à celui où les bulles sont plus grandes que la section transversale du canal, conduisant à un écoulement contrôlé par les conditions de pression dans le canal. Ici, la taille des bulles dépend de façon négligeable de la position de l'aiguille, mais augmente linéairement avec la pression du gaz P_G .

Si les tendances générales ont été clairement identifiées par ces expériences, des travaux plus systématiques doivent être réalisés pour établir les différents pré-facteurs dans les équations ainsi que l'influence du débit de liquide Q_L ou du rayon de l'aiguille R_N . Cependant, pour les travaux présentés dans ce manuscrit, les informations obtenues sont largement suffisantes pour délimiter la gamme des paramètres optimaux dans la prochaine série d'expériences combinant le bullage et le dépôt de polyélectrolytes. Afin de satisfaire les conditions discutées en Section 10.2.2, nous avons choisi les paramètres de bullage pour la suite de cette étude tels que $\frac{\langle R \rangle}{D_C} \approx 0,75$ et $D_B \approx 5D_C$ à un taux de production de 15 bulles par minute.

Chapitre 11

Transfert de phase liquide en microfluidique

Après l'étude présentée Section 10.2 qui a permis de développer une meilleure maîtrise des paramètres expérimentaux pour obtenir le bullage souhaité, nous avons continué le développement de notre dispositif microfluidique pour permettre aux bulles de s'écouler alternativement d'une solution de NaPSS à une solution de PAH, en passant à chaque fois suffisamment de temps dans la solution pour être recouvertes par le polyélectrolyte respectif en essayant d'adapter l'écoulement des différentes phases liquides. Nous avons décidé d'éliminer les étapes de rinçage des bulles en solution saline, ce qui complexifierait considérablement la mise en place du dispositif. Nous pensons que dans le système microfluidique cela est faisable car seules les bulles se déplacent dans la nouvelle solution de polyélectrolyte, réduisant la nécessité de l'étape de rinçage.

11.1 Etat de l'art

Si, à ce jour, aucune étude n'a été publiée sur le dépôt LbL sur des bulles par des dispositifs microfluidiques, il existe cependant des systèmes où de tels dépôts ont été effectués sur des gouttes d'huile à travers différents dispositifs. Les géométries en T¹⁴⁵ ou en Y¹⁴⁶ sont privilégiées à celle à focalisation inversée du flux. Madisetti *et al.*¹⁴⁵ procèdent à un dépôt LbL sur des gouttes composées d'un coeur de poly(méthacrylate) enrobé de chlorure de poly(dimethyldiallyl ammonium) recouvertes par la suite de NaPSS par un dispositif de génération de gouttes en cascade qui permet d'adsorber le NaPSS après rinçage (Fig. 11.1).

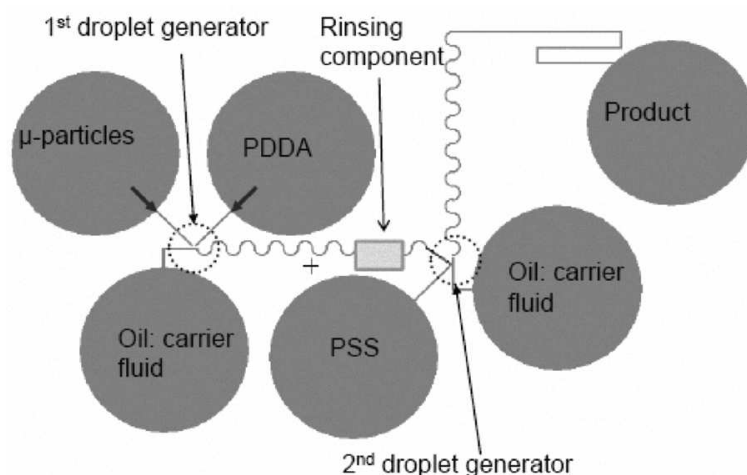


Figure 11.1 Croquis d'une puce à gouttes-LbL pour un revêtement nanométrique à deux couches ; plusieurs couches sont obtenues par génération de gouttes en cascade couplée au rinçage pour éliminer les excédents.
Source Madisetti *et al.*¹⁴⁵

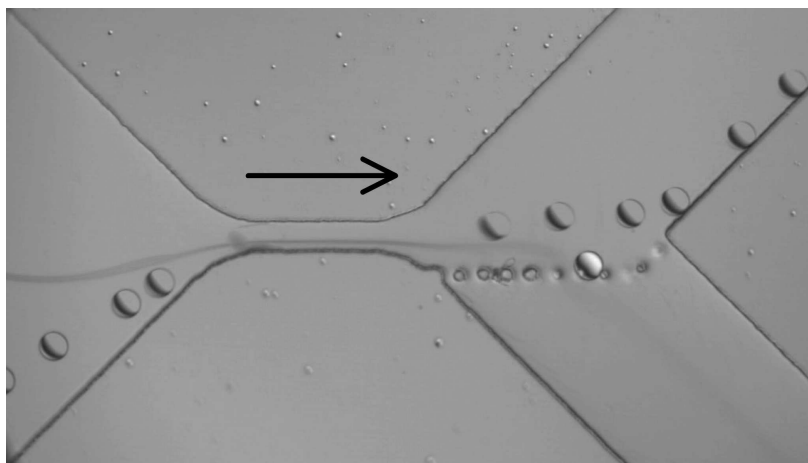


Figure 11.2 Dispositif de changement de phase constitué d'un dispositif de fractionnement à flux pincé utilisé deux fois, pour transférer la gouttelette de la première solution de polymère à la solution de rinçage, puis de la solution de rinçage à une deuxième solution de polymère. Source Tregouët et al.¹⁴⁸

Les travaux de Tregouët *et al.*^{147,148} combinent à cette méthode la mise en place dans la géométrie de leur puce microfluidique de plots qui permettent d'orienter la direction dans laquelle s'écoulent les gouttes ce qui leur permet de procéder à un dépôt d'une bicouche acide poly(méthacrylique/ poly(vinyl pyrrolidone) en transférant les gouttes entre deux phases liquides miscibles. Le contrôle de l'écoulement des phases liquide est basé sur la différence d'indice de réfraction permettant l'observation par microscopie à contraste interférentiel, ce qui leur permet d'empêcher le mélange de phase sur la trajectoire des gouttes (Fig. 11.2).

Cette méthode d'orientation des gouttes par ajout d'obstacles est la méthode la plus répandue. Elle peut être utilisée également dans des dispositifs pour orienter les gouttes à travers une succession de phase liquides dont l'écoulement est laminaire^{146,149,150} (Fig. 11.3), soit en permettant aux gouttes de s'orienter dans un canal microfluidique qui contient une seule phase liquide.^{151,152}

Il existe d'autres dispositifs plus complexes reposant, soit sur le magnétisme des gouttes,¹⁵³ soit sur la combinaison de séquences de trempage et de lavage à travers des fibres creuses perméables aux chaînes de polymères grâce à un écoulement tangentiel de solution de rinçage.¹⁵⁴ Ces dispositifs permettent d'orienter les gouttes à travers une succession de flux liquides laminaires mais dépendent de la composition des gouttes ou requiert du matériel spécifique.

Ces différents dispositifs ne sont pas applicables à notre étude. Nous générons des bulles de taille millimétrique quand ces différentes études présentent des dispositifs prévus pour des bulles de taille micrométrique. Notre dispositif doit permettre aux bulles de rester immergées dans chaque solution de polyélectrolytes plusieurs minutes, à un débit imposé $Q_L = 1$ mL/min en dessous duquel la circulation des bulles peut être rendue difficile à cause d'effets d'adhésion aux parois. L'adaptation des dispositifs présentés ici à notre étude résulterait en des dispositifs plans, grands de plusieurs dizaines de centimètres et nous ne possédons pas l'équipement nécessaire pour fabriquer des puces microfluidiques aussi grandes. Imaginer un dispositif composé de plusieurs puces juxtaposées aurait requis une quantité de matériel nécessaire à sa mise en place et son fonctionnement beaucoup trop importante, rendant d'une part ces expériences très onéreuses et d'autre part fastidieuses à réaliser par un seul expérimentateur.

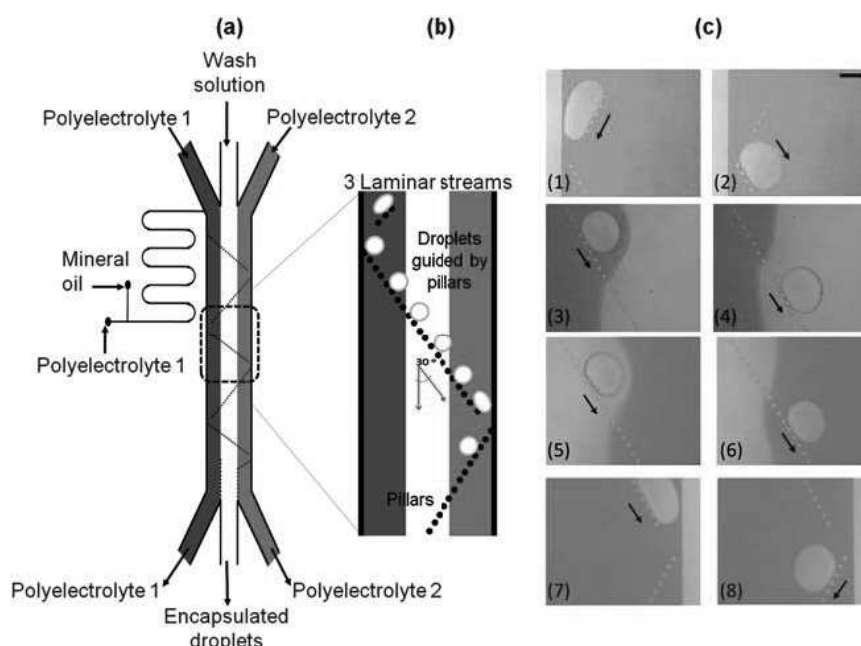


Figure 11.3 Vue d'ensemble du dispositif de génération en continu de microcapsules de polyélectrolytes par dépôt couche par couche (LbL) de polyélectrolytes : (a) vue schématique (pas à l'échelle) montrant les entrées et sorties requises pour le dépôt de six couches de polyélectrolytes et (b) vue agrandie d'une seule unité de piliers en zigzag. Les piliers ont un diamètre de $40\ \mu\text{m}$ et sont séparés par une distance de $40\ \mu\text{m}$, orientés à un angle de 30° avec la paroi du canal. Les cercles marquent les positions des gouttelettes auxquelles les photographies ont été prises. (c) Système en présence de colorants pour visualiser les 3 phases liquides et l'écoulement à travers elles. Barre d'échelle = $200\ \mu\text{m}$. Source Kantak et al.¹⁴⁹

11.2 Dépôt d'une bicouche [PSS/PAH]

11.2.1 Contexte et contraintes expérimentales

L'objectif est de mettre en place un système à double puce microfluidique qui permet de générer des bulles monodisperses et l'adsorption d'une bicouche [PSS/PAH] à leur interface. Une des difficultés provient de l'instabilité des bulles après le dépôt d'une monocouche de NaPSS. Cette monocouche n'est pas suffisante pour stabiliser les bulles contre la coalescence quand elles entrent en contact. De plus, à cause de la gravité, l'utilisation de connectiques commerciales est proscrite puisque les bulles vont avoir tendance à se loger dans les embrasures, ce qui provoque une obstruction des connectiques et une instabilité des écoulements sans intervention de l'expérimentateur. Ceci implique que nos expériences sont très difficilement réalisables avec du matériel disponible dans le commerce.

Nous avons donc mis en place un dispositif stratifié, composé de deux puces microfluidiques semblables (voir Fig. 11.4.a) à celles utilisées Section 10.2. Il utilise la gravité en permettant aux bulles de remonter comme présenté Fig. 11.4.b via un passage vertical (voir Section 6.1.1) de la puce inférieure à la puce supérieure.

Malheureusement, ce passage permet également la circulation de liquide, ce qui entraîne un mélange des deux phases liquides et l'agrégation indésirable des chaînes de polyélectrolytes en solution. Idéalement, les pressions des deux liquides doivent être identiques au niveau du passage afin d'éviter l'échange de liquide. Cependant, cela est impossible à réaliser car à débit constant, la pression est contrôlée par la forte résistance à l'écoulement du flux de bulles. Il introduit d'importantes fluctuations de pression qui déstabilisent les conditions globales de l'écoulement.

Nous avons donc choisi d'accepter que le mélange des liquides se produise mais le système est paramétré de manière à ce que le mélange ne se produise que dans les parties du système de canaux prévue pour l'éjection de liquide vers l'extérieur du dispositif comme illustré Fig. 11.4.c. En d'autres termes, les conditions de pression sont optimisées

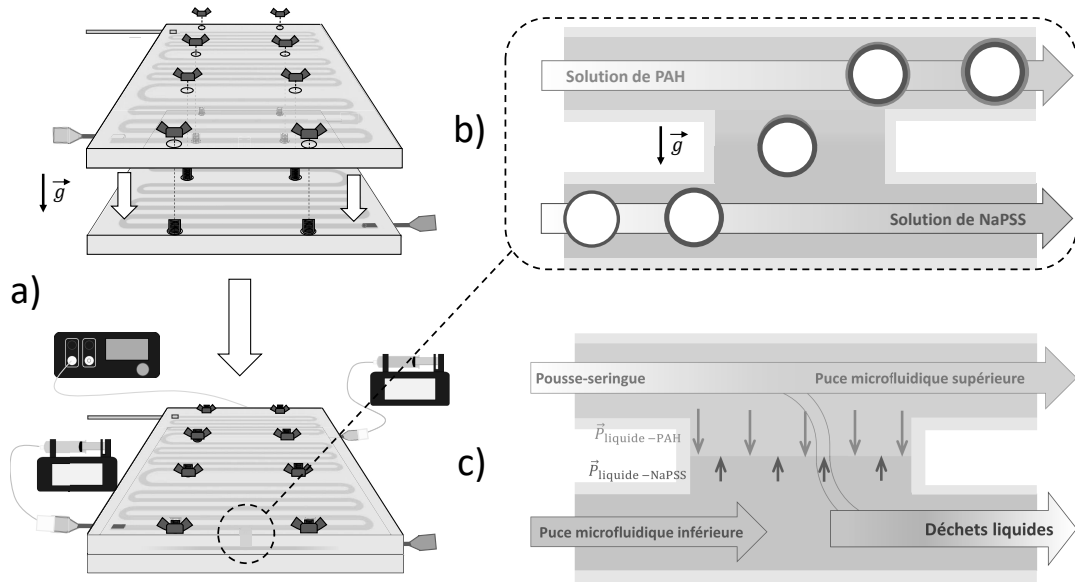


Figure 11.4 (a) Assemblage du système à 2 puces microfluidiques. (b) Illustration du passage interpuces. (c) Illustration d'un échange de liquide qui permet l'écoulement d'une fraction du liquide de la puce supérieure de s'écouler dans la puce inférieure.

de manière à ce que, au niveau du passage entre les puces, la pression de liquide de la puce supérieure soit légèrement supérieure à celle du liquide de la puce inférieure, ce qui crée un faible débit $\widetilde{Q}_L$ vers le bas (contre le mouvement des bulles). Ce liquide est ensuite mélangé au liquide du canal inférieur dans une partie du canal sans bulles dont le flux de liquide est acheminé directement vers la poubelle (voir "déchets liquides" sur la Fig. 11.4.c).

Afin de créer les conditions de pression souhaitées, nous ajustons la résistance à l'écoulement de la sortie de la puce inférieure en obligeant le liquide à s'écouler à travers des aiguilles étroites à section circulaire calibrée dont nous faisons varier la longueur. Le choix de la résistance à l'écoulement doit être judicieux, car non seulement $\widetilde{Q}_L$ doit être dirigé vers le bas mais suffisamment faible pour ne pas gêner la montée des bulles contre ce flux. Nous étudions préalablement l'écoulement entre les deux puces sans bulles avant de passer à l'étude de l'écoulement avec bulles.

11.2.2 Résultats et discussion

Définition des grandeurs physiques. Dans la suite de ce manuscrit, nous utilisons une notation composée de lettres et d'indices pour définir différentes grandeurs physiques relatives aux écoulements de liquide et gaz dans notre dispositif à deux puces microfluidiques. $Q_{X,Y}$ définit le débit, $R_{X,Y}$ la résistance à l'écoulement et $\Delta P_{X,Y}$ la différence de pression. Les indices sont tels que $X = 1$ pour la puce inférieure (où les bulles sont créées, dans une solution de NaPSS) et $X = 2$ pour la puce supérieure respectivement, $Y = in$ à l'entrée de la puce, $Y = out$ à la sortie de la puce et $Y = N$ (de l'anglais, Needle) quand nous discutons une grandeur relative à une aiguille ou à un capillaire en verre.

Comme dessiné Fig. 11.5, nous faisons une analogie avec un circuit électrique ouvert pour décrire les différentes grandeurs. Nous pouvons dessiner le circuit d'écoulement global, en associant la différence de pression, le débit et la résistance en utilisant la loi d'Ohm telle que :

$$\Delta P_{X,Y} = R_{X,Y} * Q_{X,Y}. \quad (11.1)$$

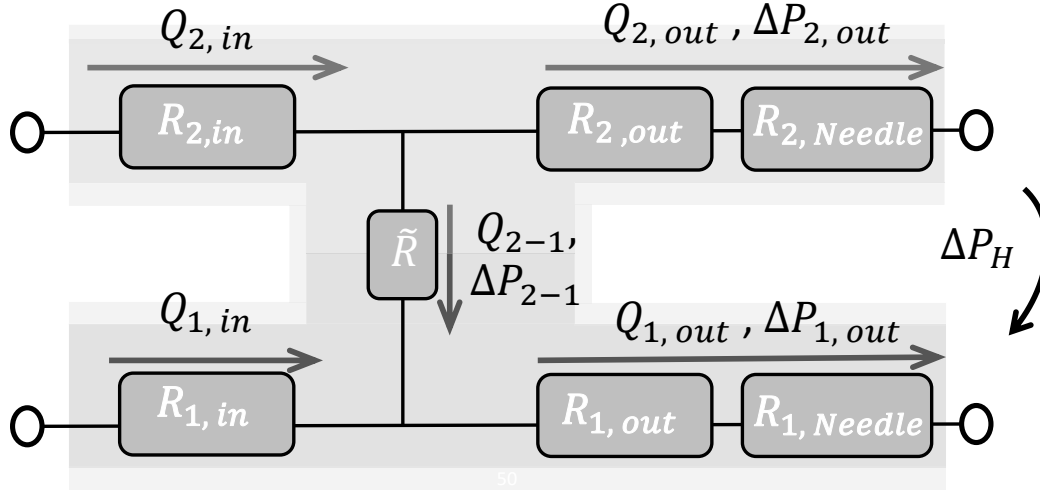


Figure 11.5 Illustration de l'analogie du circuit électrique utilisée et des grandeurs qu'elle exprime (débits, résistances à l'écoulement et différences de pression) pour définir les écoulements au niveau du passage entre les puces.

Principe. Le débit d'injection de liquide dans chaque puce $Q_{1,in} = Q_{2,in} = 1 \text{ mL/mn}$ est maintenu constant tout au long de l'expérience. Dans la puce supérieure (2), le liquide et les bulles sortent par un capillaire circulaire en verre de 1,5 mm de diamètre intérieur et de 10 mm de longueur avec une résistance à l'écoulement $R_{2,N}$ (Fig. 11.5). Le liquide de la puce inférieure (1) passe à travers une aiguille étroite dont le rayon intérieur R_N et la longueur L sont ajustés pour faire varier la résistance à l'écoulement $R_{2,N}$ (Fig. 11.5). Le tableau 11.1 dresse la liste de différentes aiguilles utilisées. Pour ne pas alourdir ce manuscrit, toutes les aiguilles utilisées ne sont pas listées car au cours de ces expériences il nous est possible de raccourcir les aiguilles au besoin à l'aide d'une tronçonneuse de précision (IsoMet™) équipée d'une lame Isocut CBN-HC, ce qui permet de faire varier à notre convenance la résistance à l'écoulement $R_{1,N}$ de l'aiguille disposée à la sortie de la puce inférieure (1).

Puisque l'écoulement des phases liquides en dehors du dispositif se fait à travers des aiguilles et un capillaire calibrés et circulaires, il est possible de déterminer la différence de pression (déterminée ici pour un débit de liquide $Q_L = 1 \text{ mL/min}$), en fonction de la longueur et de la section, pour chaque partie de notre dispositif à partir de la loi de Hagen-Poiseuille

$$\Delta P_{X,N} = \frac{8 \eta L Q_{1,out}}{\pi R_N^4} = R_{1,N} Q_{1,out}, \quad (11.2)$$

où η est la viscosité du liquide. Ainsi il est possible de déterminer $\Delta P_{1,out}$ en fonction de l'aiguille qui est insérée dans la puce. Ceci permet également de travailler en ne considérant que les débits et les différences de pression. Pour pouvoir déterminer la différence de pression à travers la puce, nous devons adapter la loi d'Hagen-Poiseuille puisque nos canaux sont rectangulaires. Nous faisons l'approximation que le canal microfluidique est un canal circulaire tel que $2R_{canal} = 1,5 \text{ mm}$ pour en déterminer la différence de pression.

Ici nous faisons l'approximation que $\Delta P_{1,out} + \Delta P_{1,N} \approx R_{1,N}$ car, après calcul, la différence de pression associée à la sortie de la puce inférieure est très faible : $\Delta P_{1,out} \approx 2,7 \text{ Pa}$.

Comme les canaux microfluidiques de chaque puce communiquent à travers la cavité verticale, la variation de la résistance à l'écoulement à la sortie du canal de la puce inférieure, aura un impact non seulement sur le débit de sortie associé $Q_{1,out}$ à la puce

Table 11.1 Liste non exhaustive des dimensions d'aiguille utilisées et de leur ΔP_N respectifs (à $Q_L = 1$ mL/min) estimées par la loi de Hagen-Poiseuille

Type de section	R (mm)	L (mm)	ΔP (Pa)
Canal microfluidique	$\approx 0,75$	1075	≈ 144 ¹
Capillaire	0,75	125	16,8
Aiguille	0,305	11,82	16,1
Aiguille	0,305	11,75	57,6
Aiguille	0,255	11,25	112,2
Aiguille	0,255	15,17	152,3
Aiguille	0,255	23,96	240,5
Aiguille	0,205	12,60	302,8
Aiguille	0,205	14,76	354,7
Aiguille	0,205	19,51	468,8
Aiguille	0,305	24,20	581,6

¹ Estimé à partir de l'hypothèse qu'il s'agit d'un canal circulaire de rayon 0,75 mm.

inférieure, mais aussi sur le débit de sortie $Q_{2,out}$ de la puce supérieure. Globalement, nous savons que $Q_{1,in} + Q_{2,in} = Q_{1,out} + Q_{2,out}$, puisque le débit global est conservé. Nous pouvons dessiner le circuit d'écoulement global comme le montre la Fig. 11.5, en associant une résistance à l'écoulement à chaque partie du canal et à chaque aiguille de sortie. En utilisant la loi de Kirchoff pour exprimer la chute de pression à travers les deux puces, nous pouvons écrire pour le circuit à droite du passage (Fig. 11.5)

$$\Delta P_{1,out} - \Delta P_H - \Delta P_{2,out} + \Delta P_{2-1} = 0, \quad (11.3)$$

où ΔP_{2-1} est la chute de pression à travers le passage et $\Delta P_H \approx 0,5$ mbar est la chute de pression hydrostatique entre les deux puces. Comme le passage est très court et très large, nous pouvons négliger sa résistance à l'écoulement et donc la perte de charge associée ΔP_{2-1} . En utilisant l'équation 11.1, nous obtenons donc à partir de l'équation 11.3

$$\frac{Q_{1,out} - Q_{1,in}}{Q_{1,in}} = \frac{R_{2,out} + R_{2,N}}{R_{2,out} + R_{2,N} + R_{1,N}} \left(1 + \frac{Q_{2,in}}{Q_{1,in}} + \frac{\Delta P_H}{Q_{1,in}(R_{2,out} + R_{2,N})} \right) - 1 \quad (11.4)$$

Travailler avec les résistances à l'écoulement n'étant pas très intuitif, nous les remplaçons par les différences de pression qu'elles créent au niveau des passages de liquide. Sachant que $Q_{1,in} = Q_{2,in} = Q_{in}$ puisque le même débit est injecté dans chaque puce et que nous pouvons estimer à partir des données du Tableau 11.1 que $\Delta P_H / (Q_{1,in}(R_{2,out} + R_{2,N})) \approx 0.3$. Nous obtenons finalement l'expression

$$\frac{Q_{1,out} - Q_{1,in}}{Q_{1,in}} = \frac{Q_{2-1}}{Q_{in}} \approx 2,3 \frac{\Delta P_{2,out}(Q_{in})}{\Delta P_{2,out}(Q_{in}) + \Delta P_{1,N}(Q_{in})} - 1 \quad (11.5)$$

Résultats. Nous avons pesé la quantité de liquide s'écoulant de chaque puce en un intervalle de temps donné, à débit d'injection constant. Ces mesures ont été répétées en utilisant différentes aiguilles pour faire varier la différence de pression imposée par l'aiguille dans la puce inférieure (1). Ceci permet de quantifier l'évolution des débits de sorties $Q_{1,out}$ et $Q_{2,out}$ de chaque puce avec $\Delta P_{1,out}$. En reprenant l'Eq. 11.5 nous pouvons représenter (Fig. 11.6) l'évolution du débit de liquide normalisé par le débit d'injection circulant dans le passage entre les puces $(Q_{2-1})/Q_{in}$ en fonction de la différence de pression imposée par l'aiguille insérée à la sortie du canal de la puce inférieure $\Delta P_{1,N}$.

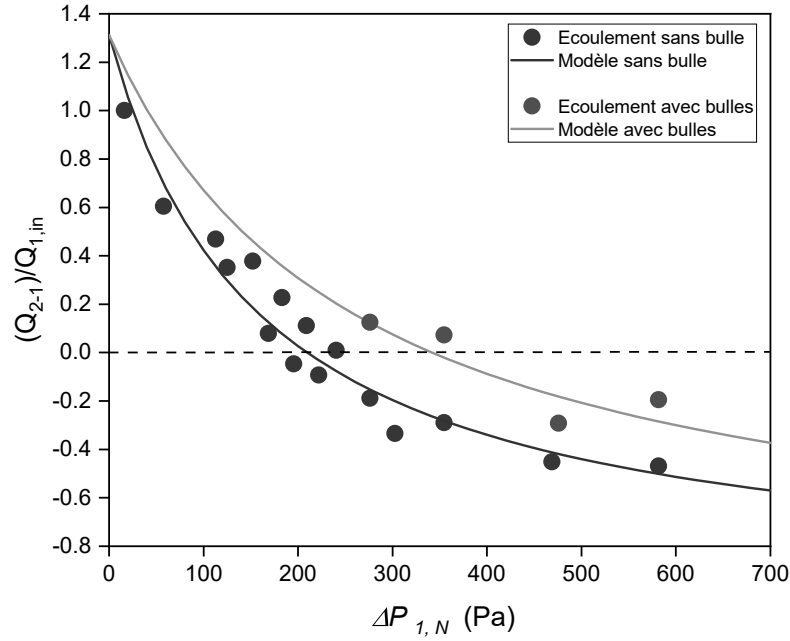


Figure 11.6 Débit normalisé dans le passage reliant les deux puces, avec et sans bulles, en fonction de la perte de charge estimée dans l'aiguille de sortie de la puce inférieure pour $Q_{in} = 1$ mL/min. Les lignes représentent les prévisions par l'équation 11.5 sans (bleu) et avec (vert) bulles.

De manière attendue, avec l'augmentation de $\Delta P_{1,N}$, Q_{2-1}/Q_{in} diminue, l'écoulement du liquide par la sortie de la puce inférieure est freiné par l'augmentation de la résistance à l'écoulement de l'aiguille de la sortie de la puce (1). Le signe de Q_{2-1}/Q_{in} change ce qui implique que si $\Delta P_{1,out}$ est trop importante, du liquide remonte dans la puce supérieure (2), ce que nous cherchons à éviter pour empêcher plus tard le mélange des phases liquides sur la trajectoire des bulles. Nous pouvons ainsi définir une valeur maximale de $\Delta P_{1,out}$ à ne pas dépasser. L'équation 11.5 est représentée par la ligne bleue continue de la Fig. 11.6 en fonction de la différence de pression $\Delta P_{1,in}(Q_{in})$. Nous pouvons voir que l'équation 11.5 montre une bonne concordance malgré la dispersion des données expérimentales.

Quand $Q_{2-1}/Q_{in} = 0$, $Q_{1,out} = Q_{2,out} = 1$. Les résultats montrent que $Q_{2-1}/Q_{in} = 0$ pour $\Delta P_{1,N} = 240,5$ Pa. Par le Tableau 11.1 nous estimons que $\Delta P_{2,out} \approx 140.5$ Pa, en reprenant alors l'équation 11.5 pour $Q_{2-1}/Q_{in} = 0$, nous déterminons que l'erreur commise est de l'ordre de 7 %. Cette erreur reste relativement faible en regard de la méthode utilisée pour déterminer $Q_{1,out}$ et $Q_{2,out}$.

Ecoulement avec bulles. Il est important de quantifier de quelle manière l'introduction des bulles dans le dispositif va influencer l'écoulement. Elles affectent de manière non négligeable la résistance hydrodynamique des écoulements de liquide dans le dispositif. Puisque les bulles passent par le canal microfluidique de la première puce et continuent à travers la deuxième puce après le passage, nous faisons l'hypothèse qu'elles influencent de manière mesurable la différence de pression $\Delta P_{2,out}$ à travers le canal de la puce supérieure et le capillaire en verre de sortie. Nous représentons Fig. 11.6 les données (points verts) mesurées en présence de bulles avec des paramètres que nous considérons idéaux : $\langle R \rangle = 0,70$ mm $\pm$ 0,05 mm et $D_B = 15 \pm 5$ mm. L'exemple de l'écoulement est montré en Fig.11.7.

Pour que l'équation 11.5 décrive les données (avec $\Delta P_{2,out}$ comme paramètre ajustable), nous devons faire l'estimation que $\Delta P_{2,out}(Q_{in}) = 2,3$ mbar. Cela résulte en la ligne verte montrée en Fig. 11.6. A nouveau nos estimations semblent décrire raisonnablement

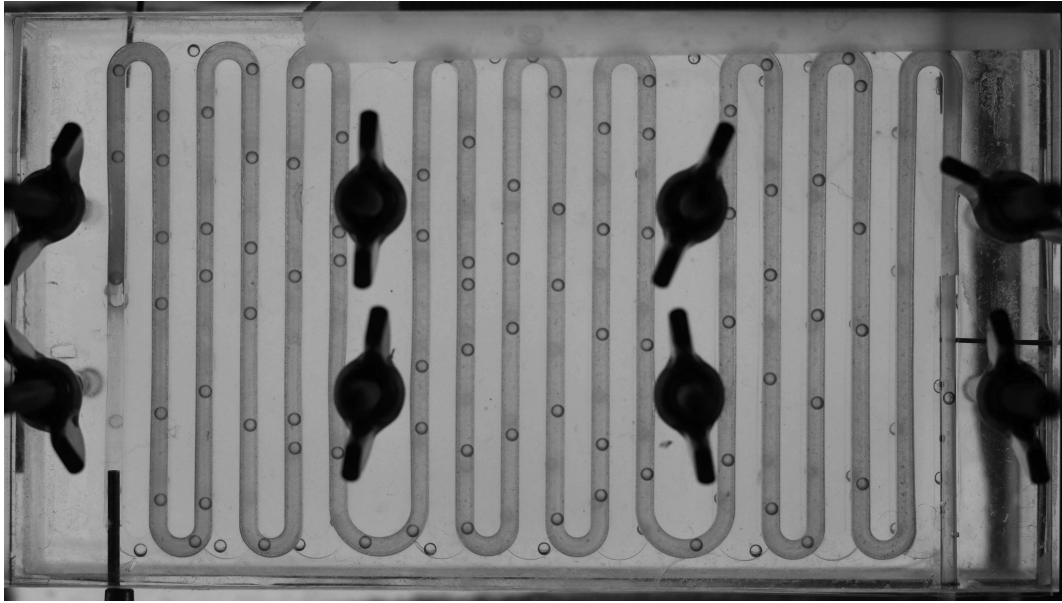


Figure 11.7 *Ecoulement de bulles dans la puce inférieure. Bullage réalisé avec $Q_{in} = 1 \text{ mL/mn}$, $P_G = 1740 \text{ Pa}$ (17.4 mbar) et $\Delta P_{1,N} = 355 \text{ Pa}$.*

les données expérimentales. Nous estimons ici que $\Delta P_{2,out} \approx 261 \text{ Pa}$ en présence de bulles, ce qui montre l'influence importante qu'elles ont sur la résistance à l'écoulement.

Discussion. Cette étude des écoulements à travers deux puces nous révèle d'abord qu'il est tout à fait possible de les réguler dans tout le dispositif en ne modifiant que la résistance hydrodynamique de la sortie d'une seule puce. Il semble que le modèle mis en place permette de prédire de manière relativement fiable l'évolution de l'écoulement avec la résistance de sortie et $Q_{in} = \text{const.}$ tout en prenant en compte l'impact des bulles sur l'écoulement. En effet nous observons qu'à des paramètres de bullage fixes, Q_{2-1}/Q_{in} augmente en présence de bulles. Notre modèle permet de prévoir approximativement cette augmentation pour les conditions de bullage présentées dans cette section. Des mesures plus détaillées devront être réalisées pour estimer correctement l'évolution de $\Delta P_{2,out}(Q_{in})$. Il s'agit ici de la mise en place d'un modèle qui reste assez approximatif (par exemple, l'utilisation de la loi d'Hagen-Poiseuille pour le canal, alors que sa section est rectangulaire et non circulaire). Des travaux supplémentaires seront nécessaires pour la mise en place d'un modèle plus adéquat. Néanmoins, notre modèle simple nous est utile comme guide dans notre expérimentation.

Nos estimations montrent que la présence des bulles a un impact important sur les différences de pression à travers le dispositif, ce qui rend complexe sa mise en place. Malgré cela nous observons Fig. 11.7 que le bullage reste relativement stable dans les deux puces. Dans ces conditions, $Q_{2-1}/Q_{in} = 0,07$ ce qui signifie que le volume de liquide s'écoulant de la puce inférieure (1) est 7 % plus important que le volume de liquide s'écoulant de la puce supérieure (2). Dans ces conditions comme le débit de liquide est inférieur dans la puce supérieure (2), D_B diminue lors du franchissement du passage entre les deux puces. Une comparaison quantitative n'est pas possible car il est impossible de photographier correctement les bulles dans la puce inférieure et de procéder au traitement d'image comme précédemment. Cette diminution de D_B s'accroît quand $Q_{2-1}/Q_{in} = 0,125$, comme présenté Fig. 11.8. Les bulles dans la puce inférieure ont été surlignées en jaune pour montrer que $D_{B,1} > D_{B,2}$.

Même si cette diminution de D_B reste faible avec ces paramètres considérés comme satisfaisants, aux plus grandes valeurs de Q_{2-1}/Q_{in} , D_B diminue de manière trop importante et des phénomènes de coalescence entre les bulles peuvent apparaître. Si nous réduisons $\Delta P_{1,out}$ de manière à ce que $Q_{2-1}/Q_{in} > 0,5$, l'écoulement de liquide à travers le

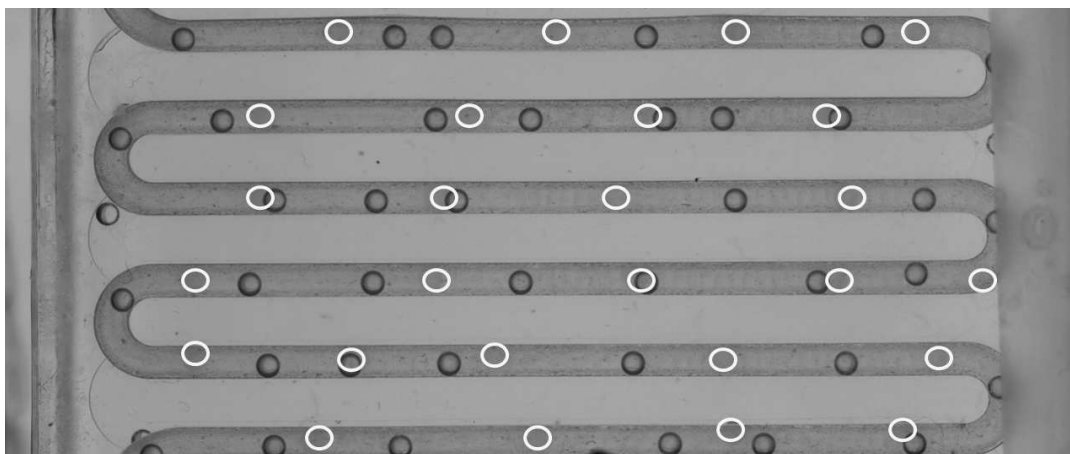


Figure 11.8 Écoulement de bulles dans la puce inférieure (cercles jaunes) et supérieure. Bullage réalisé avec $Q_{in} = 1 \text{ mL/mn}$, $P_G = 1740 \text{ Pa}$ (17,4 mbar) et $\Delta P_{1,N} = 276 \text{ Pa}$.

Table 11.2 Différences de pression associées aux aiguilles des sorties des puces (2) et (3) et débits de liquide dans les passages correspondants.

$N_{(3)}$	$\Delta P_{3,N} \text{ (Pa)}$	222	Q_{4-3}/Q_{in}	0,23
$N_{(2)}$	$\Delta P_{2,N} \text{ (Pa)}$	303	Q_{3-2}/Q_{in}	0,05

passage devient trop important et les bulles ne peuvent plus remonter le passage. L'autre limite est $Q_{2-1}/Q_{in} < 0$ signifie que du liquide remonte de la puce inférieure (1) à la puce supérieure (2), ce qui ne satisfait pas nos conditions initiales car le mélange de liquide peut entraîner la formation d'aggrégats de polyélectrolytes en solution. Nous savons donc à présent que la fenêtre de fonctionnement de notre dispositif est $0 < Q_{2-1}/Q_{in} < 0,5$. Nous allons voir dans la prochaine section comment ceci a pu être adapté à un système composé de quatre puces microfluidiques.

11.3 Échange de phases liquides : système à quatre puces microfluidiques

Maintenant que nous avons une meilleure connaissance de la régulation de l'écoulement des flux liquides et bulleux dans un dispositif à deux puces microfluidiques, l'objectif est d'adapter notre méthode à la régulation des écoulements dans un système à quatre puces microfluidiques d'abord en l'absence de bulles puis avec des bulles.

11.3.1 Sans bulle

L'étude des écoulements a été adaptée pour notre dispositif à quatre puces microfluidiques présenté Fig 11.9. Un débit constant d'injection de liquide $Q_{in} = 1 \text{ mL/min}$ est maintenu à l'entrée de chaque puce.

La puce dans laquelle le capillaire en verre est inséré correspond maintenant à la puce (4), toujours pour permettre un bon écoulement des bulles en dehors du dispositif, donc $\Delta P_{4,N} = 16,8 \text{ Pa} = \text{const.}$ (Tab. 11.1). Nous choisissons donc une méthode descendante pour étudier les écoulements dans les puces des niveaux inférieurs. Le dispositif est d'abord rempli de liquide puis les puces (1) et (2) sont bouchées. Ceci permet d'étudier d'abord Q_{4-3}/Q_{in} en fonction de $\Delta P_{3,N}$ entre les puces (3) et (4) avec le modèle que nous avons mis en place pour deux puces à la manière de ce qui est présenté Section 11.2.2. Une fois que des paramètres satisfaisants sont mis en place, la puce (2) est ouverte pour continuer l'étude avec trois puces par la mesure de Q_{4-3}/Q_{in} et Q_{3-2}/Q_{in} en fonction de $\Delta P_{3,N}$ et $\Delta P_{2,N}$ toujours selon la méthode présentée Section 11.2.2.

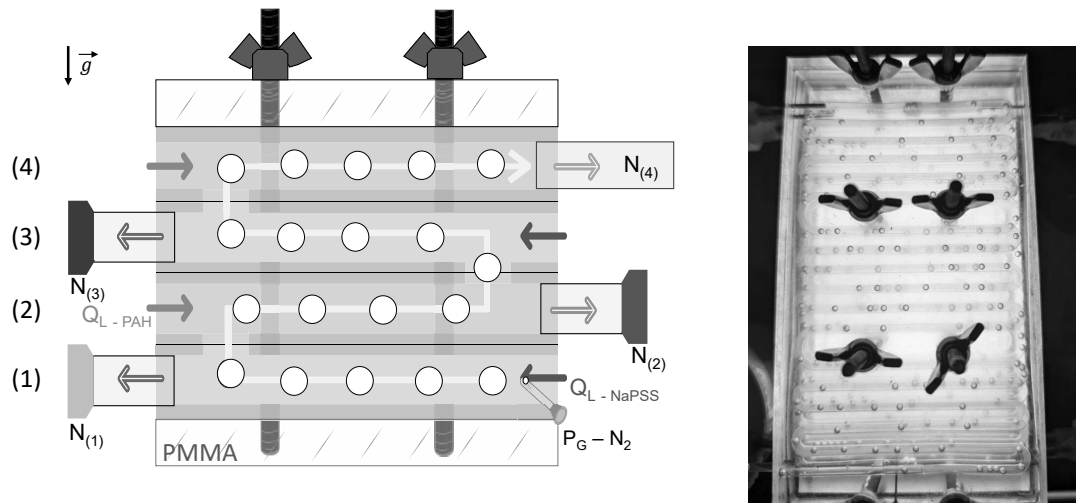


Figure 11.9 (à gauche) Illustration des écoulements à travers le dispositif. (à droite) Photographie du dispositif vu du haut.

Table 11.3 Différences de pression associées aux aiguilles des sorties des puces (1), (2) et (3) et débits de liquide dans les passages correspondants.

$N_{(3)}$	$\Delta P_{3,N}$ (Pa)	222	Q_{4-3}/Q_{in}	0,10
$N_{(2)}$	$\Delta P_{2,N}$ (Pa)	303	Q_{3-2}/Q_{in}	0,02
$N_{(1)}$	$\Delta P_{1,N}$ (Pa)	586	Q_{2-1}/Q_{in}	-0,01

En procédant ainsi nous avons pu identifier un couple d'aiguilles permettant de mettre en place rapidement des écoulements de liquide satisfaisants à $Q_{in} = 1$ mL/mn dans les puces (2), (3) et (4) puisqu'ils garantissent que Q_{4-3}/Q_{in} , $Q_{3-2}/Q_{in} \in [0; 0,5]$ qui est l'intervalle dans lequel les écoulements entre les puces sont optimaux pour le bon fonctionnement du dispositif (Section 11.2.2). Ces paramètres sont présentés Tab. 11.2.

La difficulté dans ce dispositif est que la modification de l'écoulement à l'aide d'une aiguille différente va influencer l'écoulement dans l'ensemble du système. Affiner ces paramètres devient alors complexe car il requiert de faire beaucoup de mesures et de pré-découper aux bonnes dimensions des aiguilles avec une précision meilleure que 0,5 mm, difficile à atteindre.

Malgré cela, des paramètres acceptables ont été trouvés pour un système à quatre puces (voir Tab. 11.3) en gardant les deux aiguilles utilisées précédemment (Tab. 11.2).

Ces paramètres sont considérés satisfaisants car moins de 1 % de liquide remonte de (1) à (2) ce qui reste très faible, nous faisons l'hypothèse que ce volume de liquide qui remonte est trop faible pour impacter significativement le dépôt des chaînes de polyélectrolytes. Il faut noter que la différence de pression imposée par cette troisième aiguille au niveau de la puce (1) est clairement plus importante que celles des aiguilles en (2) et (3), ce qui suggère qu'une pression de liquide très importante est exercée sur le bas de notre dispositif. Les diminutions des valeurs de Q_{4-3}/Q_{in} et Q_{3-2}/Q_{in} sont la preuve que l'ajout d'une sortie de liquide impacte fortement les écoulements dans le dispositif. Ce qui explique l'importance d'utiliser une méthode descendante sans laquelle la séparation des différents écoulements serait difficilement contrôlable.

11.3.2 Avec bulles

Le contrôle des écoulements en présence de bulles générées avec les mêmes paramètres de bullage que ceux utilisés Fig. 11.7 est rendu encore plus complexe dans un

Table 11.4 Différences de pression associées aux aiguilles des sorties des puces (1), (2) et (3) et débits de liquide dans les passages correspondants en présence de bulles.

$N_{(3)}$	$\Delta P_{3,N}$ (Pa)	222	Q_{4-3}/Q_{in}	0,12
$N_{(2)}$	$\Delta P_{2,N}$ (Pa)	303	Q_{3-2}/Q_{in}	0,15
$N_{(1)}$	$\Delta P_{1,N}$ (Pa)	727	Q_{2-1}/Q_{in}	-0,13

dispositif à quatre puces. Le Tab. 11.4 liste les paramètres permettant d'obtenir les débits de liquide $Q_{x-(x-1)}$ entre chaque puces les plus optimaux que nous ayons pu obtenir dans cette étude avec quatre puces en présence de bulles. Nous nous basons sur la méthode présentée Section 11.2.2 en utilisant les paramètres définis Section 11.3.1.

Pour les obtenir il a fallu augmenter $\Delta P_{1,N}$ puisque la pression augmente encore avec la présence de bulles comme Section 11.2 mais que cette augmentation est beaucoup plus importante dans le dispositif complet. Cette augmentation a permis de conserver un écoulement des bulles de la puce (1) à la puce (4) sans trop d'instabilité (Fig. 11.9) bien que 13 % de liquide provenant de la puce (1) s'écoule dans la puce (2), après quoi les conditions voulues initialement sont respectées. Cependant, les bulles récoltées par cette technique sont trop instables et il n'a pas été possible de récupérer de manière systématique des échantillons de bulles pouvant former une mousse 2D et procéder à une étude quantitative sur l'évolution temporelle de bulles stabilisées par un dépôt LbL de chaînes de polyélectrolytes à leur interface. Les valeurs de modules élastiques mesurées après le dépôt de $[PSS/PAH]_2$ à l'interface semblaient suffisamment grandes (Chapitres 8 et 9) pour stabiliser les interfaces mais cette étude microfluidique prouve que ce n'est pas le cas. Cela peut avoir plusieurs raisons que nous discutons en Section 11.3.4.

11.3.3 Limites du dispositif

La difficulté de mise en place d'un tel dispositif est très grande puisque la modification d'une seule valeur de ΔP_N influe sur tous les écoulements. Des travaux supplémentaires sont requis pour parfaire notre analyse et parfaire les modèles pour prendre en compte les compressibilités de l'eau et du gaz. Il serait judicieux pour ces travaux d'utiliser des puces microfluidiques rigides. Notre dispositif et le système de serrage des puces sont certes efficaces mais nous n'avons aucun contrôle sur la compression des puces qui peut avoir lieu quand nous voulons assurer l'étanchéité du dispositif. Nous suspectons qu'un serrage suffisamment important pour assurer que le système soit étanche comprime les canaux microfluidiques des puces, raison pour laquelle il a fallu augmenter de manière très importante $\Delta P_{1,N}$. L'utilisation de puces en PMMA pourrait peut-être résoudre ce problème, même si toute l'étude présentée dans ce chapitre devra être répétée.

11.3.4 Conclusions

Nous avons réussi à mettre en place une nouvelle méthode microfluidique qui utilise la gravité pour déposer des couches alternées de PSS/PAH à la surface des bulles générées dans la puce (1) du dispositif. Nous avons quantifié les écoulements à travers notre dispositif et nous avons montré que les phases liquides se mélangent dans les zones des puces microfluidiques sans bulle sauf au niveau de la deuxième puce. Nous avons pu optimiser les écoulements pour avoir un train de bulles stables pendant environ 30 min qui traverse les 4 puces et qui aura adsorbé 4 couches de polyélectrolytes $[PSS/PAH]_2$ à leur surface. Malgré cette méthode, maintenir un contrôle parfait du dispositif pour obtenir des écoulements qui satisfassent toutes les conditions s'est avéré impossible pour le moment. Opter pour un dispositif à puces microfluidiques rigides semble être une première piste à explorer pour effectuer plus finement une telle étude avec un meilleur contrôle des

écoulements.

Nous avons également vu que malgré le dépôt de 4 couches, les bulles n'étaient pas stables contre la coalescence. Cela peut avoir deux raisons. Premièrement nous avons vu Chapitres 8 et 9 que les 4 couches restent liquides et qu'il fallait au moins 5-6 couches pour obtenir une interface "solide". Est-ce que cela se traduit par une instabilité des bulles avant solidification des films $[PSS/PAH]_n$? Deuxièmement, il est également probable que le dépôt des couches en microfluidique est différent de celui sur interface unique (Chapitres 8 et 9). Par exemple le temps de dépôt de la première couche est encore plus court en microfluidique (≈ 3 min). Nous avons également vu l'importance de déformer l'interface sur l'évolution des propriétés viscoélastiques interfaciales avec le nombre de couches (Section 8.4). Cette déformation est absente en microfluidique. Il est donc fort probable que les multicouches construites en microfluidique sont différentes de celles construites sur bulle/interface unique. Cette différence restera à établir dans des travaux futurs.

Malgré l'impossibilité à ce stade de créer des échantillons de mousse 2D stables, nous avons pu récupérer au cours de nos différentes mesures trois échantillons qui ont pu faire l'objet d'une brève étude qualitative décrite dans la prochaine section.

11.4 Description des premiers échantillons

Les échantillons présentés dans cette section ont été récupérés à différentes étapes de notre travail de régulation des écoulements dans le dispositif. Les phases liquides ont pu se mélanger et nous supposons que des agrégats de chaînes de NaPSS et de PAH ont pu se former en solution avant de s'adsorber à l'interface. De plus, lors de ces essais les écoulements n'étant pas stables, des phénomènes de coalescence ont eu lieu ce qui résulte en des échantillons de bulles polydisperses.

[PSS/PAH]

Un échantillon de bulles a pu être conservé après l'adsorption de deux couches de polyélectrolytes ([PSS/PAH]). Malgré l'inadéquation du récipient pour une analyse photo, une première étude préliminaire a été réalisée comme présenté Fig. 11.10. Les bulles sont conservées dans la solution s'écoulant du dispositif et contenant très probablement des agrégats en raison du manque de contrôle des écoulements lors de cette expériences. Nous avons fait le choix de conserver les bulles de cette manière car à ce stade elles ne restent pas stables dans la solution saline.

Par rapport à une mousse stabilisée par des tensioactifs nous voyons déjà une grande stabilité des bulles sur des temps très longs (2 ans). Pendant les 75 premiers jours de cette analyse préliminaire, des photos ont été prises de manière plus systématique pour permettre une première étude de l'évolution du diamètre des bulles présentée Fig. 11.11.

Nous pouvons observer que la taille des bulles diminue significativement pendant les 15 premiers jours, de l'ordre de 20 %. Ensuite la taille des bulles reste stable dans les limites de l'erreur expérimentale. Cette dernière est très importante à cause de la polydispersité de l'échantillon. Il faut aussi noter qu'après deux ans l'échantillon est toujours existant (voir Fig. 11.10) et que les bulles ont maintenant un aspect opaque et rugueux. L'évolution de la taille des bulles est contrôlée par l'échange de gaz ("mûrissement"). L'élasticité de la peau contre-balance la tension de surface, entravant la force motrice du mûrissement, mais crée également des bulles à la forme non-sphérique qui peuvent être stables pendant des années. Cependant des analyses supplémentaires seront requises pour confirmer cette hypothèse.

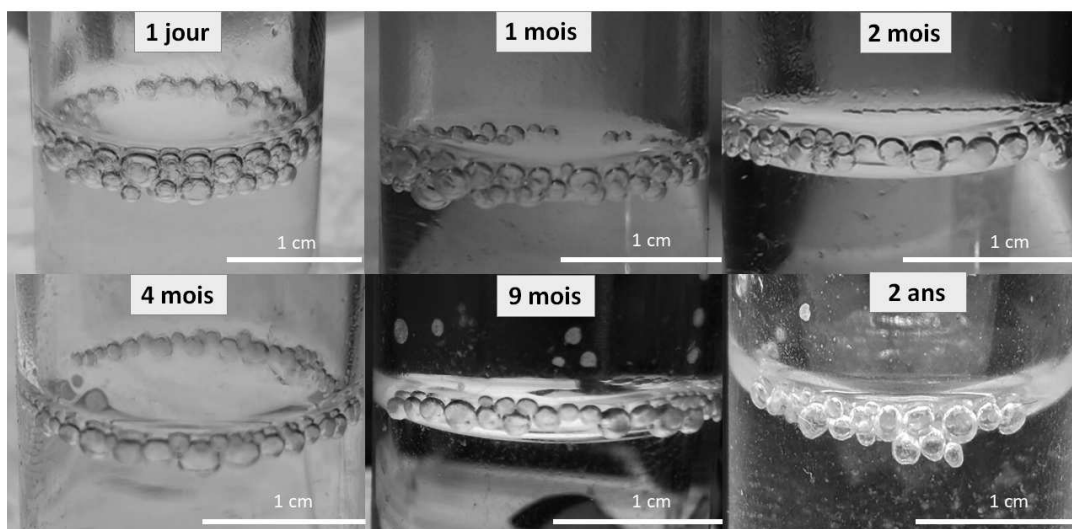


Figure 11.10 Photographies d'un échantillon de bulles générées dans un dispositif à deux puces microfluidiques et son évolution au cours du temps.

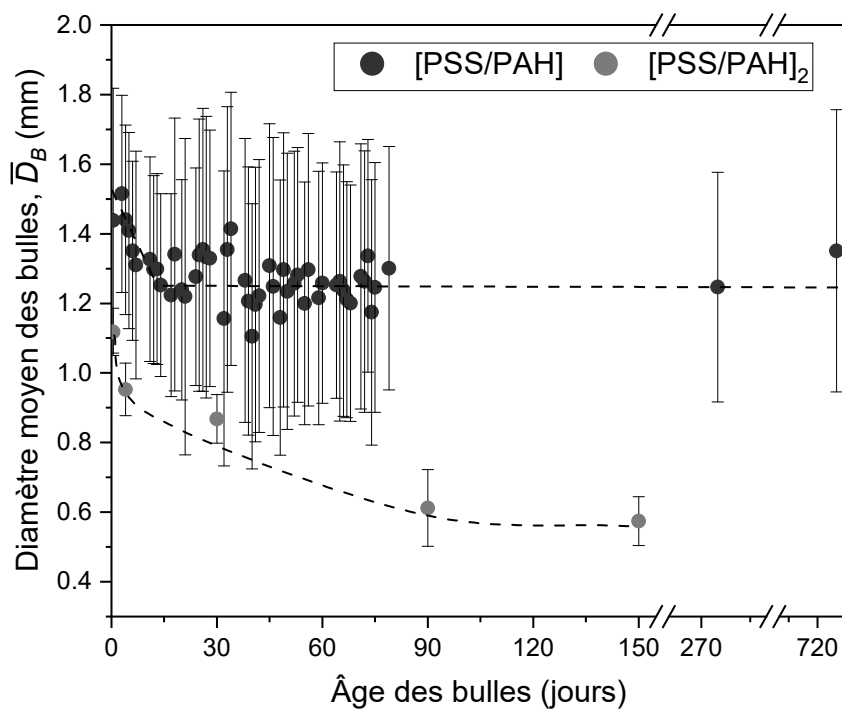


Figure 11.11 Evolution du diamètre moyen des bulles avec le temps pour un échantillon créé avec un dispositif à deux puces microfluidiques ([PSS/PAH]) et pour un échantillon créé avec un dispositif à quatre puces microfluidiques ([PSS/PAH]₂). Les lignes pointillées sont des guides pour les yeux.

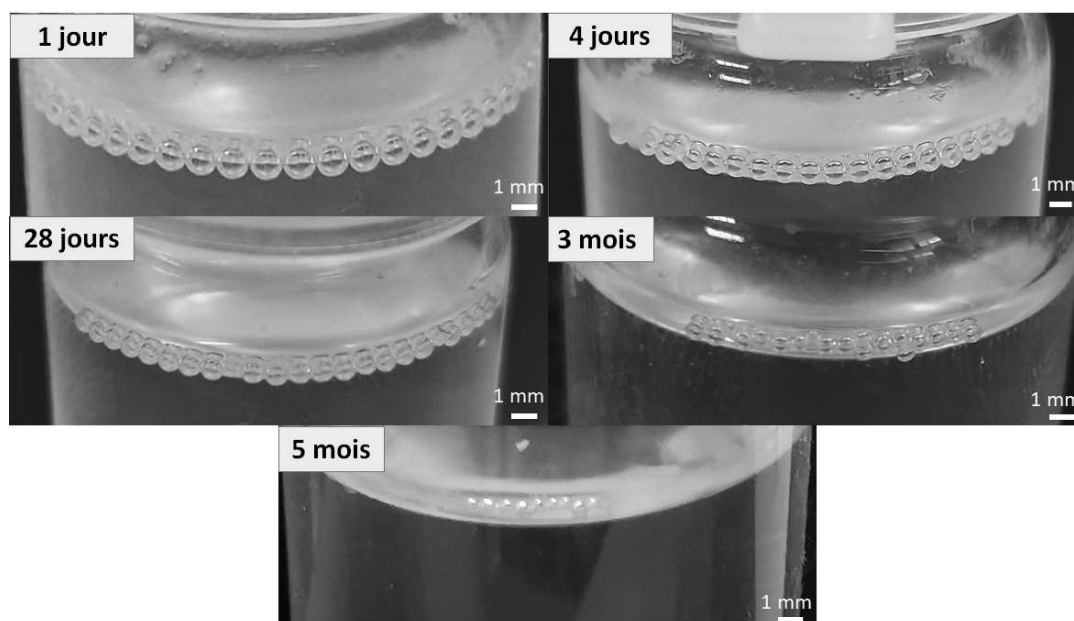


Figure 11.12 Photographies d'un échantillon de bulles générées dans un dispositif à quatre puces microfluidiques ([PSS/PAH]₂) et son évolution au cours du temps.

[PSS/PAH]₂

En poursuivant nos travaux avec un dispositif à quatre puces microfluidiques et la mise en place d'écoulements stables, nous avons réussi à récolter un échantillon de bulles. S'il est probablement lui aussi stabilisé par des agrégats, nous notons qu'ici l'écoulement des bulles a été nettement amélioré, l'échantillon étant beaucoup plus monodisperse (Fig. 11.12).

Notre hypothèse est qu'en faisant s'écouler les bulles dans ce dispositif comportant un plus grand nombre de puces, une quantité supérieure de chaînes de polyélectrolytes et d'agrégats a été adsorbée à l'interface. Si nous ne pouvons pas confirmer que le dépôt soigné de [PSS/PAH]₂ à l'interface a été réussi, nous pouvons observer que contrairement aux bulles présentées section 11.4, la diminution de la taille des bulles est plus importante et se prolonge dans le temps puisqu'au bout de 5 mois le diamètre a continué de diminuer (Fig. 11.11). Nous suggérons que le film formé à l'interface présente des propriétés viscoélastiques suffisamment importantes pour que la coalescence puisse être évitée. Même si les bulles ne coalescent pas, elles perdent progressivement du gaz. Les échelles de temps associées sont très longues, indiquant que les films de polyélectrolytes ralentissent la diffusion du gaz et/ou la présence d'une élasticité interfaciale réduit les contraintes surfaciques et donc la force motrice de la dissolution des bulles.

Enfin, si la malencontreuse destruction de cet échantillon au cours d'une mesure ne permet pas de voir l'évolution de la taille des bulles au-delà de 5 mois, un dernier échantillon avait été isolé et est présenté Fig.11.13.

Il montre tout d'abord que les bulles qui ne sont pas en contact avec la phase liquide ont disparu, probablement à cause d'effets de drainage et de coalescence. A nouveau nous observons que la taille des bulles a diminué de manière importante mais que les bulles restent présentes sur des échelles de temps très longues. Si ces travaux doivent continuer de manière plus quantitative pour permettre d'expliquer correctement les différents phénomènes observés, il est important de noter que, dans nos conditions expérimentales, nous avons réussi à maintenir des bulles de gaz pendant plusieurs mois. Ceci suggère que, même s'il reste une quantité importante de travail à réaliser pour rendre la production d'échantillons systématique, par cette technique de production de bulles et de dépôt de films LbL à l'interface liquide/air, les résultats que nous avons obtenus sont des preuves de concept que la stabilisation de bulles par des films Lbl est possible et, avec

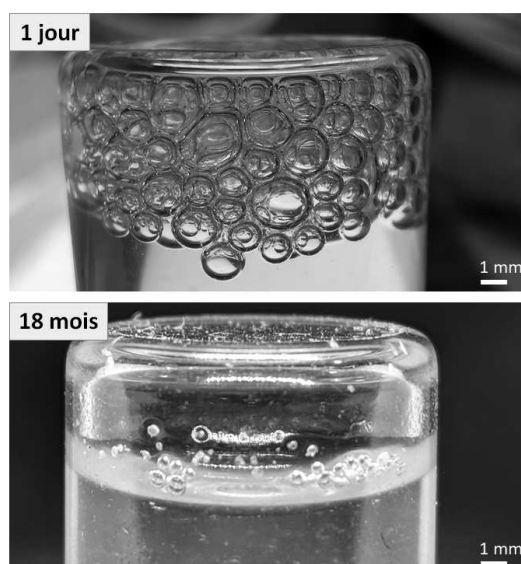


Figure 11.13 Photographies d'un second échantillon de bulles générées dans un dispositif à quatre puces microfluidiques et son évolution au cours du temps.

elle, la création d'un nouveau type de méta-matériau.

11.5 Conclusions

Nous avons montré qu'il est possible de combiner génération de bulles et dépôt multicouches de polyélectrolytes dans un dispositif microfluidique unique, composé d'éléments simples, en utilisant la gravité à notre avantage.

Notre dispositif microfluidique a permis de montrer tout d'abord qu'il est possible de générer des bulles monodisperses de manière continue dans une solution de NaPSS. Des conditions de bullage très précises et reproductibles peuvent être mises en place avec la possibilité de faire varier la position de l'aiguille de bullage dans le canal (D_N/D_C) qui influe principalement sur la taille des bulles (R_B/D_C). Nous pouvons également contrôler précisément leur espacement (D_B/D_C) dans le canal microfluidique en faisant varier la pression de gaz P_G . Cette première partie de nos travaux a mis en évidence l'existence de deux régimes de génération de bulles et permis de définir préalablement les paramètres à mettre en place pour obtenir un bullage qui soit adapté aux expériences que nous voulions réaliser : (1) $2R_B/D_C \approx 0,75$; (2) $D_B \approx 5 - 10R_B$.

L'ajout d'une deuxième puce microfluidique a permis de comprendre comment orienter les écoulements à notre convenance en faisant uniquement varier la résistance hydrodynamique d'une seule aiguille de sortie. Ce travail a permis de mettre en place un premier modèle simple qui permet préalablement d'estimer comment les écoulements vont évoluer dans notre dispositif en fonction de la différence de pression imposée par une aiguille. Il a aussi permis de mettre en lumière l'importance de prédéfinir des paramètres de bullage car la résistance hydrodynamique imposée par la circulation des bulles dans le dispositif est très importante et impacte fortement les jeux de pression, et donc les écoulements, aux différentes sorties du dispositif.

L'ajout de puces supplémentaires s'est montré très fastidieux à paramétrer, le couplage des écoulements et l'augmentation de pression, principalement dans les puces microfluidiques les plus basses dans le dispositif, rend la mise en place du système relativement complexe. La modification du calibre de chaque aiguille de sortie de liquide ayant un impact sur l'écoulement global, la méthode de paramétrage descendante reste à nos yeux la meilleure solution. A l'avenir il faudra coupler ceci à un remplacement des puces microfluidiques actuellement utilisées par des puces rigides, ce qui permettra de s'affranchir des problèmes liés à la compression des puces lors du serrage qui a très cer-

tainement un impact non négligeable sur les écoulements de phase liquide aux différents étages de notre dispositif. Il faut également réfléchir à un système permettant un contrôle plus flexible des résistances hydrodynamiques des sorties.

Si la régulation des différents écoulements n'est pas encore parfaitement satisfaisante à ce stade, ses premiers résultats montrent qu'il est possible d'utiliser la gravité pour ne pas avoir à ajouter des étapes de rinçage. Si une production de bulles stabilisées par l'adsorption d'un film LbL n'a pas encore pu être mise en place, la poursuite de ce travail avec l'ajout d'une cinquième puce microfluidique, dans un dispositif de puces rigides, permettra après paramétrage de franchir l'étape à laquelle le film LbL se solidifie à la surface des bulles (après l'adsorption de $[PSS/PAH]_2PSS$ comme observé en rhéologie dans les Chapitres 8 et 9). Une possibilité supplémentaire est l'adaptation des canaux microfluidiques qui créeraient l'équivalent des oscillations effectuées lors de nos expériences de rhéologie (Chapitres 8 et 9) ou alors en utilisant des champs acoustiques.

Nous restons confiant que notre dispositif et notre méthode peuvent être améliorés et permettre une étude systématique de "bullons". Deux de nos échantillons préliminaires restent stables au moment où nous écrivons ce manuscrit et ce depuis plus de 18 mois. Nous avons bon espoir qu'avec du travail supplémentaire, l'objectif final de générer des bulles stabilisées par des films LbL solides par un dispositif microfluidique reposant sur le transfert de phase liquide par gravité n'a jamais été aussi proche.

Cinquième partie

Conclusions générales

Cette thèse s'est concentrée sur l'assemblage de multicouches de polyélectrolytes à l'interface liquide/air. A partir d'observations expérimentales nous avons quantifié l'évolution de leurs propriétés viscoélastiques au fur et à mesure que le nombre de couches adsorbées croît. En particulier nous avons caractérisé leur transition d'une viscoélasticité de type liquide à une viscoélasticité de type solide. La richesse de ce travail provient de l'utilisation de trois approches différentes pour étudier ces films. D'une part nous utilisons deux techniques rhéologiques complémentaires pour décrire les propriétés viscoélastiques dilatationnelles et de cisaillement des films et comment ils dépendent des paramètres physicochimiques et protocoles expérimentaux. D'autre part nous avons adapté ces nouvelles connaissances pour générer des bulles de taille contrôlée par des puces microfluidiques originales permettant l'adsorption de couches successives de polyélectrolytes.

La tensiométrie de surface sur bulle montante constitue une technique de choix pour la mesure dynamique de tension de surface $\gamma(t)$. L'étude de $\gamma(t)$ a montré qu'il est possible d'adsorber à l'interface liquide/air des chaînes de NaPSS dont le taux de sulfonation est de l'ordre de 75 % sans recourir à l'adsorption préliminaire d'une couche d'ancrage composée d'espèces tensioactives comme c'est habituellement fait dans la littérature et dont la contribution doit être prise en compte lors de la détermination des propriétés mécaniques des films. Ces mesures cinétiques à concentration saline faible et fixe sont dépendantes de la concentration en polyélectrolytes en solution ainsi que du pH, et présentent une reproductibilité très satisfaisante si de lourdes précautions de propreté sont mises en place. L'utilisation de ce dispositif a également permis de réaliser des mesures en dilatométrie. Celles-ci ont montré la limite de l'utilisation de $\gamma(t)$ pour déterminer l'élasticité de surface par le modèle de Gibbs qui peut donner des résultats physiquement incohérents. La mesure de pression interne de la bulle, qui requiert d'adapter le dispositif expérimental, devient alors nécessaire. Elle permet de déterminer le module élastique dilatationnel K' en se basant sur l'équivalence entre différents modèles élastiques de la relation entre la différence de pression à l'interface ΔP et la variation sinusoïdale d'aire λ_A aux petites déformations. Cette relation s'inverse quand le nombre élastocapillaire K'/γ devient plus grand que 1/2. Ce travail en représentation de Lissajoux montre qu'au temps alloué à la relaxation de cette première couche de NaPSS, les valeurs mesurées évoluent encore et varient d'une expérience à l'autre. Ceci témoigne du caractère aléatoire de l'arrangement des chaînes de NaPSS au cours de la relaxation. Le dépôt des couches supplémentaires pour former un film LbL à l'interface démarre donc sur une couche dans un état hors équilibre.

L'utilisation du même dispositif a permis de montrer que l'adsorption de couches de polyélectrolytes de charges opposées sur la première couche de NaPSS est réalisable et requiert environ 1000 secondes par couche. La mesure dynamique de ΔP permet de suivre le processus au delà de l'apparition de contraintes anisotropes et inhomogènes à l'interface, moment où la valeur de $\gamma(t)$ déterminée par l'équation de Young-Laplace devient obsolète. Rapidement, l'adsorption de couches supplémentaires provoque une déformation des courbes de Lissajoux et l'utilisation de modèles purement élastiques pour déduire K' n'est plus possible. C'est au cours de la rédaction de ce manuscrit que nous avons trouvé comment dépasser cette limitation en introduisant une nouvelle méthode d'analyse des données, la GSD, qui permet d'isoler quatre contraintes τ_{1-4} dans lesquelles on retrouve, en particulier, les composantes viscoélastiques linéaires des films LbL, τ_1 et τ_2 .

Ainsi nous avons pu déterminer K' et, de manière inédite pour de tels travaux, le module visqueux dilatationnel K'' de films LbL [PSS/PAH]_n sans avoir à considérer la contribution d'une couche d'ancrage. Les valeurs de K'' sont systématiquement inférieures à celles de K' , même quand les films gardent les caractères d'un liquide viscoélastique,

révélaient que la période de déformation est très faible par rapport au temps de relaxation caractéristique du matériau. En isolant le signal purement viscoélastique ($\tau_1 + \tau_2$) nous montrons que les propriétés viscoélastiques augmentent avec le nombre de couches de polyélectrolytes adsorbées ; le signal lié aux asymétries ($\tau_3 + \tau_4$) atteste quant à lui d'une bonne reproductibilité entre les expériences. A partir de la cinquième couche, l'apparition d'une faible plasticité est observable à la limite du bruit de mesure, témoignant de la sensibilité de la technique. Si les propriétés viscoélastiques semblent indépendantes du temps de relaxation de la première couche, elles dépendent de la fréquence de déformation ainsi que du temps : les propriétés viscoélastiques des films [PSS/PAH]_n varient après un maintien de plusieurs heures dans un état de référence.

L'addition d'une autre technique d'analyse, la CMD, a permis, à partir de déformations linéaires à plus grande amplitude, de démontrer que, au même nombre de couches où une plasticité est observée, des contraintes anisotropes et inhomogènes apparaissent et que le matériau a donc fait une transition entre une viscoélasticité de type liquide et une viscoélasticité de type solide. L'ajout de ces mesures supplémentaires affecte les valeurs obtenues par dilatométrie sinusoïdale, ce dont nous déduisons que les propriétés viscoélastiques mesurées sont tributaires de l'histoire rhéologique de l'échantillon, à paramètres physicochimiques fixes.

Le développement récent de géométries adaptées nous a permis de mesurer la réponse rhéologique de nos films [PSS/PAH]_n sous cisaillement. La mise en place de telles expériences sur interface plane est d'une grande complexité et requiert la définition d'un protocole expérimental très précis, lui-même le fruit de plusieurs mois de tests préliminaires fastidieux et de l'adaptation du dispositif pour pouvoir maintenir un taux d'humidité constant autour de l'échantillon. La plus grande sensibilité du dispositif expérimental, en comparaison avec celui utilisé en dilatométrie, a permis de mettre en lumière plusieurs informations cruciales. Les modules G' et G'' croissent au cours du temps avant de diminuer. Ceci indique que notre système est sensible à une déformation continue comme nous le faisons en cisaillement, entraînant une fragilisation du film PSS/PAH si l'intervalle de temps de déformation est trop grand ou si les paramètres de déformation (fréquence, amplitude) sont inadaptés. Si une fragilisation apparaît, elle a pour conséquence la mesure de valeurs de G' et G'' plus faibles, jusqu'à la fin de l'expérience. Il faut cependant noter que cette sensibilité s'amenuise avec l'augmentation du nombre de couches qui composent les films [PSS/PAH]_n. La modification de chaque paramètre expérimental va influencer les mesures de G' et G'' , ce qui diffère des expériences de dilatométrie où le temps de relaxation de la première couche semble avoir peu d'influence sur les propriétés mécaniques des films ultérieurs. La rhéologie interfaciale de cisaillement confirme que nos essais sont réalisés à des fréquences bien supérieures à l'inverse du temps caractéristique du matériau. Celui-ci est donc supérieur à plusieurs milliers de secondes et toutes nos mesures sont réalisées hors équilibre ; attendre d'être à l'équilibre est impossible pour notre système car cela allongerait les temps de mesure déjà très longs. Effectuer de telles mesures reproductibles, semble à nos yeux proche de l'irréalisable en prenant en considération tous les paramètres environnementaux auxquels nous pouvons être confrontés dans un laboratoire et qui amènent à rater de telles expériences.

Malgré des différences de protocole d'adsorption sur les bulles et sur les interfaces planes il est frappant que les résultats obtenus par rhéologie de cisaillement convergent avec ceux obtenus par dilatométrie, puisque G' et G'' augmentent avec le nombre de couches composant les films PSS/PAH avec, à nouveau, une augmentation significative des valeurs après l'adsorption de la cinquième couche ([PSS/PAH]₂PSS), validant nos résultats de dilatométrie. Cette convergence nous amène à faire l'hypothèse que les films [PSS/PAH]_n se solidifient également après 5 couches. Cela est cohérent avec la description des LbL aux interfaces liquide/air dans la littérature.^{101,104,105} Si ces expériences montrent que les propriétés de cisaillement sont aussi tributaires des conditions expéri-

mentales de préparation et de mesure, elles nous permettent de manière inédite une estimation du coefficient de Poisson de films PSS/PAH à l'interface liquide/air, construits sans couche d'ancrage, qui semblent avoir les propriétés d'un solide viscoélastique amorphe.

Les résultats de nos travaux de rhéologie interfaciale nous ont confortés dans notre idée que, si des films $[\text{PSS/PAH}]_n$ peuvent être adsorbés à l'interface liquide/air même après un court temps d'adsorption de la première couche, alors il doit être possible de créer un dispositif microfluidique qui permet de générer des bulles d'air de taille contrôlée et de réaliser de telles adsorptions successives. Notre idée était de créer un dispositif composé de puces identiques empilées les unes sur les autres et d'utiliser la gravité à notre avantage pour faire remonter les bulles dans la puce immédiatement supérieure. Chaque strate du dispositif sert à l'adsorption d'une des deux espèces de polyélectrolytes et le contrôle des écoulements des deux phases liquides doit permettre d'empêcher le mélange de ces phases sur la trajectoire des bulles ce qui permet de ne pas avoir à laver les bulles en solution saline.

Nous avons été en mesure de mettre en place un bullage monodisperse dans une solution de NaPSS, ajustable par la variation de la pression de gaz et de la profondeur de pénétration de l'aiguille d'injection dans le canal de circulation. La gamme de paramètres qui permet d'obtenir le bullage idéal pour nos travaux a pu être définie. Les premiers travaux sur l'échange de phases liquides ont permis de comprendre comment faire varier la résistance à l'écoulement à la sortie de chaque puce (à débit d'injection de liquide fixe) pour orienter l'écoulement des phases liquides à notre convenance, montrant que la présence de bulles doit être prise en compte car elles augmentent la pression interne des canaux microfluidiques. L'ajout de puces supplémentaires rend la paramétrisation du dispositif relativement complexe mais nous avons réussi de manière relativement satisfaisante à l'optimiser. Dans l'avenir, nous suggérons que l'utilisation de puces rigides simplifiera grandement la prise en main et le paramétrage du dispositif. Nous pensons que l'adsorption de quatre couches suffirait à créer des films $[\text{PSS/PAH}]_n$ suffisamment épais pour stabiliser les bulles. Nos résultats plus récents sur la rhéologie interfaciale indiquent que ces travaux doivent être prolongés dans le futur pour incorporer au moins une cinquième puce avec l'espoir que la solidification du film à l'interface des bulles permettra de stabiliser ces bulles.

Notre conviction que des travaux supplémentaires peuvent amener au bon fonctionnement de ce dispositif provient des échantillons issus de nos expériences préliminaires. Ils sont composés d'un nombre faible de bulles aux interfaces peuplées d'un mélange de couches de polyélectrolytes et d'agrégats. Cependant ces échantillons restent stables et dans l'un d'eux les bulles ont perdu leur aspect sphérique, ce qui témoigne d'une viscoélasticité interfaciale solide. Cet échantillon fêtera son deuxième anniversaire au moment où le jury chargé d'évaluer mon travail recevra ce manuscrit. Ces échantillons sont une preuve de concept que la stabilisation de bulles d'air par un film LbL solide composé de PSS et de PAH est réalisable et nous espérons voir ces travaux prolongés dans l'avenir de manière plus quantitative à des mousses. En commençant par des expériences de rhéologie interfaciale dilatationnelle et de cisaillement où les paramètres expérimentaux ($[\text{NaCl}]$, pH, taille des chaînes de polyélectrolytes, ou carrément en optant pour un autre couple de polyélectrolytes) varient, il serait possible d'affiner le contrôle des propriétés viscoélastiques interfaciales de bulles générées par technique microfluidique et stabilisées par des films LbL, permettant de créer une nouvelle classe de méta-matériaux mousse aux propriétés mécaniques finement contrôlées et ajustables.

Bibliographie

- [1] G. Decher, *Science*, 1997, **277**, 1232–1237.
- [2] G. B. Sukhorukov, H. Möhwald, G. Decher and Y. M. Lvov, *Thin Solid Films*, 1996, **284-285**, 220–223.
- [3] G. Ladam, P. Schaad, J. C. Voegel, P. Schaaf, G. Decher and F. Cuisinier, *Langmuir*, 2000, **16**, 1249–1255.
- [4] J. B. Schlenoff and S. T. Dubas, *Macromolecules*, 2001, **34**, 592–598.
- [5] C. Gao, S. Moya, H. Lichtenfeld, A. Casoli, H. Fiedler, E. Donath and H. Möhwald, *Macromol. Mater. Engin.*, 2001, **286**, 355–361.
- [6] A. Antipov, G. Sukhorukov and H. Mohwald, *Langmuir*, 2003, **19**, 2444–2448.
- [7] H. W. Jomaa and J. B. Schlenoff, *Macromolecules*, 2005, **38**, 8473–8480.
- [8] A. M. Lehaf, H. H. Hariri and J. B. Schlenoff, *Langmuir*, 2012, **28**, 6348–6355.
- [9] L. Richert, A. J. Engler, D. E. Discher and C. Picart, *Biomacromolecules*, 2004, **5**, 1908–1916.
- [10] A. J. Nolte, M. F. Rubner and R. E. Cohen, *Macromolecules*, 2005, **38**, 5367–5370.
- [11] V. V. Lulevich, D. Andrienko and O. I. Vinogradova, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 3822–3826.
- [12] F. Dubreuil, N. Elsner and A. Fery, *Eur. Phys. J. E*, 2003, **12**, 215–221.
- [13] J. Barrat and J. Joanny, *Adv. Chem. Phys.*, vol XCIV, Wiley, 1996, vol. 94, pp. 1–66.
- [14] A. V. Dobrynin, *Polymer*, 2020, **202**, 122714.
- [15] S. Förster and M. Schmidt, *Adv. Polym. Sci.*, 1995, **120**, 51–133.
- [16] G. S. Manning, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 8554–8559.
- [17] P. G. De Gennes, P. Pincus, R. M. Velasco and F. Brochard, *J. Phys. France*, 1976, **37**, 1461–1473.
- [18] U. Micka and K. Kremer, *Europhys. Lett.*, 2000, **49**, 189–195.
- [19] H. J. Limbach and C. Holm, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 8041–8055.
- [20] G. Migliorini, N. Lee, V. Rostashvili and T. A. Vilgis, *Eur. Phys. J. E*, 2001, **6**, 259–270.
- [21] T. Kitano, A. Taguchi, I. Noda and M. Nagasawa, *Macromolecules*, 1980, **13**, 57–63.
- [22] A. Katchalsky, *Biophys. J.*, 1964, **4**, 9–41.
- [23] M. Muthukumar, *J. Chem. Phys.*, 1997, **107**, 2619–2635.

- [24] A. V. Dobrynin and M. Jacobs, *Macromolecules*, 2021, **54**, 1859–1869.
- [25] L. Wang and H. Yu, *Macromolecules*, 1988, **21**, 3498–3501.
- [26] F. J. Solis and M. Olvera De La Cruz, *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 2030–2035.
- [27] P. Y. Hsiao and E. Luijten, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**, 1–4.
- [28] J. C. Grunlan, L. Liu and O. Regev, *J. Colloid Interf. Sci.*, 2008, **317**, 346–349.
- [29] G. S. Longo, M. Olvera De La Cruz and I. Szleifer, *Macromolecules*, 2011, **44**, 147–158.
- [30] L. Nová, F. Uhlík and P. Košovan, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 14376–14387.
- [31] G. Xu, J. Yang and J. Zhao, *J. Chem. Phys.*, 2018, **149**, 163329.
- [32] B. Y. Ha and D. Thirumalai, *Phys. Rev. A*, 1992, **46**, 3012–3015.
- [33] M. Sedláč and E. J. Amis, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 817–825.
- [34] S. Förster and M. Schmidt, *Polymer*, 1989, **31**, 781–792.
- [35] M. Stevens and S. Plimpton, *Eur. Phys. J. B*, 1998, **2**, 341–345.
- [36] K. Nishida, K. Kaji, T. Kanaya and T. Shibano, *Macromolecules*, 2002, **35**, 4084–4089.
- [37] B. N. Dickhaus and R. Priefer, *Colloids Surf. A*, 2016, **488**, 15–19.
- [38] C. Monteux, C. E. Williams, J. Meunier, O. Anthony and V. Bergeron, *Langmuir*, 2004, **20**, 57–63.
- [39] J. Penfold, R. K. Thomas and D. J. Taylor, *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.*, 2006, **11**, 337–344.
- [40] C. Stubenrauch, P. A. Albouy, R. V. Klitzing and D. Langevin, *Langmuir*, 2000, **16**, 3206–3213.
- [41] C. Trégouët, A. Mikhailovskaya, T. Salez, N. Pantoustier, P. Perrin, M. Reyssat and C. Monteux, *Eur. Phys. J. E*, 2018, **41**, 101.
- [42] A. K. Sen, S. Roy and V. A. Juvekar, *Polym. Intern.*, 2007, **56**, 167–174.
- [43] A. K. Sen, S. Roy and V. A. Juvekar, *Anal. Chem.*, 2012, 514509.
- [44] T. Okubo, *J. Colloid Interf. Sci.*, 1988, **125**, 386–398.
- [45] H. Yim, M. Kent, A. Matheson, R. Ivkov, S. Satija, J. Majewski and G. S. Smith, *Macromolecules*, 2000, **33**, 6126–6133.
- [46] G. Caminati and G. Gabrielli, *Colloids Surf. A*, 1993, **70**, 1–14.
- [47] H. Yim, M. S. Kent, A. Matheson, M. J. Stevens, R. Ivkov, S. Satija, J. Majewski and G. S. Smith, *Macromolecules*, 2002, **35**, 9737–9747.
- [48] M. A. F. Natsheh and A. Ayyad, *Mater. Lett.*, 2015, **160**, 378–380.
- [49] Y.-S. Seo, F. Ahmad, K. Shin, J.-M. Song, J.-S. Kim, M. H. Rafailovich, J. Sokolov and S. K. Satija, *Colloids Surf. A*, 2008, **313-314**, 660–665.

- [50] F. Ahmad, K. Shin, J. H. Choi, S. K. Satija, J. S. Kim, M. H. Rafailovich and J. Sokolov, *Ultramicroscopy*, 2008, **108**, 1191–1195.
- [51] M. A. Cohen Stuart, C. W. Hoogendam and A. De Keizer, *J. Phys. Cond. Matter*, 1997, **9**, 7767–7783.
- [52] O. Théodoly, R. Ober and C. E. Williams, *Eur. Phys. J. E*, 2001, **5**, 51–58.
- [53] B. A. Noskov, G. Loglio and R. Miller, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 18615–18622.
- [54] B. A. Noskov, *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.*, 2010, **15**, 229–236.
- [55] B. A. Noskov, S. N. Nuzhnov, G. Loglio and R. Miller, *Macromolecules*, 2004, **37**, 2519–2526.
- [56] B. A. Noskov, A. Bilibin, A. V. Lezov, G. Loglio, S. K. Filippov, I. M. Zorin and R. Miller, *Colloids Surf. A*, 2007, **298**, 115–122.
- [57] B. A. Noskov and A. G. Bykov, *Russ. Chem. Rev.*, 2015, **84**, 634–652.
- [58] R. M. Fuoss and H. Sadek, *Science*, 1949, **110**, 552–554.
- [59] M. Z. Markarian, H. H. Hariri, A. Reisch, V. S. Urban and J. B. Schlenoff, *Macromolecules*, 2012, **45**, 1016–1024.
- [60] S. Kim, W. B. Lee, N. R. de Souza and S. H. Choi, *Polymer*, 2023, **264**, 125525.
- [61] E. Spruijt, J. Sprakel, M. Lemmers, M. A. Cohen Stuart and J. Van Der Gucht, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **105**, 1–4.
- [62] S. Manoj Lalwani, C. I. Eneh and J. L. Lutkenhaus, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, **22**, 24157–24177.
- [63] E. Spruijt, J. Sprakel, M. Lemmers, M. A. Cohen Stuart and J. van der Gucht, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **105**, 208301.
- [64] J. Blaakmeer, M. R. Böhmer, M. A. Cohen Stuart and G. J. Fleer, *Macromolecules*, 1990, **23**, 2301–2309.
- [65] S. A. Sukhishvili, E. Kharlampieva and V. Izumrudov, *Macromolecules*, 2006, **39**, 8873–8881.
- [66] A. F. Xie and S. Granick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 3175–3176.
- [67] E. Tsuchida, *J. Macromol. Sci., Part A*, 1994, **31**, 1–15.
- [68] P. K. Jha, P. S. Desai, J. Li and R. G. Larson, *Polymers*, 2014, **6**, 1414–1436.
- [69] G. Decher, J. D. Hong and J. Schmitt, *Thin Solid Films*, 1992, **210-211**, 831–835.
- [70] A. Plech, T. Salditt, C. Munster and J. Peisl, *J. Colloid Interf. Sci.*, 2000, **223**, 74–82.
- [71] J. Choi and M. F. Rubner, *Macromolecules*, 2005, **38**, 116–124.
- [72] M. Schönhoff, *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.*, 2003, **8**, 86–95.
- [73] R. Steitz, W. Jaeger and R. V. Klitzing, *Langmuir*, 2001, **17**, 4471–4474.
- [74] U. Voigt, W. Jaeger, G. H. Findenegg and R. V. Klitzing, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 5273–5280.
- [75] P. Lavalle, C. Gergely, F. J. Cuisinier, G. Decher, P. Schaaf, J. C. Voegel and C. Piccart, *Macromolecules*, 2002, **35**, 4458–4465.

- [76] R. A. Ghostine, R. M. Jisr, A. Lehaf and J. B. Schlenoff, *Langmuir*, 2013, **29**, 11742–11750.
- [77] J. D. Hong, K. Lowack, J. Schmitt and G. Decher, *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 1993, **93**, 98–102.
- [78] H. M. Fares, Y. E. Ghoussoub, R. L. Surmaitis and J. B. Schlenoff, *Langmuir*, 2015, **31**, 5787–5795.
- [79] A. Antipov and G. Sukhorukov, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 2004, **111**, 49–61.
- [80] G. B. Sukhorukov, A. A. Antipov, A. Voigt, E. Donath and H. Möhwald, *Macromol. Rapid Comm.*, 2001, **22**, 44–46.
- [81] F. Caruso, D. Trau, H. Mohwald and R. Renneberg, *Langmuir*, 2000, **16**, 1485–1488.
- [82] C. Gao, S. Leporatti, S. Moya, E. Donath and H. Möhwald, *Chem. A Eur. J*, 2003, **9**, 915–920.
- [83] V. Milkova and T. Radeva, *J. Colloid Interf. Sci.*, 2007, **308**, 300–308.
- [84] A. J. Nolte, R. E. Cohen and M. F. Rubner, *Macromolecules*, 2006, **39**, 4841–4847.
- [85] K. Trenkenschuh, J. Erath, V. Kuznetsov, J. Gensel, F. Boulmedais, P. Schaaf, G. Papastavrou and A. Fery, *Macromolecules*, 2011, **44**, 8954–8961.
- [86] A. J. Nolte, N. D. Treat, R. E. Cohen and M. F. Rubner, *Macromolecules*, 2008, **41**, 5793–5798.
- [87] N. Elsner, F. Dubreuil and A. Fery, *Phys. Rev. E*, 2004, **69**, 1–6.
- [88] O. I. Vinogradova, *J. Phys. Cond. Matter*, 2004, **16**, R1105.
- [89] J. Heuvingh, M. Zappa and A. Fery, *Langmuir*, 2005, **21**, 3165–3171.
- [90] A. Fery, F. Dubreuil and H. Möhwald, *New J. Phys.*, 2004, **6**, 1–13.
- [91] Q. Ma, Y. Song, J. W. Kim, H. S. Choi and H. C. Shum, *ACS Macro Letters*, 2016, **5**, 666–670.
- [92] C. Jiang and V. V. Tsukruk, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 829–840.
- [93] M. Kolasińska, R. Krastev, T. Gutberlet and P. Warszyński, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 2007, **134**, 30–38.
- [94] K. Szczepanowicz, D. Dronka-Góra, G. Para and P. Warszyński, *J. Microencapsulation*, 2010, **27**, 198–204.
- [95] E. M. Shchukina and D. G. Shchukin, *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.*, 2012, **17**, 281–289.
- [96] D. O. Grigoriev, T. Bukreeva, H. Möhwald and D. G. Shchukin, *Langmuir*, 2008, **24**, 999–1004.
- [97] J. Li and H. D. Stöver, *Langmuir*, 2010, **26**, 15554–15560.
- [98] F. J. Rossier-Miranda, K. Schroën and R. Boom, *Food Hydrocolloids*, 2012, **27**, 119–125.
- [99] D. Guzey and D. J. McClements, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 2006, **128-130**, 227–248.

- [100] M. F. Haase, D. Grigoriev, H. Moehwald, B. Tiersch and D. G. Shchukin, *Langmuir*, 2011, **27**, 74–82.
- [101] M. Safouane, R. Miller and H. Möhwald, *J. Colloid Interf. Sci.*, 2005, **292**, 86–92.
- [102] J. Ruths, F. Essler, G. Decher and H. Riegler, *Langmuir*, 2000, **16**, 8871–8878.
- [103] E. Guzmán, H. Ritacco, F. Ortega, T. Svitova, C. J. Radke and R. G. Rubio, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 7128–7137.
- [104] A. D. Cramer, W. F. Dong, N. L. Benbow, J. L. Webber, M. Krasowska, D. A. Beattie and J. K. Ferri, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 23781–23789.
- [105] J. K. Ferri, W. F. Dong, R. Miller and H. Möhwald, *Macromolecules*, 2006, **39**, 1532–1537.
- [106] I. A. Larmour, S. E. Bell and G. C. Saunders, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 1710–1712.
- [107] G. Ginot, F. S. Kratz, F. Walzel, J. Farago, J. Kierfeld, R. Höhler and W. Drenckhan, *Soft Matter*, 2021, **17**, 9131–9153.
- [108] W. Yu, P. Wang and C. Zhou, *J. Rheol.*, 2009, **53**, 215–238.
- [109] A. Bykov, L. Liggieri, B. Noskov, P. Pandolfini, F. Ravera and G. Loglio, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 2015, **222**, 110–118.
- [110] A. de Groot, J. Yang and L. M. Sagis, *J. Colloid Interf. Sci.*, 2023, **638**, 569–581.
- [111] K. D. Danov, R. D. Stanimirova, P. A. Kralchevsky, K. G. Marinova, N. A. Alexandrov, S. D. Stoyanov, T. B. Blijdenstein and E. G. Pelan, *J. Colloid Interf. Sci.*, 2015, **440**, 168–178.
- [112] M. Nagel, T. A. Tervoort and J. Vermant, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 2017, **247**, 33–51.
- [113] B. Schroyen, D. Z. Gunes and J. Vermant, *Rheol. Acta*, 2017, **56**, 1–10.
- [114] S. Vandebril, A. Franck, G. G. Fuller, P. Moldenaers and J. Vermant, *Rheol. Acta*, 2010, **49**, 131–144.
- [115] H. Ai, Y. M. Lvov, D. K. Mills, M. Jennings, J. S. Alexander and S. A. Jones, *Cell Biochem. Biophys.*, 2003, **38**, 103–114.
- [116] G. B. Sukhorukov, E. Donath, H. Lichtenfeld, E. Knippel, M. Knippel, A. Budde and H. Möhwald, *Colloids Surf. A*, 1998, **137**, 253–266.
- [117] M. A. Cohen-Stuart, C. W. Hoogendam and A. de Keizer, *J. Phys. Cond. Matter*, 1997, **9**, 7767–7783.
- [118] S. N. Nuzhnov, R. Miller and B. A. Noskov, *Mendeleev Comm.*, 2003, **13**, 256–258.
- [119] B. A. Noskov, A. V. Akentiev and R. Miller, *J. Colloid Interf. Sci.*, 2002, **424**, 417–424.
- [120] J. K. Ferri, W.-F. Dong and R. Miller, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 14764–14768.
- [121] P. A. Rühs, C. Affolter, E. J. Windhab and P. Fischer, *J. Rheol.*, 2013, **57**, 1003–1022.
- [122] S. E. H. J. van Kempen, H. A. Schols, E. van der Linden and L. M. C. Sagis, *Soft Matter*, 2013, **9**, 9579–9592.
- [123] F. Carbonell-Aviñó and P. S. Clegg, *Rheol. Acta*, 2022, 45–55.

- [124] L. M. Sagis and P. Fischer, *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.*, 2014, **19**, 520–529.
- [125] J.-L. Bridot, D. Langevin and O. C. Mullins, *Energy & Fuels*, 2022, **36**, 8749–8759.
- [126] M. Pepicelli, N. Jaensson, C. Tregouët, B. Schroyen, A. Alicke, T. Tervoort, C. Monteux and J. Vermant, *J. Rheol.*, 2019, **63**, 815–828.
- [127] R. v. Klitzing, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 5012–5033.
- [128] M. Elzbieciak, M. Kolasinska and P. Warszynski, *Colloids Surf. A*, 2008, **321**, 258–261.
- [129] B. A. Noskov and G. Loglio, *Colloids Surf. A*, 1998, **143**, 167–183.
- [130] E. Guzmán, H. Ritacco, F. Ortega and R. G. Rubio, *Colloids Surf. A*, 2011, **384**, 274–281.
- [131] E. Guzmán, H. A. Ritacco, F. Ortega and R. G. Rubio, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 15474–15483.
- [132] C. F. Brooks, G. G. Fuller, C. W. Frank and C. R. Robertson, *Langmuir*, 1999, **15**, 2450–2459.
- [133] *Interfacial Rheology*, ed. R. Miller and L. Liggieri, Prog. Colloid Interf. Sci., Koninklijke Brill NV edn, 2009, vol. 1.
- [134] G. Wei, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 3226–3233.
- [135] G. N. Greaves, A. L. Greer, R. S. Lakes and T. Rouxel, *Nature Mater.*, 2011, **10**, 823–837.
- [136] E. Guzmán, H. Ritacco, J. E. Rubio, R. G. Rubio and F. Ortega, *Soft Matter*, 2009, **5**, 2130–2142.
- [137] Q. Zhong, H. Ding, B. Gao, Z. He and Z. Gu, *Adv. Mater. Tech.*, 2019, **4**, 1–27.
- [138] A. Testouri, C. Honorez, A. Barillec, D. Langevin and W. Drenckhan, *Macromolecules*, 2010, **43**, 6166–6173.
- [139] P. Garstecki, M. J. Fuerstman, H. A. Stone and G. M. Whitesides, *Lab on a Chip*, 2006, **6**, 437–446.
- [140] A. Huerre, V. Miralles and M. C. Jullien, *Soft Matter*, 2014, **10**, 6888–6902.
- [141] W. Drenckhan and A. Saint-Jalmes, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 2015, **222**, 228–259.
- [142] P. Marmottant and J. P. Raven, *Soft Matter*, 2009, **5**, 3385–3388.
- [143] A. S. Utada, A. Fernandez-Nieves, H. A. Stone and D. A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **99**, 1–4.
- [144] G. F. Christopher and S. L. Anna, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 2007, **40**, R319.
- [145] S. Madiseti, Z. Zheng, Z. Gong, S. Penmetsa, Y. Lvov and L. Que, 2009 4th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, 2009, pp. 445–448.
- [146] S. Matosevic and B. M. Paegel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 2798–2800.
- [147] C. Trégouët, *PhD thesis*, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2016.
- [148] C. Trégouët, T. Salez, C. Monteux and M. Reyssat, *Soft Matter*, 2019, **15**, 2782–2790.

- [149] C. Kantak, S. Beyer, L. Yobas, T. Bansal and D. Trau, *Lab on a Chip*, 2011, **11**, 1030–1035.
- [150] Y. Yan, M. Björnmalm and F. Caruso, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 452–460.
- [151] S. Zhang, L. Yobas and D. Trau, 12th Intern. Conf. on Miniatur. Syst. for Chem. and Life Sci. - The Proceedings of MicroTAS 2008 Conference, 2008, pp. 1402–1404.
- [152] R. D. Sochol, S. Li, L. P. Lee and L. Lin, *Lab on a chip*, 2012, **12**, 4168–4177.
- [153] M. D. Tarn, R. F. Fakhrullin, V. N. Paunov and N. Pamme, *Mater. Lett.*, 2013, **95**, 182–185.
- [154] M. Björnmalm, A. Roozmand, K. F. Noi, J. Guo, J. Cui, J. J. Richardson and F. Caruso, *Langmuir*, 2015, **31**, 9054–9060.

Films Multi-couches Polyélectrolytes à l'Interface Liquide/Air : de l'Interface à la Mousse

Résumé

Cette thèse vise à créer des mousses avec des bulles d'air revêtues d'une peau polymérique. Le processus implique le dépôt de couches de polyélectrolytes de charges opposées sur la surface des bulles, formant ainsi des "bullons". La première partie de la thèse se concentre sur la formation et la caractérisation de la peau polymérique en utilisant des méthodes de rhéologie interfaciale par dilatométrie. Des expériences ont été menées pour étudier les conditions d'adsorption des polyélectrolytes à l'interface liquide/air et pour mesurer les modules dilatationnels élastiques et visqueux. La deuxième partie de la thèse se concentre sur l'étude rhéologique en cisaillement des multicouches de polyélectrolytes adsorbées sur une interface plane. Les modules de cisaillement élastiques et visqueux ont été mesurés pour différentes configurations de multicouches en faisant varier les paramètres expérimentaux de manière plus systématique. Enfin, la troisième partie de la thèse concerne la production de bulles recouvertes d'une peau polyélectrolyte en utilisant un dispositif millifluidique. Un dispositif innovant à base de puces millifluidiques empilées a été développé pour générer des bulles monodisperses et permettre l'adsorption des polyélectrolytes. L'ensemble de ces travaux contribue à la création d'une nouvelle classe de métamatériaux avec des propriétés structurales uniques.

Mots Clés : Polyélectrolyte, Multi-couches, Interface Liquide/air, Rhéologie, Millifluidique

Résumé en Anglais

The aim of this thesis is to create foams with air bubbles coated with a polymeric skin. The process involves depositing layers of oppositely charged polyelectrolytes on the surface of the bubbles, forming 'bubbloons'. The first part of the thesis focuses on the formation and characterisation of the polymeric skin using dilatometric interfacial rheology methods. Experiments were carried out to study the conditions of adsorption of polyelectrolytes at the liquid/air interface and to measure the elastic and viscous dilatational moduli. The second part of the thesis focuses on the shear rheology of polyelectrolyte multilayers adsorbed on a flat interface. The elastic and viscous shear moduli were measured for different multilayer configurations by varying the experimental parameters more systematically. Finally, the third part of the thesis concerns the production of bubbles coated with a polyelectrolyte skin using a millifluidic device. An innovative device based on stacked millifluidic chips has been developed to generate monodisperse bubbles and allow polyelectrolyte adsorption. All this work is contributing to the creation of a new class of metamaterials with unique structural properties.

Keywords: Polyelectrolyte, Multilayer, Liquid/air interface, Rheology, Millifluidics