

Thèse de doctorat de l'Université Paris 6

Spécialité :

**Matière condensée**

présentée par

**Bruno JEAN**

Pour obtenir le grade de DOCTEUR de l'UNIVERSITE PARIS 6

Sujet de la thèse :

**Un polymère thermosensible à l'interface eau-air :  
interaction avec les tensioactifs et stabilisation de films minces**

Soutenue le 18 décembre 2000 devant le jury composé de :

M. J.-M. di MEGLIO

Rapporteur

M. C. PICHOT

Rapporteur

M. V. BERGERON

M. B. CABANE

Président

Mme A.-M. CAZABAT

Mme L.T. LEE



Ce travail a été effectué au Laboratoire Léon Brillouin du CEA de Saclay. Je remercie Charles-Henri de Novion et José Teixeira de m'y avoir accueilli.

Je souhaite exprimer ma plus sincère reconnaissance et toute ma sympathie à Lay-Theng Lee qui a dirigé mes recherches. Elle a su me guider habilement dans un sujet riche tout en m'accordant sa confiance. Ses compétences et son enthousiasme scientifiques ont été des sources permanentes de soutien et de motivation. Il me tient à cœur d'insister sur l'extrême gentillesse et le sens aigu du savoir-vivre de Lay-Theng qui ont rendu nos relations si agréables et détendues.

Bernard Cabane a également supervisé cette thèse. Ses conseils avisés et la pertinence de ses analyses ont permis de faire avancer ce travail avec une rare efficacité. Son approche des questions scientifiques restera pour moi un exemple. Je le remercie très chaleureusement.

Je témoigne toute ma gratitude à Vance Bergeron pour tout ce qu'il m'a apporté lors de nos discussions et de mes séjours à Lyon. Son goût profond pour une science claire et rigoureuse et son dynamisme époustouflant m'ont beaucoup marqué.

Tous mes remerciements s'adressent aux lecteurs attentifs de ce manuscrit, Jean-Marc di Meglio et Christian Pichot qui ont accepté d'être les rapporteurs de ce travail et Anne-Marie Cazabat qui en a suivi l'évolution et m'a fait l'honneur de le juger.

Je remercie Alain Menelle pour sa grande compétence, sa disponibilité et sa gentillesse qui m'ont entre autre permis de mener à bien dans les meilleures conditions de nombreuses expériences sur le réflectomètre EROS. Merci également à Francis Gibert pour son soutien technique performant.

Je suis très reconnaissant à Ilias Ilioupoulos et Georges Bokias de m'avoir permis d'étudier des polymères au comportement en solution original. Nos différents échanges ont été pour moi des plus agréables et des plus profitables.

David Monin, Kenneth Wong et Charles Phan du Centre de Recherches Rhodia d'Aubervilliers méritent toute ma reconnaissance. Ils n'ont ménagé ni leur temps ni leurs efforts pour me permettre d'effectuer dans les meilleures conditions des expériences d'élasticité de surface.

Si je garde un excellent souvenir de mes séjours à Lyon au Centre de Recherches Rhodia, c'est aussi grâce aux coéquipiers de Vance : Jean-Yves Martin, Ian Harisson et Sophie Deroo. Qu'ils soient remerciés de leur aide et de leur bonne humeur.

Merci à Jacques Meunier de m'avoir permis d'effectuer quelques essais de microscopie à l'angle de Brewster à l'ENS. Merci également à Patricia Lixon du Service de Chimie Moléculaire d'avoir caractérisé mes échantillons de polymère.

Je suis reconnaissant à Albert Johner, Jean-François Joanny et Oleg Borisov de s'être penchés sur nos problèmes et d'avoir apporté au cours de nos discussions un éclairage extérieur plein d'intérêt à ces travaux.

Un grand merci à tous les thésards, post-docs et assimilés que j'ai rencontré au LLB au cours de ces trois années: Andrew, Aude, Camille, Caroline, Daniela, Emmanuelle, Fripounette, Géraldine, Giulia, Guillaume, Ingo, Jean-Marc, Julian, Kalyana, Nando, Olga, Roland, Samuel, Serge, Stéphane, Stéphanie, Thierry, Udo. Nos discussions drôles et animées lors de déjeuners, de pause café ou thé, dans un couloir ou un bureau, participent grandement au délicieux souvenir que je conserve de cette période.

Je remercie mes parents pour leur soutien sans faille depuis toujours. Leur contribution secrète n'en a pas moins été essentielle.

Le plus beau résultat au cours de ces trois ans a été obtenu un dimanche matin sous la forme d'un adorable petit garçon. Merci Théo d'avoir été une merveilleuse source de réconfort pendant les moments délicats. Enfin, merci Dorothée d'avoir toujours été à mes côtés pour partager des instants parfois difficiles, souvent merveilleux.

# Table des matières



INTRODUCTION GENERALE	4
I. SITUATION EN VOLUME	9
<b>I.1 Le PNIPAM, propriétés en solution</b>	<b>9</b>
I.1.1 LCST : définition, diagramme de phase	10
I.1.2 Qualité du solvant pour le PNIPAM	13
I.1.3 Effet d'un cosoluté sur la transition de phase du PNIPAM	16
I.1.4 Applications du PNIPAM	18
<b>I.2 Interaction polymère-tensioactifs en volume</b>	<b>19</b>
I.2.1 Concentrations critiques et moteur de l'interaction	20
I.2.2 Interaction PNIPAM-SDS en volume	24
II. LA REFLECTIVITE DES NEUTRONS	28
<b>II.1 Introduction</b>	<b>28</b>
<b>II.2 Equation de Schrödinger</b>	<b>29</b>
<b>II.3 Interaction neutron-matière</b>	<b>30</b>
<b>II.4 Réflexion sur une surface plane</b>	<b>30</b>
n II.4.1 Indice de réfraction	31
II.4.2 Angle et vecteur de diffusion critiques	32
II.4.3 Calcul de $q_n$	32
<b>II.5 Réflexion sur un milieu stratifié</b>	<b>33</b>
II.5.1 Interface idéale : réflectivité de Fresnel	34
II.5.2 Monocouche homogène sur un substrat infini	35
II.5.3 Généralisation à un nombre quelconque de couches	37
<b>II.6 Cas d'une couche de polymère</b>	<b>37</b>
<b>II.7 Principe de mesure d'une courbe de réflectivité</b>	<b>38</b>
II.7.1 La technique du temps de vol	38
<b>II.8 Réflectomètres</b>	<b>39</b>
II.8.1 Un spectro nommé DESIR	39
II.8.2 Le réflectomètre EROS	41
II.8.3 Environnement échantillon	41
<b>II.9 Mesure et traitement des données</b>	<b>42</b>
<b>II.10 Echantillons</b>	<b>43</b>
II.10.1 Poly(NIPAM)	43
II.10.2 Dodécyl sulfate de sodium	45

<b>III. ADSORPTION DU PNIPAM À L'INTERFACE EAU-AIR</b>	<b>46</b>
<b>III.1 Adsorption de polymères sur une surface</b>	<b>46</b>
III.1.1 Introduction	46
III.1.2 Adsorption d'un homopolymère neutre sur une surface	48
III.1.3 Profils de concentration	48
III.1.3.1 Théorie des lois d'échelle : profil de concentration autosimilaire	49
III.1.3.2 Calcul en champ moyen	52
<b>III.2 Tension de surface</b>	<b>53</b>
III.2.1 Définitions, isotherme de Gibbs	53
III.2.1.1 Tension de surface	53
III.2.1.2 Formalisme de Gibbs et excès de surface	54
III.2.1.3 Equation de Gibbs	55
III.2.2 Méthodes de mesure de la tension de surface	58
III.2.2.1 La lame de Wilhelmy	58
III.2.2.2 Tensiomètre à bulle	59
III.2.3 Tension de surface dynamique ou cinétique d'adsorption	60
III.2.3.1 Introduction	60
III.2.3.2 Effet de la concentration en PNIPAM	61
III.2.3.3 Effet de la température	63
III.2.4 Tension de surface statique	64
III.2.4.1 Effet de la concentration et de la masse molaire	64
III.2.4.2 Effet de la température	69
<b>III.3 Réflectivité des neutrons</b>	<b>71</b>
III.3.1 Choix d'un modèle de profil de concentration	71
III.3.2 Structure d'une couche de PNIPAM adsorbée pour $T < LCST$	73
III.3.2.1 Description des résultats et du profil en bon solvant	73
III.3.2.2 Effet de la concentration en PNIPAM	75
III.3.2.3 Effet de la température	76
III.3.3 Couche de PNIPAM adsorbée en mauvais solvant	83
III.3.3.1 Introduction	83
III.3.3.2 Courbes de réflectivité des neutrons	83
III.3.3.3 Description par un modèle à deux couches	85
III.3.3.4 Formation de la couche adsorbée	87
<b>IV. SYSTEME PNIPAM-TENSIOACTIFS À L'INTERFACE EAU-AIR</b>	<b>91</b>
<b>IV.1 Système sans interaction : PNIPAM + <math>C_{10}E_8</math></b>	<b>91</b>
IV.1.1 Choix d'un tensioactif non-ionique	91
Tension de surface	93
IV.1.3 Réflectivité des neutrons	94
<b>IV.2 Système interactif PNIPAM + SDS avant la LCST</b>	<b>96</b>
IV.2.1 Introduction	96
IV.2.2 Tension de surface	96
IV.2.3 Réflectivité du polymère	98
IV.2.3.5 Effet de la température sur l'adsorption du PNIPAM en présence de SDS	100
Effet du SDS sur l'adsorption du PNIPAM à différentes températures.	101
IV.2.4 Mécanisme de désorption	102
IV.2.4.1 Pression de surface	102

IV.2.4.2 Interaction en volume	103
IV.2.5 Evolution de la structure de la couche de PNIPAM	108
IV.2.5.1 Effet de la température à concentration en SDS fixée	108
IV.2.5.2 Effet de la concentration en SDS à température fixée	109
IV.2.5.3 Effets combinés de la température et du SDS	112
IV.2.6 Réflectivité du SDS	116
IV.2.6.1 Contraste favorable au SDS	116
IV.2.6.2 Courbes de réflectivité et ajustements	117
IV.2.6.3 Isothermes d'adsorption	119
<b>IV.3 Système mixte en mauvais solvant</b>	<b>126</b>
IV.3.1 Dispersions turbides en volume : $R = 0,2$ et $R = 0,34$	126
IV.3.2 Solution claire de chapelets : $R = 1,57$	134
<b>IV.4 Résumé de l'évolution de la structure de la couche mixte</b>	<b>137</b>
<b>V. FILMS MINCES DE MOUSSES</b>	<b>139</b>
<b>V.1 Matériel et méthodes</b>	<b>143</b>
V.1.1 Définitions de la pression de disjonction	144
V.1.2 Système expérimental (Thin Film Balance)	146
<b>V.2 Films minces formés à partir de solutions de PNIPAM seul</b>	<b>149</b>
V.2.1 Films minces métastables	149
V.2.1.4 Conditions de stabilité et aspect des films fins	149
V.2.1.5 Effets de la masse, de la température et de la concentration en polymère sur l'épaisseur des films.	150
V.2.2 Forces dans les films métastables	153
V.2.3 Rupture des films	162
V.2.4 Films instables	165
<b>V.3 Interaction PNIPAM-SDS dans les films minces</b>	<b>170</b>
V.3.1 Effet de la concentration en SDS	170
V.3.2 Précisions aux fortes concentrations en SDS	173
V.3.3 «Dimpling » spontané	175
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>180</b>
<b>ANNEXE : élasticité de surface</b>	<b>184</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>192</b>

# Introduction générale

Les polymères et les tensioactifs sont très couramment associés dans les formulations industrielles de manière à tirer parti de leurs propriétés caractéristiques individuelles. Bien souvent, les petites molécules amphiphiles apportent leurs propriétés d'adsorption aux interfaces et les macromolécules leurs propriétés rhéologiques. Lorsqu'elles coexistent dans un milieu, ces deux espèces peuvent interagir et offrir des propriétés bénéfiques supplémentaires au système ou bien au contraire causer des problèmes indésirables. Cette interaction se traduit dans la plupart des cas par une association spécifique et la formation de structures nouvelles et originales qui peuvent aboutir à des effets synergiques. Un exemple omniprésent de structure associant les deux espèces est celui des membranes de toute cellule biologique. Celles-ci sont en effet constituées d'un assemblage complexe de polymères particuliers que sont les protéines et de tensioactifs de type phospholipides.

Les interactions entre polymères et tensioactifs ont été assez largement étudiées en volume [Goddard 1993]. Cependant, dans les systèmes à grand rapport surface sur volume comme les mousses ou les émulsions, les phénomènes interfaciaux jouent un rôle prépondérant et ce sont eux qui contrôlent en grande partie les mécanismes de naissance, de vie et de mort de ces systèmes dispersés. Etant donnée l'importance considérable des mousses et des émulsions dans le monde industriel, il est essentiel de comprendre, pour pouvoir les maîtriser, les paramètres interfaciaux qui affectent la stabilité de ces systèmes, comme la structure et la composition des couches adsorbées, la tension superficielle, la viscoélasticité de surface, les interactions moléculaires et les forces attractives ou répulsives dans les films minces. Différentes études ont été menées sur l'interaction polymère-tensioactifs à l'interface eau-air, qu'il s'agisse de systèmes polyélectrolyte-tensioactif de charge opposé [Goddard 1976, Bergeron 1996], polymère modifié hydrophobe-tensioactif [Regismond 1997] ou polymère neutre-tensioactif anionique [Chari 1991, Lioni-Addad 1992, Purcell 1998, Lu 1995 et 1996, Cooke 1998, Richardson 2000]. Il a ainsi été montré que la formation de couches interfaciales mixtes rend compte des modifications importantes de propriétés comme le mouillage [Kilau 1991] et plus spécialement la stabilité de films minces ou de mousses [De Gennes 1990, Chari 1991, Cohen-Addad 1994 Bergeron 1996, Folmer 2000].

En fonction des caractéristiques du polymère, celui-ci pourra ou non être un bon candidat pour être associé avec des tensioactifs pour des applications industrielles. Un cas particulièrement intéressant est celui ou non seulement le polymère développe des

interactions avec certaines molécules amphiphiles mais ou de plus ce polymère est lui-même tensioactif. Par ailleurs, si l'on cherche à privilégier une classe de polymère, il peut être souhaitable du point de vue des applications de choisir un polymère hydrosoluble qui permet d'éviter les problèmes environnementaux et toxicologiques liés à l'utilisation de solvants organiques. La solubilité dans l'eau offre de plus un vaste champ d'application en biologie, médecine, dans les domaines de l'hygiène, de l'alimentaire et des produits détergents. Dans certains cas, il peut également s'avérer intéressant de remplacer les polyélectrolytes par des polymères neutres. En effet, les polyélectrolytes adsorbées fournissent des forces de répulsion électrostatiques de double couche souvent utilisées pour stabiliser des colloïdes. Cependant, l'amplitude de ces forces à longue portée est considérablement réduite en présence de sel dans la phase continue, ce qui présente un inconvénient majeur pour beaucoup d'applications, en particulier biologiques, qui mettent en jeu des forces ioniques élevées. Enfin, un dernier critère de choix consiste à rechercher un polymère susceptible de développer une réponse forte quand on le soumet à un faible signal de commande. C'est le cas des polymères dits *thermosensibles* qui présentent une transition de phase au chauffage d'un état solubilisé vers un état biphasique.

Un polymère répondant à ces différents critères est le *poly(N-isopropylacrylamide)* ou PNIPAM. En effet, c'est un homopolymère neutre, hydrosoluble, thermosensible et tensioactif qui interagit avec les tensioactifs anioniques. Quand une solution de PNIPAM est chauffée au-delà de 32 °C, le polymère s'effondre et précipite. Cette transition hydrophile-hydrophobe est abrupte et réversible. Elle a lieu à une température à la fois proche de la température ambiante et de la température du corps qui permet en particulier d'envisager des applications dans le domaine de la biologie. La présence sur chaque monomère du PNIPAM d'un groupement isopropyl apolaire le rend particulièrement tensioactif. Ce polymère s'adsorbe donc de manière forte et spontanée aux interfaces hydrophile-hydrophobe et abaisse par exemple la tension de surface de l'eau de 30 mN/m. Le groupement isopropyl est également responsable de l'interaction forte du PNIPAM avec les tensioactifs anioniques comme le *dodécyl sulfate de sodium* ou SDS qui est un tensioactif très largement employé aussi bien dans les études académiques que dans les formulations industrielles.

Le PNIPAM a été bien caractérisé en volume [Schild 1992, revue] mais les publications relatives à son comportement aux interfaces sont nettement plus réduites. Parmi ces dernières, on trouve de mesures de tension de surface [Zhang et Pelton 1996 et 1999, Kawaguchi 1996], d'ellipsométrie [Saito 1996, Kawaguchi 1994], de densité d'adsorption sur des surfaces de

silice [Tanahashi, 1994] et de diffusion de la lumière sur des couches de PNIPAM greffées ou adsorbées [Zhu 1994, Gao 1997 et 2000]. Cependant, aucune étude structurale détaillée du PNIPAM aux interfaces n'est connue à ce jour alors que son caractère thermosensible doit induire de fortes modifications de ses propriétés d'adsorption avec la température. Il est en particulier intéressant de voir ce qui se passe à l'interface en conditions de mauvais solvant pour le polymère, c'est-à-dire dans des conditions où il y a séparation de phase en volume. Nous abordons donc dans ce travail les propriétés, en particulier structurales, du PNIPAM à l'interface eau-air choisie comme modèle d'interface hydrophile-hydrophobe.

Outre sa sensibilité à la température, l'interaction forte du PNIPAM avec le SDS doit fournir un levier de contrôle supplémentaire des propriétés interfaciales. Le cœur de ce manuscrit concernera donc l'étude de l'interaction entre le PNIPAM et le SDS à l'interface eau-air. La présence conjointe de ces deux espèces dans le système rend la situation à l'interface complexe. En effet, le PNIPAM et le SDS sont deux espèces tensioactives qui auront donc toutes les deux une tendance naturelle à l'adsorption. De plus, ces deux espèces interagissent entre elles en volume pour former des complexes PNIPAM-SDS. Différents cas peuvent se présenter pour ce système mixte à l'interface eau-air :

- le plus simple est celui d'une adsorption compétitive, c'est-à-dire de l'adsorption d'une espèce à l'exclusion de l'autre. Il serait gouverné par le gain en énergie de surface à adsorber une des deux espèces tensioactives plutôt que l'autre.
- une deuxième possibilité est une coadsorption des deux espèces qui peut dépendre de leur interaction en volume
- une dernière hypothèse est celle d'une adsorption synergique d'un complexe polymère tensioactif qui serait plus tensioactif que les espèces séparées.

Un des objectifs de ce travail sera donc de déterminer selon les conditions quelle situation est adoptée par le système PNIPAM-SDS à l'interface libre de la solution et quels sont les mécanismes d'adsorption ou de désorption des espèces. Une question intéressante est de savoir si les structures formées en volume par l'association des deux composés se reflètent ou non à l'interface et plus généralement de déterminer quel rôle joue l'interaction polymère-tensioactif sur la structure de la couche mixte interfaciale. Pour répondre à ces différentes questions, nous disposons en particulier d'un outil extrêmement puissant d'étude des surfaces : *la réflectivité des neutrons*. Cette technique permet d'accéder à la structure et à la composition d'une interface. Couplée à la substitution isotopique, elle présente l'immense avantage de faire la distinction dans une couche mixte entre chacun des deux composants

séparément. Autrement dit, dans notre cas, il sera possible d'étudier séparément dans le système mixte l'adsorption du PNIPAM et l'adsorption du SDS.

Comme nous l'avons mentionné plus haut, ce sont les phénomènes interfaciaux qui régissent la stabilité des mousses et des émulsions. Ces dernières sont constituées de bulles de gaz ou de gouttelettes de liquide dans une phase liquide continue. Ces bulles ou ces gouttelettes sont séparées par des films liquides connectés d'épaisseur variable dont l'étude fournit des informations sur la stabilité des systèmes. Fortement tensioactif, le PNIPAM semble un bon candidat pour former des films minces dont on peut espérer faire varier les propriétés avec la température et l'addition de tensioactifs. Après l'étude de ce polymère à l'interface libre, nous nous intéresserons à des films minces de mousses (films liquides suspendus dans l'air) formés à partir de solutions de PNIPAM en absence et en présence de SDS. Dans ce système confiné comportant cette fois non plus une mais deux interfaces en regard, nous essaierons de déterminer en particulier quelles sont les forces mises en jeu et les conditions de stabilité du film. Nous tenterons d'établir d'éventuelles corrélations entre structure à l'interface libre et propriétés des films minces.

Ce manuscrit se décompose en cinq chapitres.

Dans le premier chapitre, nous décrirons, à partir de la littérature, les propriétés du PNIPAM en solution aqueuse en insistant en particulier sur sa réponse à une élévation de la température. Nous développerons ensuite, toujours en volume, l'interaction entre un polymère neutre et des tensioactifs ioniques d'une façon générale. Enfin, nous détaillerons les propriétés du système PNIPAM-SDS dans l'eau et nous donnerons les différentes structures en solution en fonction de la température et de la concentration en tensioactif.

La principale technique d'étude des surfaces utilisée dans ce travail est la réflectivité des neutrons. Le deuxième chapitre en donne une description théorique et expérimentale. Il présente également les échantillons de PNIPAM utilisés et leurs principales caractéristiques.

Après une description de l'adsorption de chaînes de polymère neutre sur une interface, nous présentons au chapitre III nos résultats sur l'adsorption du PNIPAM à l'interface eau-air en fonction de la qualité du solvant. Nous donnerons d'abord des résultats de tension de surface puis de réflectivité des neutrons. Nous commencerons par étudier les structures interfaciales avant le point de trouble du PNIPAM (d'un bon solvant à un solvant  $\theta$ ) avant

d'aborder les températures supérieures au point de trouble, c'est-à-dire des conditions de mauvais solvant.

Le chapitre IV concerne l'étude par tensiométrie et réflectivité des neutrons de l'adsorption à l'interface air-solution de PNIPAM et de tensioactifs. Nous présentons d'abord un cas simple où le tensioactif est non-ionique et n'interagit pas avec le PNIPAM. Nous étudions ensuite le système PNIPAM-SDS pour lequel les deux espèces sont tensioactives et interagissent entre elles. Dans ce cas, nous distinguons grâce à la réflectivité l'effet du SDS sur l'adsorption du PNIPAM et l'effet du PNIPAM sur l'adsorption du SDS. Comme au chapitre III, les résultats sur l'adsorption du PNIPAM en présence de SDS seront divisés en deux gammes de température : avant et après la transition de phase du PNIPAM pur.

Enfin, au chapitre V, nous étudierons des films minces de mousse suspendus dans l'air formés à partir de solutions de PNIPAM en absence et en présence de tensioactifs. Nous utiliserons pour cela la méthode du plateau poreux ou Thin Film Balance. Notre objectif sera de comprendre la stabilité des films et d'établir les éventuelles corrélations avec les résultats sur les couches adsorbées à l'interface libre décrites aux chapitres III et IV.

# I. Situation en volume

Dans ce chapitre, nous allons décrire, d'après la littérature, les propriétés du PNIPAM en solution aqueuse ainsi que ses interactions avec les tensioactifs.

## I.1 Le PNIPAM, propriétés en solution

Comme le montre Schild dans la revue qu'il a consacré au poly(N-isopropylacrylamide) ou PNIPAM (Figure I.1) en 1992, ce polymère a été cité dans la littérature depuis les premiers brevets en 1956 avec une fréquence croissante [Schild 1992].

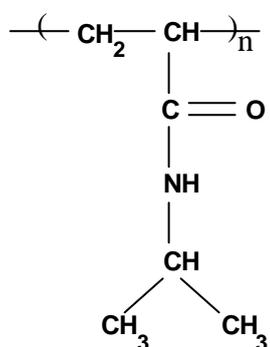


Figure I.1 : Poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM)

Cette popularité grandissante a pour origine la réponse à la température de cet homopolymère neutre en solution aqueuse. En effet, comme de nombreux polymères hydrosolubles tel le polyoxyde d'éthylène (POE), le PNIPAM est un membre de la famille des polymères *thermosensibles*. Quand une solution de PNIPAM est chauffée au-delà d'une température critique appelée point de trouble, le polymère s'effondre et il y a séparation de phase. Ce comportement peut être mis à profit dans un grand nombre d'applications, en particulier dans le domaine de la biologie, le point de trouble du PNIPAM se situant à une température d'environ 32 °C, proche de celle du corps. La transition de phase du PNIPAM se produit également de manière abrupte ce qui en fait un excellent candidat pour étudier la transition structurale pelote-globule.

L'intérêt actuel pour le PNIPAM concerne plus particulièrement les gels chimiques qui présentent une importante variation de leur volume au passage de la température de transition. Cette propriété permet d'envisager comme application une libération contrôlée de principes actifs.

Avant de nous intéresser aux propriétés relativement mal connues du PNIPAM aux interfaces et en particulier à son interaction avec des tensioactifs à l'interface eau-air, nous allons dans ce qui suit résumer les différentes propriétés du PNIPAM en solution aqueuse et détailler quelques applications.

### I.1.1 LCST : définition, diagramme de phase

Contrairement aux polymères en solvant organique, le mélange binaire PNIPAM-eau présente une séparation de phase au chauffage. Ce système possède donc une température inférieure critique de solution (Lower Critical Solution Temperature ou LCST en anglais) qui le classe dans les systèmes dits à LCST. L'allure typique du diagramme de phase d'un système à LCST est présentée sur la Figure I.2. La LCST est définie comme le minimum de la courbe de démixtion, elle est donc associée à une fraction volumique en polymère précise,  $\phi_{LCST}$ . La température de transition à une fraction volumique en polymère quelconque,  $\phi$ , est appelée point de trouble. Dans la littérature, LCST et point de trouble sont souvent confondus.

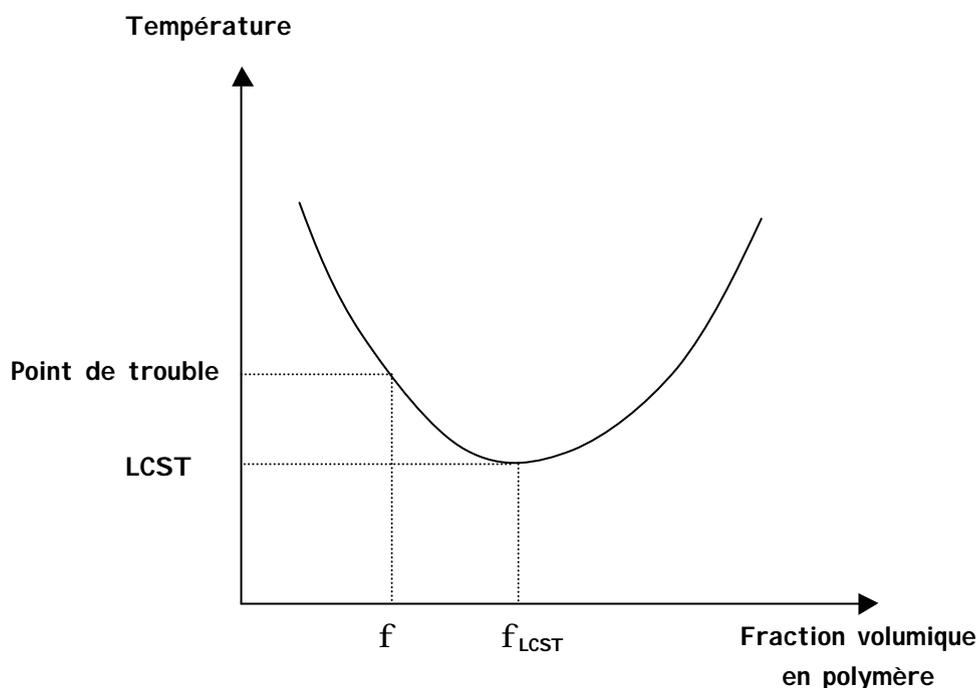


Figure I.2 : Diagramme de phase typique d'un système à LCST.

### ***Origine de la LCST***

Le comportement d'un polymère en solution est le reflet des interactions monomère-monomère, monomère-solvant et solvant-solvant. Dans le cas de l'eau, les interactions solvant-solvant sont particulièrement fortes et originales et se manifestent dans une structure partiellement ordonnée [Tanford 1991]. La réponse du PNIPAM à la température en solution aqueuse a une origine à la fois enthalpique et entropique [Schild 1992]. Aux températures inférieures à la LCST, la solubilité du PNIPAM dans l'eau est attribuée à la formation de liaisons hydrogène entre la partie polaire (amide) du PNIPAM et les molécules d'eau. Cette interaction conduit à un terme d'enthalpie exothermique. Cependant, les molécules d'eau, ne pouvant pas créer de liaisons hydrogène avec les groupements isopropyl apolaires du PNIPAM, doivent se réorienter autour d'eux. Il y a alors formation d'une structure figée de type cage appelée clathrate. Ce phénomène connu sous le nom d'effet hydrophobe [Tanford 1991] impose une diminution de l'entropie de mélange. Aux températures inférieures à la LCST, c'est l'enthalpie de mélange fortement négative qui va l'emporter sur la réduction de l'entropie et permettre la solubilité des molécules de PNIPAM dans l'eau.

Lorsque la température est élevée au-delà de la LCST, la séparation de phase résulte de deux effets :

- l'augmentation de l'entropie due à la libération des molécules d'eau autour des groupements isopropyl lorsque ceux-ci s'associent de manière similaire à la micellisation des molécules amphiphiles.
- L'augmentation de l'enthalpie entraînée par la rupture ou l'affaiblissement des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements amides.

La contribution respective de chacun des deux effets à la séparation de phase à la LCST est encore débattue. Si la concentration en polymère est suffisante, le remplacement des interactions polymère-solvant par des interactions polymère-polymère et solvant-solvant conduit à une précipitation des macromolécules.

### ***Diagramme de phase du PNIPAM***

Parmi les publications concernant le PNIPAM, l'article de Heskins et Guillet de 1968 est une référence incontournable citée plus de 400 fois à ce jour [Heskins 1968]. Ces auteurs

ont en effet les premiers donnés un diagramme de phase du PNIPAM dans l'eau et en ont déduit les propriétés thermodynamiques du système.

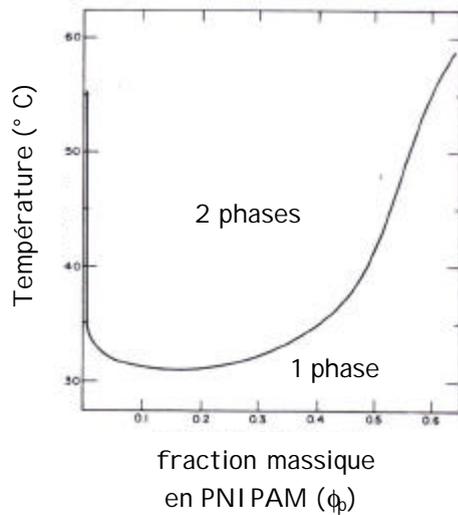


Figure I.3 : Diagramme de phase PNIPAM-eau d'après [Heskins 1968].

Le diagramme proposé par Heskins et Guillet (Figure I.3) à partir de la combinaison de mesures optiques du point de trouble et d'expériences de centrifugation est le plus complet à ce jour. D'après ces auteurs, la LCST est atteinte pour une fraction en PNIPAM égale à 15 % en poids et vaut 31 °C. Après une pente très raide pour une fraction massique en polymère  $\phi_p < 0,01$ , le diagramme de phase obtenu par ces auteurs est relativement plat jusqu'à  $\phi_p = 0,4$ .

Plus récemment, d'autres auteurs se sont intéressés au diagramme de phase du PNIPAM dans l'eau. Fujishige *et al.* ont reporté à partir de mesure de transmission de la lumière une transition de phase à 31 °C indépendante à la fois de la masse molaire entre  $5 \cdot 10^4$  et  $840 \cdot 10^4$  g/mol et de la concentration en polymère dans la gamme 0,01-1 % en poids [Fujishige 1989]. Les résultats de diffusion de la lumière de Ricka *et al.* [Ricka 1990] montrent que le point de trouble du système PNIPAM-eau se situe entre 34 et 35 °C dans l'intervalle de concentration  $10^{-6} \% < C_p < 0,1 \%$  poids. Schild et Tirrell ont obtenu par calorimétrie un diagramme de phase plat entre  $C_p = 0,04 \%$  et  $0,4 \%$  poids [Schild 1990]. Seuls Boutris *et al.* d'après des mesures optiques, de calorimétrie et de transmission UV observent pour un échantillon de PNIPAM de petite masse ( $M_n = 9000$ ) une diminution du point de trouble de 42 à 31 °C entre 0,5 et 22 % poids de PNIPAM. Selon ces auteurs, la plus forte dépendance du point de trouble à la concentration en PNIPAM est obtenue pour  $C_p < 5 \%$  poids. Dans tous les cas, la transition observée est particulièrement abrupte.

En résumé, il apparaît que pour des masses molaires supérieures à 20000, le diagramme de phase du PNIPAM est plat sur une gamme de concentration étendue.

### ***Transition pelote gonflée-globule dense ou hydrophile - hydrophobe***

Différentes études sur les propriétés du PNIPAM en solution ont porté sur la transition conformationnelle pelote-globule et ont montré que la séparation de phase au chauffage en solution diluée se produisait en deux étapes distinctes [Binkert 1991, Ricka 1990, Wu 1995, Winnik 1990, Chee 1997, Gorelov 1997]:

- Chaque macromolécule subit d'abord un effondrement intramoléculaire qui la transforme d'une pelote gonflée en un globule dense,
- les globules individuels s'agrègent pour former de grosses particules colloïdales métastables qui donneront la phase macroscopique séparée.

Comme le montre la Figure I.4, la première étape d'effondrement se manifeste par une réduction marquée du rayon de giration des macromolécules. Le phénomène d'hystérésis est attribué à la formation de liaisons hydrogène intrachaîne à l'état de globule.

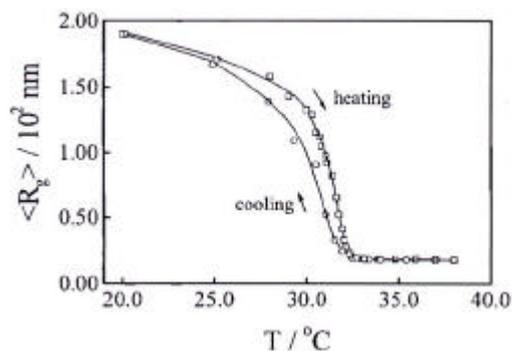


Figure I.4 : Effet de la température sur le rayon de giration moyen des chaînes de PNIPAM au cours des transitions pelote-globule et globule-pelote. D'après [Wang 1998]

### I.1.2 Qualité du solvant pour le PNIPAM

Même si la transition de phase du PNIPAM en solution aqueuse est abrupte, les propriétés physico-chimiques en solution ne varient pas aussi brutalement et sont affectées par la variation de température bien avant d'atteindre le point de trouble. Dans le paragraphe suivant, nous allons tenter de préciser de quelle manière varie la qualité du solvant pour le PNIPAM avant la LCST.

### ***Caractérisation par la mesure de l'exposant***

Kubota *et al.* ont mesuré la masse molaire,  $M_w$ , le rayon de giration,  $R_g$ , le rayon hydrodynamique,  $R_h$ , et le second coefficient du Viriel,  $A_2$  de différentes solutions aqueuses de PNIPAM par diffusion statique et dynamique de la lumière [Kubota 1990]. Ils en déduisent à une température de 20 °C les lois suivantes :

$$R_g \propto M_w^{0,54}$$

$$R_h \propto M_w^{0,54}$$

L'exposant 0,54 mesuré à 20 °C est intermédiaire entre les valeurs de 0,588 et 0,50 attendues respectivement en bon solvant en régime de volume exclu et en solvant  $\theta$ . La conformation du PNIPAM à 20 °C dans l'eau est, d'après ces auteurs, celle d'une chaîne flexible gonflée.

### ***Caractérisation par le second coefficient du viriel***

Pour qualifier la qualité du solvant pour le PNIPAM dans l'eau, nous avons comparé dans les tableaux Tableau I.1 et

Tableau I.2 les valeurs de  $A_2$  obtenues par différents auteurs pour le PNIPAM, le POE et le PAM respectivement pour une masse molaire de  $6,7 \cdot 10^6$  et de  $2,5 \cdot 10^5$  en précisant la température [Kubota 1990, Kawaguchi 1997, Kanda 1985].

Le polyacrylamide est un polymère neutre hydrophile présentant une température supérieure critique de solubilité (Upper Critical Solution Temperature ou UCST en anglais) autour de  $-8$  °C. A température ambiante, ce polymère est en condition de bon solvant avec un second coefficient du viriel positif [Kanda 1985]. Le POE possède quant à lui à la fois une UCST et une LCST valant respectivement  $-8$  °C et 103 °C. A température ambiante, le POE est loin de ces deux limites de solubilité et se comporte également comme un polymère flexible linéaire classique en bon solvant [Kawaguchi 1997].

Tableau I.1 : Comparaison des valeurs de  $A_2$  pour trois polymères de masse  $M_w = 6,7 \cdot 10^6$  g/mol.

Polymère	$M_w$ (g/mol)	T (°C)	$A_2$ (cm <sup>3</sup> mol g <sup>-2</sup> )
PNIPAM	$6,7 \cdot 10^6$	20	$1 \cdot 10^{-4}$
POE	$6,7 \cdot 10^6$	25	$1,6 \cdot 10^{-4}$
PAM	$6,7 \cdot 10^6$	18.5	$1,1 \cdot 10^{-4}$

Tableau I.2 : Comparaison des valeurs de  $A_2$  pour trois polymères de masse  $M_w = 2,5 \cdot 10^5$  g/mol.

Polymère	$M_w$ (g/mol)	T (°C)	$A_2$ (cm <sup>3</sup> mol g <sup>-2</sup> )
PNIPAM	$2,5 \cdot 10^5$	20	$2,8 \cdot 10^{-4}$
POE	$2,5 \cdot 10^5$	25	$3,1 \cdot 10^{-4}$
PAM*	$2,2 \cdot 10^5$	24,5	$3 \cdot 10^{-4}$

\*valeur de  $A_2$  constante quelle que soit la température entre 24,5 et 55 °C

Les valeurs données dans les Tableau I.1 et I.2 montrent que le second coefficient du viriel pour le PNIPAM dans l'eau à 20 °C est positif et seulement légèrement inférieur aux valeurs pour le PAM et le POE à 25 °C, température à laquelle ces deux polymères sont en bon solvant. Nous pouvons donc conclure de cette comparaison que le PNIPAM à 20 °C est en bon solvant.

#### **Variation du $A_2$ du PNIPAM avec la température**

Les résultats de Kubota *et al.* concernant la variation du deuxième coefficient du viriel avec la température pour un échantillon de PNIPAM de masse molaire  $9,1 \cdot 10^7$  sont reportés sur la Figure I.5. La décroissance quasi-linéaire de  $A_2$  avec la température montre que la qualité du solvant pour le PNIPAM diminue continûment quand la température augmente. La température à laquelle  $A_2$  est nul définit le point  $\theta$  qui vaut 30,6 °C d'après la Figure I.5.

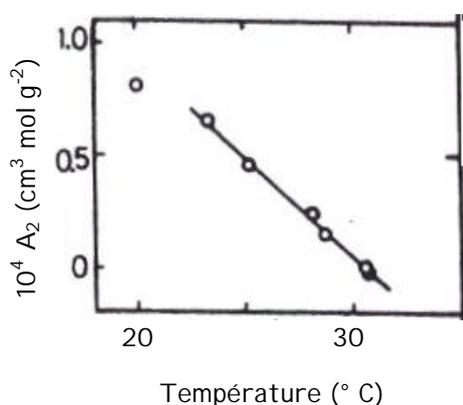


Figure I.5 : Effet de la température sur le second coefficient du viriel du PNIPAM dans l'eau.  $M_w = 9,1 \cdot 10^7$ . D'après [Kubota 1990].

Nous pouvons donc conclure que le PNIPAM dans l'eau passe continûment d'un bon solvant à un solvant  $\theta$  quand la température passe de 20 à  $\sim 31$  °C. Les propriétés en solution du PNIPAM dépendent donc fortement de l'écart entre la température du système et la température  $\theta$ ,  $T - \theta$ .

Citons deux exemples de cet effet sur les propriétés physico-chimiques de solutions de PNIPAM.

Entre 20 et 30 °C, avant le point de trouble, la viscosité de solutions de PNIPAM diminue de manière très sensible et continue sous l'effet de l'effondrement des chaînes gonflées [Tam 1992 et 1993]. A l'approche immédiate du point de trouble (30-33 °C), la viscosité augmente. Cet effet surprenant est attribué à une association intermoléculaire avant le point de trouble formant un réseau transitoire. Au-delà de la température de transition, la viscosité décroît fortement car les particules de PNIPAM flocculent

Un autre exemple de variation continue des propriétés physico-chimiques de solutions de PNIPAM avec la variation de la qualité du solvant est donné par l'augmentation continue du coefficient de sédimentation du PNIPAM dans l'eau entre 20 et 33 °C [Heskins 1968].

### I.1.3 Effet d'un cosoluté sur la transition de phase du PNIPAM

Il est possible de modifier dans le sens d'une diminution ou d'une augmentation le point de trouble d'une solution aqueuse de PNIPAM. Ceci peut être réalisé en introduisant dans le système binaire un cosoluté comme un tensioactif, un sel ou un cosolvant ou bien en insérant dans les chaînes de PNIPAM un comonomère. Selon les cas, le cosoluté ou le comonomère va modifier la structure de l'eau et/ou interagir avec le polymère. Nous allons dans ce qui suit décrire brièvement l'effet du sel, d'un cosolvant ou d'un comonomère sur la transition de phase du PNIPAM. Nous reviendrons plus en détails sur l'effet des tensioactifs anioniques au paragraphe I.2.2.

#### *Effet de sel*

L'addition de sel abaisse le point de trouble des solutions de PNIPAM. Schild et Tirrell ont montré que la série de Hofmeister était respectée en termes d'efficacité d'une série de sels à diminuer le point de trouble [Schild 1990].

### ***Effet d'un cosolvant***

L'introduction d'une fraction d'un cosolvant organique miscible avec l'eau comme le méthanol, l'éthanol, le THF ou le dioxane modifie fortement le point de trouble d'une façon non monotone [Schild 1991, Winnik 1990]. Pour de faibles fractions volumiques en cosolvant organique, le point de trouble est fortement abaissé et peut atteindre des températures négatives. Autrement dit, le PNIPAM soluble dans chacun des deux solvants séparément à température ambiante devient insoluble dans leur mélange. Ce phénomène est appelé co-nonsolvation. Pour des fractions en cosolvant organique un peu plus importantes, le point de trouble remonte et va jusqu'à disparaître.

### ***Effet d'un comonomère***

L'introduction de comonomères au sein de la chaîne de PNIPAM fournit des copolymères dont on peut faire varier la LCST entre 0 et 100 °C [Schild 1992]. Par exemple, la copolymérisation du NIPAM avec d'autres N-alkyl acrylamides induit une variation continue de la LCST vers le haut ou vers le bas respectivement selon que le comonomère possède un groupement N-alkyl plus petit ou plus grand que le groupement isopropyl. La nature du comonomère, hydrophile neutre ou chargé ou bien hydrophobe, influence la valeur de la nouvelle LCST et certains copolymères dérivés du PNIPAM présentent l'intérêt de former en solution des structures originales en fonction de la température. En particulier, nous avons étudié (Jean 2000 a) et b)) par diffusion des neutrons aux petits angles les structures en fonction de la température de copolymères de NIPAM et d'acrylamide (AM) d'une part, et de NIPAM et de diméthylamino propyl méthacrylamide (MADAP) d'autre part. Les monomères AM et MADAP sont hydrophiles et le MADAP est de plus ionisable. Le copolymère poly(NIPAM-60-AM-40) a ainsi un point de trouble autour de 75 °C. Les copolymères (NIPAM-MADAP) avec un nombre de MADAP compris entre 5 et 25 % présentent un point de trouble compris entre 36 et 80 °C selon le taux de charge.

L'introduction de comonomères offre donc une très grande flexibilité dans la valeur de la LCST qui permet d'envisager des applications à des usages très spécifiques.

### I.1.4 Applications du PNIPAM

L'intérêt majeur du PNIPAM, en termes d'applications, par rapport à d'autres polymères neutres hydrosolubles réside dans sa transition de phase abrupte à une température facilement accessible. Comme nous l'avons vu, cette transition s'accompagne de changements de structure et d'hydrophobicité qui permettent une très grande modulation des propriétés du PNIPAM avec la température. De plus, l'addition d'un cosoluté ou d'un comonomère offre la possibilité de faire varier à loisir la valeur de la LCST. Cette très grande flexibilité de la LCST permet d'envisager des applications à des usages très spécifiques.

Par exemple, la viscosité des solutions aqueuses de PNIPAM diminue très fortement quand la température augmente ou peut être augmentée en présence de tensioactifs ou de comonomères hydrophobes. Grâce à ces propriétés rhéologiques particulières modifiables avec la température, le PNIPAM et ses dérivés ont été utilisés comme agent épaississant dans le domaine des enduits et également pour la récupération assistée du pétrole.

Les applications potentielles les plus importantes du PNIPAM à ce jour concernent le domaine biologique. La proximité entre la température de transition de phase du PNIPAM (LCST~32 °C) et la température du corps a été en particulier mise à profit dans le développement de nouvelles techniques de diagnostic biomédical. Dans ce sens, Chen et Hoffman [Chen 1990] ont synthétisé le conjugué de la protéine A et du PNIPAM et l'ont utilisé pour la séparation de l'immunoglobuline humaine (IgG) (Figure I.6). Lorsque le conjugué PNIPAM-protéine A est introduit dans le milieu contenant le mélange de protéines, il lie spécifiquement l'IgG pour former un complexe PNIPAM-protéine A-IgG. La séparation du complexe s'effectue ensuite simplement par précipitation par chauffage au-delà de la LCST.

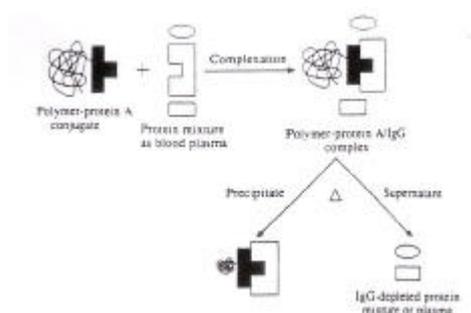


Figure I.6 : Principe de la séparation de l'IgG par précipitation induite par la température d'après [Chen 1990].

Une alternative à l'utilisation de polymères en solution pour le diagnostic biomédical est l'usage de polymères sous forme particulaire, c'est-à-dire de latex. Ces particules présentent en effet l'avantage d'offrir une très grande surface qui permet la fixation d'une quantité importante de molécules biologiques.

Pichot *et al.* ont ainsi utilisé le PNIPAM pour synthétiser des latex thermosensibles [Meunier 1994, Zhou 1998, Pichot 1999]. Dans ce cas, la transition hydrophile-hydrophobe du PNIPAM au passage du point de trouble permet l'adsorption de protéines. Plus généralement, ces latex peuvent servir à la *séparation* et à la *concentration* d'acides nucléiques et de protéines (Figure I.7).

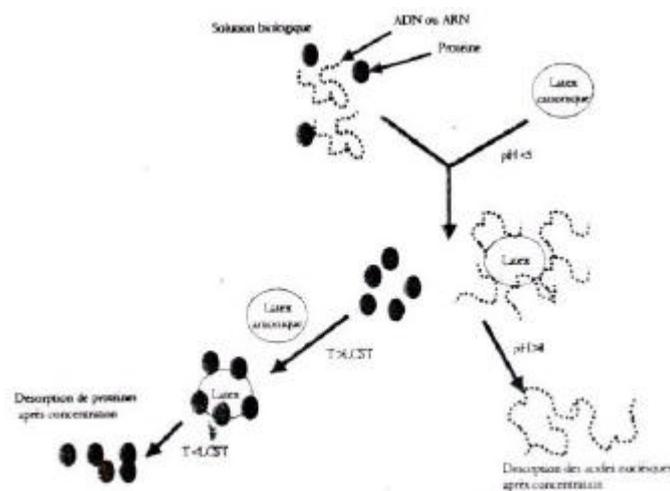


Figure I.7 : Principe de la séparation et de la concentration d'acides nucléiques et de protéines à l'aide de latex thermosensibles d'après [Pichot 1999].

## I.2 Interaction polymère-tensioactifs en volume

Nous nous proposons dans ce manuscrit d'étudier l'interaction entre le PNIPAM et des tensioactifs, en particulier le SDS, à l'interface eau-air. Avant cela, nous allons dans ce qui suit d'une part présenter généralement les principales caractéristiques de l'interaction entre des polymères neutres hydrosolubles et des tensioactifs puis d'autre part décrire les effets en volume du SDS sur des solutions de PNIPAM.

## I.2.1 Concentrations critiques et moteur de l'interaction

On distingue trois grands types de couple polymère-tensioactif où les deux espèces interagissent entre elles en solution aqueuse :

- polymère neutre hydrosoluble-tensioactif ionique
- polyélectrolyte-tensioactif de charge opposée
- polymère modifié hydrophobe (polymère associatif)-tensioactif.

Alors que les forces dominantes responsables de l'interaction sont assez claires pour les deux dernières catégories, le moteur de l'interaction dans les systèmes polymère neutre-tensioactif chargé auxquels nous allons nous intéresser est moins évident. Ces systèmes ont donc suscité un grand intérêt à la fois théorique et expérimental [Goddard 1993, chapitres 4 et 5]. Les deux systèmes polymère neutre hydrosoluble-tensioactif ionique les plus largement étudiés sont les systèmes POE-SDS et PVP-SDS (PVP= polyvinylpyrrolidone).

### ***Concentration d'agrégation critique et saturation des chaînes***

Dans un système de concentration fixe en polymère dans lequel sont ajoutées des quantités croissantes de tensioactifs, Jones a défini en 1967 deux concentrations critiques en tensioactif que nous appellerons CAC et  $x_2$  [Jones 1967]. La CAC, pour Concentration d'Agrégation Critique, est la concentration seuil à partir de laquelle l'interaction entre le polymère et le tensioactif se produit. Agrégation a ici le sens de formation d'agrégats de tensioactifs, c'est-à-dire de micelles liées au polymère.  $x_2$  est la concentration en tensioactif pour laquelle le polymère est saturé de tensioactifs. Ces deux concepts essentiels pour comprendre et étudier les interactions polymère-tensioactif s'illustrent simplement par des courbes de tension de surface.

Nous avons reproduit sur la Figure I.8 les courbes de tension de surface classiques de solutions de SDS pour différentes concentrations en PVP en fonction de la concentration en SDS [Lange 1971 ou Purcell]. Des résultats identiques sur ce système ont été obtenus par Purcell *et al.* et Chari *et al.* [Chari 1991, Purcell 1998]. Les caractéristiques essentielles de ces courbes sont également très semblables à celles obtenues avec le système POE-SDS [Cabane 1977, Cooke 1998] et se résument ainsi :

En présence de polymère, la courbe de tension de surface présente les deux transitions mentionnées plus haut aux concentrations CAC et  $x_2$ . La concentration CAC représente le

seuil de formation de complexes polymère-tensioactif. Au-delà de cette concentration, nous observons un plateau de tension de surface qui reflète une activité constante des molécules de SDS. Cela signifie que les monomères de tensioactif ajoutés le long du plateau sont consommés pour former en volume des agrégats liés au polymère jusqu'à ce que les chaînes soient saturées de tensioactifs. Au-delà de  $x_2$ , l'activité est constante ce qui signifie qu'il se forme en volume des micelles libres non liées au polymère.

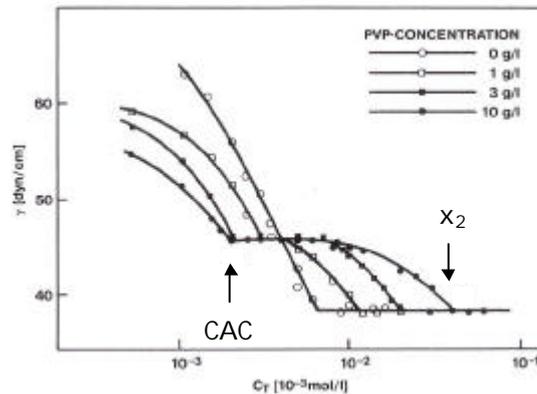


Figure I.8 : Tension de surface de solutions aqueuses de SDS pour différentes concentrations en PVP D'après [Lange 1971].

La Figure I.8 montre également que  $x_2$  augmente directement avec la concentration en polymère alors que la CAC y est peu sensible sauf pour les très petites quantités de polymère.

Dans les cas où le polymère est lui-même fortement tensioactif, comme c'est le cas pour le poly(oxyde de propylène) (POP) et également comme nous le verrons, pour le PNIPAM, les résultats de tension de surface sur le système mixte sont plus difficiles à interpréter.

### ***Quel est le moteur de la formation de complexes polymères neutres hydrosolubles-tensioactifs chargés ?***

Avant de s'intéresser à l'interaction polymère-tensioactif, il est utile de considérer dans un premier temps l'auto-association, c'est-à-dire la micellisation, d'un tensioactif ionique classique comme le SDS. Le moteur dominant de l'association est la réduction de l'aire de contact entre l'eau et les chaînes hydrocarbonées du tensioactif. Cependant, la micellisation résulte d'un équilibre délicat entre plusieurs forces favorisant ou s'opposant à l'interaction. En particulier, la force principale résistante à l'agrégation est la répulsion électrostatique entre

têtes polaires chargées quand ces dernières sont rassemblées à la périphérie de la micelle. La forte densité de charge résultante dans cette zone va favoriser la condensation des contre-ions pour diminuer le potentiel électrostatique et la répulsion entre les têtes. Ne serait-ce que pour des raisons de contraintes géométriques, il est important de garder à l'esprit que dans le modèle des micelles sphériques, la distance entre têtes polaires à la périphérie de la micelle est considérable à une échelle moléculaire. Une fraction de cette surface sera couverte de contre-ions mais une partie majoritaire sera constituée de chaînes hydrocarbonées exposées à l'eau, ce qui est une situation énergétiquement très défavorable (Figure I.9).

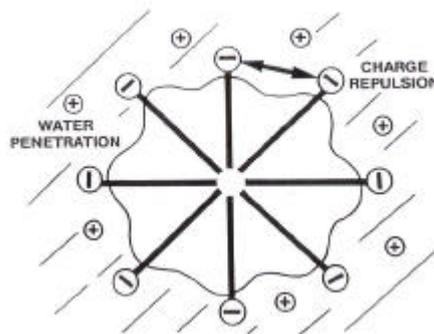


Figure I.9 : Représentation schématique d'une micelle de tensioactif anionique comme le SDS d'après Goddard [1993].

En conséquence, tout agent capable de réduire l'une et/ou l'autre des interactions défavorables (répulsion entre les têtes ou grande surface de contact eau-chaînes hydrocarbonées) va promouvoir la micellisation. Une première méthode classique est l'introduction de sel qui écranter les répulsions entre têtes et une seconde est l'addition d'un cotensioactif de type alcool à chaîne courte qui va s'insérer dans la micelle.

Considérons maintenant un polymère neutre hydrosoluble composé typiquement de zones hydrophiles et de régions hydrophobes. Si la macromolécule est suffisamment flexible, alors il est possible d'envisager une configuration permettant à la fois une association ion-dipôle entre la tête ionique du tensioactif et la partie hydrophile de la chaîne de polymère et un contact entre les régions hydrophobes du polymère et l'aire hydrocarbonée de la micelle exposée à l'eau. Cette configuration permet d'écranter des répulsions électrostatiques et diminue l'aire hydrocarbonée exposée à l'eau. Il est possible, grâce au modèle d'interaction entre une polymère neutre et des tensioactifs ioniques développé par Ruckenstein et Nagarajan, de calculer les valeurs de la CAC de différents systèmes à partir d'un certain nombre de paramètres [Nagarajan 1979].

### ***Structure des complexes polymère neutres-tensioactifs anioniques***

La structure permettant de relaxer une partie des deux contraintes décrites envisagée par différents auteurs est appelée structure de chapelet. Elle est constituée d'une macromolécule décorée de micelles de tensioactifs (Figure I.10) [Shirahama 1974, Cabane 1977]. Cabane et Duplessix ont étudié en détails par diffusion des neutrons aux petits angles la structure de complexes POE-SDS [Cabane 1982, 1985 et 1987]. Ils en déduisent en particulier la stœchiométrie des chapelets ainsi que les différentes tailles caractéristiques associées tant du point de vue du polymère que du tensioactif.

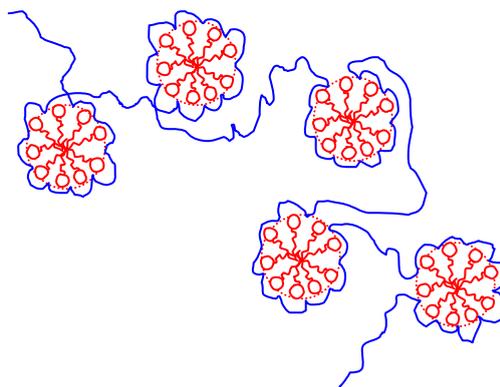


Figure I.10 : Représentation schématique de la structure de chapelets.

### ***Remarques sur la formation de complexes polymère-tensioactifs***

La formation de chapelets, c'est-à-dire de micelles de tensioactifs liées à la chaîne de polymère est énergétiquement plus favorable que l'autoassociation des molécules amphiphiles ce qui se manifeste dans une concentration d'agrégation critique (CAC) plus basse que la concentration micellaire critique (CMC).

Plusieurs conditions sont liées à la formation de la structure de chapelets :

- cette structure nécessite des chaînes de polymère suffisamment longues avec un squelette flexible

- plus le polymère est hydrophobe et plus l'interaction avec les tensioactifs aura lieu tôt à la fois en termes de concentration en tensioactifs et de longueur minimale de la chaîne de polymère. Parallèlement, les macromolécules très peu hydrophobes comme le PAM interagissent peu avec les tensioactifs.

- l'association avec les tensioactifs est renforcée quand, à l'interaction hydrophobe, s'ajoute une interaction hydrophile. C'est le cas du PVP avec les tensioactifs anioniques car ce polymère présente un résidu de charge positive sur chaque monomère qui permet une attraction électrostatique forte avec les têtes polaires de charge opposée.

## I.2.2 Interaction PNIPAM-SDS en volume

Eliassaf a montré en 1978 que l'addition de 1% de SDS à une solution diluée de PNIPAM repoussait le point de trouble jusqu'à une température proche de l'ébullition. Cet auteur a également observé une augmentation forte de la viscosité intrinsèque du polymère à température ambiante en présence de SDS. Ces deux observations sont des manifestations de l'interaction entre le PNIPAM et le SDS. Elles ont conduit différents groupes à s'intéresser plus en détails aux propriétés physico-chimiques de solutions aqueuses de PNIPAM et de SDS.

### *Propriétés physico-chimiques du système PNIPAM-SDS*

Schild et Tirrell [Schild 1991] ont étudié d'une façon générale l'effet de tensioactifs anioniques de type n-alkyl sulfates pour  $1 \leq n \leq 16$  sur des solutions de PNIPAM. Leurs résultats de calorimétrie, de mesure optique du point de trouble et de fluorescence montrent que l'effet dépend de la valeur de n. Pour  $n \leq 4$ , il n'y a pas d'interaction avec le PNIPAM et l'addition de tensioactifs est équivalente à un ajout de sel et abaisse le point de trouble. Pour  $5 \leq n \leq 10$ , le tensioactif agit à faible concentration comme un sel en diminuant le point de trouble puis l'augmente dès que sa concentration dépasse la CAC. Plus n est grand et plus la CAC est basse et l'effet sur l'élévation du point de trouble important. Le SDS ( $n = 12$ ) élève quant à lui le point de trouble dès les faibles concentrations mais de façon progressive (Figure I.11). Les mesures de fluorescence révèlent que pour n supérieur ou égal à 5, il y a formation d'agrégats micellaires de tensioactifs liés au polymère à partir de la concentration d'agrégation critique (CAC). La transformation des macromolécules de PNIPAM neutres en chapelets chargés consécutive à l'addition de SDS au-delà de la CAC introduit une contribution électrostatique qui explique le décalage du point de trouble vers les plus hautes températures.

Schild et Tirrell ont appliqué le modèle de Nagarajan et Ruckenstein pour prédire la valeur de la CAC du système PNIPAM-SDS [Nagarajan 1979, Schild 1991]. La valeur théorique calculée est de  $0,73 \pm 0,18$  mM en très bon accord avec la valeur mesurée par ces mêmes auteurs par fluorescence égale à 0,79 mM. Il est important de noter que cette valeur est 10 fois plus faible que la CMC du SDS seul ( $CMC=8.10^{-3}$  M) ce qui reflète un gain énergétique important. Le moteur de l'association entre le PNIPAM et le SDS est majoritairement la réduction de l'aire de contact hydrophobe de la micelle avec l'eau, induite par l'ancrage des groupements isopropyl hydrophobes du PNIPAM.

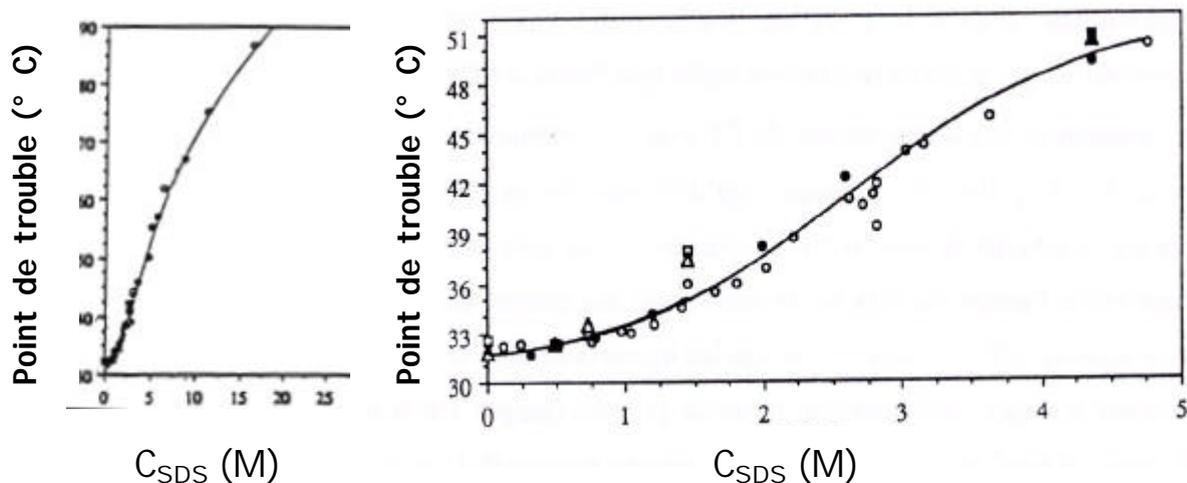


Figure 1.11 : Effet du SDS sur le point de trouble d'une solution de PNIPAM de concentration  $C_p = 0,4$  mg/ml d'après [Schild 1991] et

Wu et al [Wu 1993] ont montré que la CAC du système PNIPAM-SDS était, comme il est attendu, indépendante de la concentration en PNIPAM dans la gamme 0,05-0,3% poids.

Comme l'a remarqué Eliassaf, la viscosité des solutions de PNIPAM est modifiée par la présence de SDS. Staikos *et al.* [Staikos 1995, Mylonas 1998] ont montré que la viscosité réduite de solutions de PNIPAM dépendait fortement de la concentration en SDS. Il n'y a pas d'effet avant la CAC puis lorsqu'elle est atteinte les auteurs observent une légère diminution de la viscosité réduite. Ce minimum est suivi par une augmentation forte de la viscosité avec la concentration en SDS. Les auteurs expliquent le minimum de viscosité à la CAC par le repliement individuel des macromolécules autour d'une micelle provoquant la diminution de la taille de la chaîne en solution. L'augmentation de la viscosité qui suit est de manière classique attribuée à la transformation des macromolécules neutres en chapelets chargés.

Ricka *et al.* [Ricka 1990, Meewes 1991, Walter 1996] se sont intéressés à l'effet du SDS sur des solutions de PNIPAM lorsque la température est supérieure à la LCST du PNIPAM seul. Ils ont montré par diffusion de la lumière qu'aux températures supérieures à la LCST du PNIPAM seul, l'addition de SDS permettait une redissolution des macromolécules précipitées en deux étapes. L'introduction de petites quantités de SDS induit en premier lieu une redissolution *intermoléculaire* des chaînes de PNIPAM sous la forme de globules effondrés. Aux plus fortes concentrations en tensioactifs se produit une solubilisation

*intrachaine* qui transforme les globules en chaînes gonflées. Ces travaux ainsi que ceux de Schild et Tirrell peuvent être résumés dans un diagramme de phase du PNIPAM et du SDS dans l'eau présenté sur la Figure I.12.

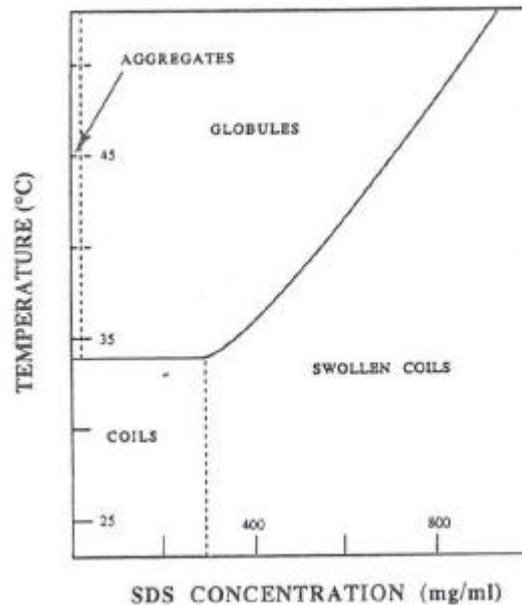


Figure I.12 : Diagramme de phase du système PNIPAM-SDS dans l'eau [Schild 1992].

### ***Structure des complexes PNIPAM-SDS en volume***

Lee et Cabane se sont intéressés aux structures des complexes PNIPAM-SDS en solution aqueuse [Lee 1997]. Pour cela, ils ont mesuré la diffusion des neutrons aux petits angles de solutions semi-diluées de PNIPAM en présence de SDS à des températures inférieures et supérieures à la LCST du PNIPAM pur. Cette technique présente l'avantage majeur de permettre d'étudier séparément les structures de polymère et du tensioactif en faisant varier le contraste des différents objets diffusants par substitution isotopique. Ces auteurs ont mené leur étude de la structure sous deux conditions de solvant :

En *bon solvant* ( $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), l'addition de molécules de SDS à une concentration supérieure à la CAC transforme les macromolécules neutres en chapelets chargés. Le rayon des micelles liées au polymère est de l'ordre de  $16\text{ \AA}$  et la distance entre deux micelles

consécutives sur une chaîne est d'environ 90 Å. Ces chapelets sont très similaires à ceux obtenus avec le système POE-SDS décrits en détails par Cabane et Duplessix [Cabane 1982, 1985, 1987].

En *mauvais solvant* ( $T = 40\text{ °C}$ ) les structures observées varient selon le rapport massique tensioactif sur polymère que nous noterons  $R$ .

Sans SDS, le système est séparé en une phase dense en PNIPAM et un excès d'eau. Aux faibles valeurs de  $R$  ( $R \leq 0,1$ ), le polymère précipité est fragmenté en particules colloïdales polydisperses de rayon moyen 200 Å. La stabilité des particules colloïdales riches en PNIPAM est assurée par des monomères de SDS à leur surface. Dans une région de transition définie par  $0,2 \leq R \leq 0,3$ , il y a coexistence entre des particules colloïdales et des chapelets. Par ailleurs, la taille des colloïdes diminue jusqu'à un rayon proche de 100 Å quand  $R$  augmente. Il faut également préciser que le passage d'une particule colloïdale à un chapelet intervient de façon abrupte et tient plus de la transition de phase que d'un phénomène progressif. Dans la gamme de  $R$  0,4-1, toutes les macromolécules de PNIPAM se trouvent sous la forme de chapelets solubilisés et le nombre d'agrégation des micelles liées au polymère augmente. Ces chapelets diffèrent de ceux rencontrés en bon solvant par une distance entre deux micelles consécutives réduite à 60 Å. Pour  $R > 1$ , les chaînes de PNIPAM sont saturées de micelles qui ont elles-mêmes atteint leur nombre d'agrégation maximale. Dans cette région il y a coexistence entre des micelles liées au PNIPAM et des micelles libres.

## II. La réflectivité des neutrons

### II.1 Introduction

La réflectivité des neutrons est une technique d'étude des surfaces et des interfaces. C'est un outil puissant qui permet d'obtenir la variation en composition normale à la surface d'un échantillon,  $\phi(z)$ , appelée profil de concentration (Figure II.1).

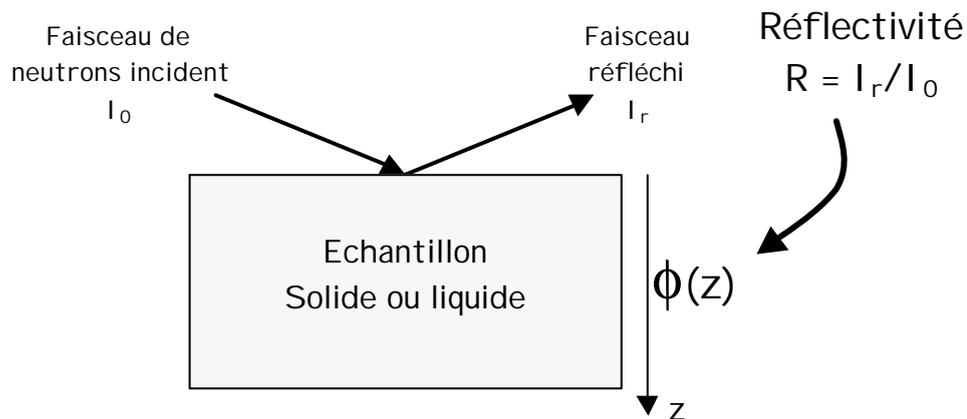


Figure II.1 : Principe et fonction de la réflectivité des neutrons

La faible absorption des neutrons, particules non chargées, autorise des profondeurs de pénétration de plusieurs centaines de nanomètres avec une très bonne résolution spatiale. C'est de plus une méthode non destructive et les mesures s'effectuent dans des conditions atmosphériques. Contrairement aux rayons X qui sont sensibles à la densité électronique, la diffusion des neutrons dépend de la longueur de diffusion du noyau. Cette quantité varie aléatoirement selon les éléments et les isotopes d'une même espèce chimique. La substitution isotopique, en particulier d'atomes d'hydrogène par des atomes de deutérium, modifie les indices de réfraction et va permettre d'une part d'obtenir de forts signaux de réflectivité et d'autre part de mesurer dans une couche mixte le profil de concentration de chaque espèce.

Idéalement, une transformée de Fourier des données de réflectivité donnerait directement la structure de l'échantillon dans la direction  $z$  perpendiculaire à la surface. Malheureusement, expérimentalement, l'information sur la phase est perdue lors de la mesure de l'intensité et l'inversion est impossible. Une autre limitation à l'application d'une transformée de Fourier est la gamme limitée de vecteurs de diffusion accessible. Pour obtenir

les informations recherchées, la démarche consiste à choisir un modèle de profil de densité et à calculer ensuite la réflectivité théorique correspondante qui sera comparée aux données expérimentales. Le traitement des données de réflectivité pose donc un problème de non-unicité du profil de densité puisque plusieurs profils correspondants à des modèles différents peuvent rendre compte de la réflectivité mesurée.

Deux méthodes peuvent être utilisées pour calculer la réflectivité. La première utilise des approximations, c'est le cas de la théorie cinématique fondée sur l'approximation de Born. Elle présente l'avantage d'indiquer quelle propriété de la surface entraîne tel ou tel phénomène en réflectivité. Cependant elle ne s'est pas encore révélée aussi intéressante dans l'interprétation des données que la méthode matricielle exacte. Cette seconde méthode permet de calculer la réflectivité à partir d'un profil de densité discrétisé en un nombre fini de couches.

La propagation des neutrons de faible énergie dans la matière est très semblable dans ces principes à celle d'une onde électromagnétique. Cela résulte de la nature ondulatoire des neutrons. Il sera ainsi possible en réflectivité des neutrons d'utiliser les équations de Maxwell et de définir des coefficients identiques à ceux de l'électromagnétisme.

## II.2 Equation de Schrödinger

La dualité onde-particule permet de définir les neutrons par une onde de propagation de longueur d'onde constante,  $\lambda$ , de vecteur d'onde :

$$k_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \tag{Eq. II-1}$$

d'énergie

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k_0^2 \tag{Eq. II-2}$$

et dont la fonction d'onde  $\psi$  vérifie l'équation de Schrödinger :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi(\mathbf{r}) + [E - V(\mathbf{r})]\psi(\mathbf{r}) = 0 \tag{Eq. II-3}$$

où  $m$  est la masse du neutron,  $E$  son énergie, et  $V$  le potentiel d'interaction neutron-matière.

### II.3 Interaction neutron-matière

Les neutrons interagissent avec la matière par l'interaction forte avec les noyaux atomiques. Le potentiel d'interaction à considérer est le pseudo-potentiel de Fermi qui s'écrit :

$$V_F = b \left( \frac{2\pi\hbar^2}{m} \right) \delta(r) \quad \text{Eq. II-4}$$

où  $\delta(r)$  est la fonction Dirac et  $b$  une grandeur physique mesurée expérimentalement, dépendant du noyau considéré, appelée longueur de diffusion. La longueur de diffusion rend compte de l'interaction entre un neutron et un noyau.  $b$  comprend une partie imaginaire et une partie réelle. La partie réelle rend compte de l'absorption du neutron par le noyau et dépend de la longueur d'onde de ce dernier. Pour les composés qui nous intéressent, l'absorption est négligeable et nous réduirons par la suite  $b$  à sa partie réelle. La partie réelle de  $b$  est positive dans le cas d'une interaction neutron-noyau répulsive et négative dans le cas d'une interaction attractive. La longueur de diffusion varie d'une espèce chimique à l'autre et également selon les isotopes d'une même espèce. En particulier, la longueur de diffusion de l'hydrogène est négative (interaction attractive) et celle du deutérium positive. Cette différence de signe est à l'origine de la technique de variation du contraste par substitution isotopique.

### II.4 Réflexion sur une surface plane

Considérons un faisceau de neutrons de longueur d'onde  $\lambda$  et de vecteur d'onde  $\mathbf{k}_i$  se réfléchissant sur une surface plane avec un angle d'incidence  $\theta$  (Figure II.2). Cette surface est définie par l'interface entre l'air, milieu d'indice  $n = 1$ , et un échantillon semi-infini d'indice de réfraction  $n$ .

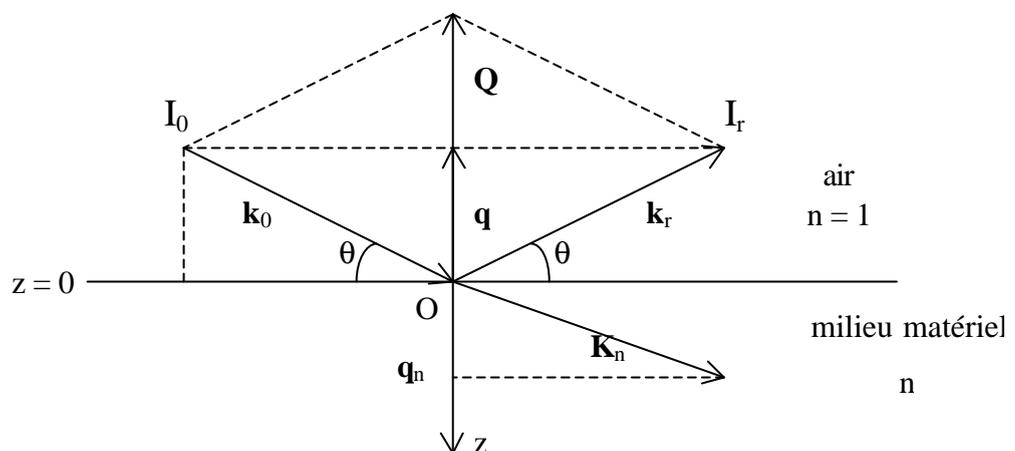


Figure II.2 : réflexion sur une surface plane

La réflectivité,  $R$ , est alors définie comme le rapport de l'intensité réfléchie de façon spéculaire (c'est-à-dire selon un angle égal à l'angle d'incidence) et de l'intensité incidente :

$$R = \frac{I_0}{I_r} \quad \text{Eq. II-5}$$

C'est une fonction uniquement du vecteur de diffusion,  $\mathbf{Q}$ , défini par

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k}_r - \mathbf{k}_i$$

$$Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad \text{Eq. II-6}$$

$\mathbf{Q}$  est égal au double du projeté du vecteur d'onde incident  $\mathbf{k}_0$  sur l'axe ( $Oz$ ) normal à la surface. En réflectivité, le vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$  est souvent remplacé par  $\mathbf{q} = \mathbf{Q}/2$ .

On suppose le milieu (et donc le potentiel  $V$ ) invariant dans le plan ( $xy$ ) parallèle à la surface. Il est alors possible de séparer les variables d'espace  $x, y$  et  $z$  et d'écrire l'équation I.3 selon  $z$ :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_z}{dz^2} + [E_z - V_z] \psi_z = 0 \quad \text{Eq. II-7}$$

Le potentiel  $V_z$  moyen dans la couche s'obtient par intégration du pseudo-potential de Fermi :

$$V_z = \frac{1}{v} \int V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{2\pi \hbar^2}{m} N b \quad \text{Eq. II-8}$$

où  $N$  désigne la densité atomique.

#### II.4.1 Indice de réfraction $n$

Soit  $\mathbf{k}_n$  le vecteur d'onde des neutrons dans le milieu d'indice  $n$ . La conservation de l'énergie en  $z = 0$  s'écrit :

$$E = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} + V_z \quad \text{Eq. II-9}$$

ce qui permet d'écrire :

$$k_n^2 = k_0^2 - 4\pi N b \quad \text{Eq. II-10}$$

Par définition, l'indice de réfraction,  $n$ , d'un milieu homogène est égal au rapport des vecteurs d'onde dans le milieu et dans le vide :

$$n^2 = \frac{k_n^2}{k_0^2} = 1 - \frac{\lambda^2}{\pi} Nb \quad \text{Eq. II-11}$$

La quantité  $1-n^2$  est généralement très inférieure à 1 ce qui permet d'obtenir  $n$  par un développement limité au premier ordre :

$$n = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} Nb \quad \text{Eq. II-12}$$

#### II.4.2 Angle et vecteur de diffusion critiques

Après redéfinition de l'indice de réfraction, la loi de Snell-Descartes s'applique à l'interface entre l'air d'indice 1 et le milieu d'indice  $n$  :

$$\cos \theta = n \cos \theta_n \quad \text{Eq. II-13}$$

Pour des valeurs de  $n < 1$ , il y aura réflexion totale pour des valeurs de  $\theta$  plus petites que l'angle critique  $\theta_c$  défini de façon à avoir à  $\theta = \theta_c$ ,  $\theta_n = 0$ , soit :

$$\cos \theta_c = n \quad \text{Eq. II-14}$$

Les équations I.10 et I.12 permettent d'écrire :

$$1 - (\sin \theta_c)^2 = 1 - \frac{\lambda^2}{\pi} Nb \quad \text{Eq. II-15}$$

d'où

$$\sin \theta_c = \sqrt{\frac{Nb}{\pi}} \lambda \quad \text{Eq. II-16}$$

le vecteur de diffusion critique  $q_c$  est donc défini par :

$$q_c = Q_c / 2 = \frac{2\pi \sin \theta_c}{\lambda} = \sqrt{4\pi Nb} \quad \text{Eq. II-17}$$

Il ne dépend que de la densité de longueur de diffusion du matériau

#### II.4.3 Calcul de $q_n$

Le potentiel  $V_z$  peut maintenant s'écrire

$$V_z = \frac{\hbar^2}{2m} q_c^2 \quad \text{Eq. II-18}$$

L'équation de Schrödinger I.6 devient alors

$$\frac{d^2 \psi_z}{dz^2} + (q^2 - q_c^2) \psi_z = 0 \quad \text{Eq. II-19}$$

Ce qui conduit à définir le vecteur de diffusion  $q_n$  par

$$q_n^2 = q^2 - q_c^2 = q^2 - 4\pi N b_n \quad \text{Eq. II-20}$$

L'équation I.17 prend alors la forme simplifiée

$$\frac{d^2 \psi_z}{dz^2} + q_n^2 \psi_z = 0 \quad \text{Eq. II-21}$$

dont la solution s'écrit

$$\psi_n(z) = A_n e^{iq_n z} + B_n e^{-iq_n z} \quad \text{Eq. II-22}$$

## II.5 Réflexion sur un milieu stratifié

Pour calculer la réflectivité dans les cas les plus simples, il est possible d'utiliser les équations de Fresnel qui font intervenir les coefficients de réflexion et de transmission en amplitude,  $r$  et  $t$ . Toutefois, au-delà de 3 à 4 couches discrètes il est nécessaire d'utiliser la **théorie dynamique** qui consiste à écrire les conditions de continuité des fonctions d'ondes et de leurs gradients à chaque interface. Cette théorie décrit rigoureusement la réflectivité spéculaire des surfaces planes.

Considérons, d'une façon générale, la propagation d'une onde plane associée aux neutrons d'un milieu homogène d'indice  $n$  vers un milieu homogène d'indice  $n+1$  à la côte  $z_n$ .

Les solutions de l'équation de Schrödinger sont

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi_n(z) = A_n e^{iq_n z} + B_n e^{-iq_n z} \text{ dans le milieu } n \\ \psi_{n+1}(z) = A_{n+1} e^{iq_{n+1} z} + B_{n+1} e^{-iq_{n+1} z} \text{ dans le milieu } n+1 \end{array} \right. \quad \text{Eq. II-23}$$

avec  $q_n$  défini dans l'équation I.18 et  $A_n$  et  $B_n$  les amplitudes respectives des faisceaux entrant et sortant.

les conditions de continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée première par rapport à  $z$  en  $z_n$  donnent

$$\mathbf{y}'_n(z_n) = \mathbf{y}'_{n+1}(z_n) = u'(z_n) \quad \text{Eq. II-24}$$

Il est alors possible d'exprimer les coefficients  $A_n$  et  $B_n$  de la façon suivante :

$$\begin{cases} A_n = \frac{i q_n u(z_n) + u'(z_n)}{2 i q_n} e^{-i q_n z_n} \\ B_n = \frac{i q_n u(z_n) - u'(z_n)}{2 i q_n} e^{i q_n z_n} \end{cases} \quad \text{Eq. II-25}$$

La réflectivité en  $z=z_n$  est égale par définition au rapport de l'intensité  $|B_n|^2$  de l'onde réfléchie par le milieu  $n+1$  et de l'intensité de  $|A_n|^2$  de l'onde incidente provenant du milieu  $n$  :

$$R = \frac{|B_m|^2}{|A_m|^2} = \left| \frac{1 - \frac{u'(z_n)}{i q_n u(z_n)}}{1 + \frac{u'(z_n)}{i q_n u(z_n)}} \right|^2 \quad \text{Eq. II-26}$$

### II.5.1 Interface idéale : réflectivité de Fresnel

Remplaçons le milieu  $n$  par l'air d'indice 1 et le milieu  $n+1$  par un substrat d'indice  $n_s$ . La réflectivité pour ce système est appelée réflectivité de Fresnel,  $R_F$ . Dans notre étude, la réflectivité de Fresnel sera la réflectivité à l'interface entre l'air et le solvant.

Dans le substrat, aucune onde ne provient de  $z = \infty$  et par conséquent  $B_{n+1}=B_s=0$ . La normalisation de la fonction d'onde  $\psi_s$  impose de plus  $A_s = 1$ .

Les fonctions d'onde dans l'air et dans le substrat s'écrivent donc :

$$\Psi_{\text{air}}(z) = A e^{i q z} + B e^{-i q z}$$

$$\Psi_s(z) = e^{i q_s z} \quad \text{Eq. II-27}$$

Les équations de continuité en  $z = 0$  permettent d'obtenir  $A$  et  $B$

$$A = \frac{q + q_s}{2}$$

$$B = \frac{q - q_s}{2}$$

Eq. II-28

La réflectivité de Fresnel est donc

$$R_F = \left| \frac{B}{A} \right|^2 = \left| \frac{q - q_s}{q + q_s} \right|^2 = \left| \frac{q - \sqrt{q^2 - q_c^2}}{q + \sqrt{q^2 - q_c^2}} \right|^2$$

Eq. II-29

En présence d'une rugosité de surface,  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ , la réflectivité de Fresnel est modifiée par un facteur de Debye-Waller et devient :

$$R'_F = R_F \exp(-4q_c^2 \langle \sigma^2 \rangle^{1/2})$$

La réflectivité de Fresnel en fonction de  $q$  à l'interface entre l'air et un substrat d'eau lourde ( $N_{D2O} = 6,37 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) est représentée sur la figure I-2. L'angle d'incidence  $\theta$  a été choisi égal à  $1,3^\circ$ . Pour  $q < q_c$ , la réflexion est totale et  $R_F = 1$ .

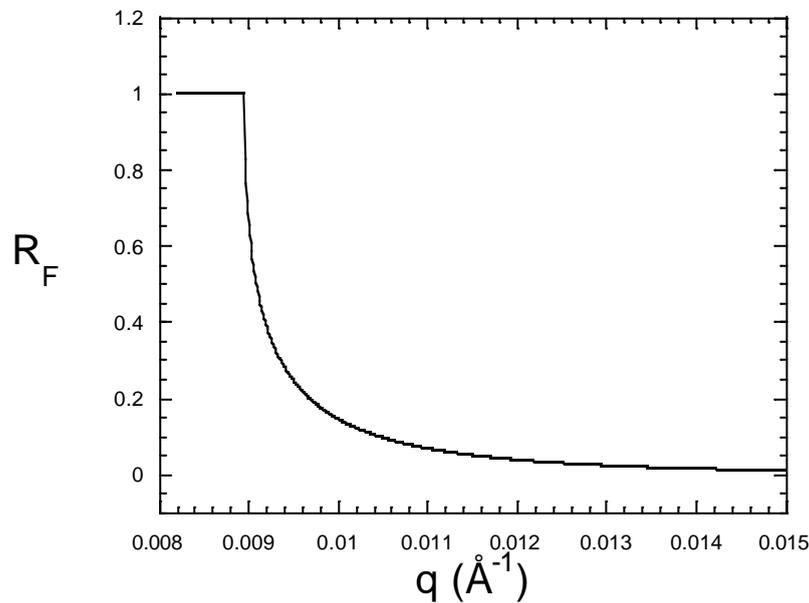


Figure II.3: Réflectivité de Fresnel sur une surface parfaitement plane entre l'air et l'eau lourde.

## II.5.2 Monocouche homogène sur un substrat infini

Considérons maintenant une monocouche d'indice  $n=n_1$  et d'épaisseur  $d$  entre l'air d'indice  $n = 1$  et un substrat d'indice  $n_s$  et d'épaisseur infinie (Figure II.4).

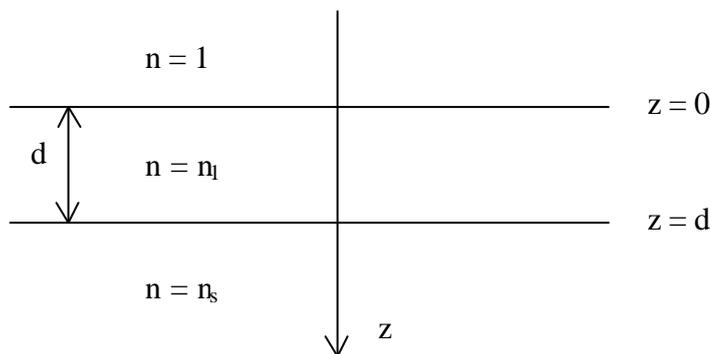


Figure II.4 : Monocouche homogène sur un substrat infini

Les conditions de continuité I.22 appliquées en  $z = 0$  et en  $z = d$  donnent pour ce système :

$$\begin{aligned}
 A_0 + B_0 &= A_1 + B_1 \\
 A_0 q_0 - B_0 q_0 &= A_1 q_1 - B_1 q_1 \\
 A_1 e^{iq_1 d} + B_1 e^{-iq_1 d} &= A_s e^{iq_s d} \\
 A_1 q_1 e^{iq_1 d} - B_1 q_1 e^{-iq_1 d} &= A_s q_s e^{iq_s d}
 \end{aligned}
 \tag{Eq. II-30}$$

Ces expressions se prêtent au formalisme matriciel qui consiste à écrire une matrice de transfert pour chaque interface. Les équations I.28 sont équivalentes à :

$$\begin{aligned}
 \begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} (1 + q_1/q_0)/2 & (1 - q_1/q_0)/2 \\ (1 - q_1/q_0)/2 & (1 + q_1/q_0)/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} \\
 \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} (1 + q_s/q_1)e^{iq_s d} e^{-iq_1 d}/2 & (1 + q_s/q_1)e^{-iq_s d} e^{-iq_1 d}/2 \\ (1 + q_s/q_1)e^{iq_s d} e^{iq_1 d}/2 & (1 + q_s/q_1)e^{-iq_s d} e^{iq_1 d}/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_s \\ B_s \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

avec  $q_s$  et  $q_1$  définis par la relation I.18

Le calcul détaillé donne la réflectivité d'une monocouche sur un substrat infini :

$$R = \frac{\cos(2q_1 d) \left[ 1 + \left(\frac{q_s}{q}\right)^2 - \left(\frac{q_1}{q}\right)^2 - \left(\frac{q_s}{q_1}\right)^2 \right] + 1 - 4 \frac{q_s}{q} + \left(\frac{q_s}{q}\right)^2 + \left(\frac{q_1}{q}\right)^2 + \left(\frac{q_s}{q_1}\right)^2}{\cos(2q_1 d) \left[ 1 + \left(\frac{q_s}{q}\right)^2 - \left(\frac{q_1}{q}\right)^2 - \left(\frac{q_s}{q_1}\right)^2 \right] + 1 + 4 \frac{q_s}{q} + \left(\frac{q_s}{q}\right)^2 + \left(\frac{q_1}{q}\right)^2 + \left(\frac{q_s}{q_1}\right)^2}
 \tag{Eq. II-31}$$

### II.5.3 Généralisation à un nombre quelconque de couches

Comme nous l'avons vu dans l'exemple de la monocouche sur un substrat infini, la théorie dynamique se prête au formalisme matriciel. La méthode se généralise donc à un nombre quelconque de couches sur le substrat.

Considérons  $m$  couches déposées sur un substrat  $s$ . Comme précédemment, les équations de continuité s'écrivent pour chaque interface  $n$  avec  $n$  variant de 0 à  $s$  :

$$\begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (1 + q_{n+1}/q_n)e^{iq_{n+1}d_n}e^{-iq_n d_n}/2 & (1 + q_{n+1}/q_n)e^{-iq_{n+1}d}e^{-iq_n d}/2 \\ (1 + q_{n+1}/q_n)e^{iq_{n+1}d_n}e^{iq_n d_n}/2 & (1 + q_{n+1}/q_n)e^{-iq_{n+1}d}e^{iq_n d}/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{n+1} \\ B_{n+1} \end{pmatrix} \quad \text{Eq. II-32}$$

$$\text{soit } \begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix} = M_n \begin{pmatrix} A_{n+1} \\ B_{n+1} \end{pmatrix} \quad \text{Eq. II-33}$$

$M_n$  est appelée matrice de transfert

On obtient ensuite par récurrence :

$$\begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix} = M_0 \dots M_n \dots M_m \begin{pmatrix} A_s \\ B_s \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} A_s \\ B_s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{21} \\ M_{12} & M_{22} \end{pmatrix} \quad \text{Eq. II-34}$$

et la réflectivité est donnée par :

$$R = \left| \frac{M_{12}}{M_{11}} \right|^2 \quad \text{Eq. II-35}$$

## II.6 Cas d'une couche de polymère

Dans le cas d'une couche de polymère  $p$  adsorbée sur un substrat  $s$ , le potentiel interfacial  $V(z)$  peut s'écrire :

$$V(z) = 4p(Nb_p - Nb_s) \times (f(z) - f_\infty) \quad \text{Eq. II-36}$$

où  $Nb_p$  et  $Nb_s$  sont respectivement les densités de longueur de diffusion du polymère et du solvant et où  $f(z)$  désigne le profil de concentration en monomères en fonction de la distance  $z$  à la surface. La quantité  $\Delta Nb = Nb_p - Nb_s$  est le contraste. L'allure de la courbe de réflectivité dépend fortement de son signe.

La réflectivité dans le cas d'une couche de polymère adsorbée s'obtient en résolvant l'équation I.6 avec le potentiel défini en I.34 et en tenant compte des conditions aux limites.

La résolution analytique n'est possible que dans quelques cas particuliers, par exemple quand  $V(z)$ , c'est-à-dire  $\phi(z)$ , est une fonction en escalier. Dans le cas contraire, il faut résoudre numériquement l'équation I.6 pour différentes valeurs de  $q$ . C'est ce que permet le programme de calcul de la réflectivité à partir de différents profils mis au point par Olivier Guiselin au cours de sa thèse que nous avons utilisé.

## II.7 Principe de mesure d'une courbe de réflectivité

La réflectivité est définie comme le rapport de l'intensité du faisceau réfléchi par l'échantillon et de l'intensité du faisceau incident. Une expérience de réflectivité consiste donc à mesurer ces deux grandeurs pour différentes valeurs du vecteur de diffusion. Pour obtenir différentes valeurs de  $q$ , on peut soit utiliser un faisceau de neutrons monochromatique et faire varier l'angle d'incidence  $\theta$ , soit faire varier la longueur d'onde  $\lambda$  à angle d'incidence fixe. Les réflectomètres DESIR et EROS du Laboratoire Léon Brillouin utilisent cette deuxième méthode qui fait appel à la technique de temps de vol pour séparer les longueurs d'onde. Cette technique présente l'énorme avantage de ne pas nécessiter de déplacement de l'échantillon au cours de la mesure.

### II.7.1 La technique du temps de vol

La technique de temps de vol repose sur la relation de de Broglie : le temps  $t$  mis par un neutron pour parcourir une distance  $L$  est proportionnel à sa longueur d'onde  $\lambda$  :

$$l = \frac{h}{mL} t \quad \text{Eq. II-37}$$

avec  $h$  la constante de Planck et  $m$  la masse du neutron.

Un hacheur (Cf paragraphe suivant) permet de former des bouffées polychromatiques de neutrons à un temps  $t=0$ . Les neutrons sont ensuite comptabilisés par le détecteur en fonction du temps de vol  $t$  nécessaire pour parcourir la distance  $L$  entre le hacheur et le détecteur, ce qui permet grâce à la relation I.35 de déterminer leur longueur d'onde. La vitesse

de rotation du hacheur est telle que les neutrons les plus lents d'une bouffée arrivent sur le détecteur avant les neutrons les plus rapides de la bouffée suivante.

## II.8 Réflectomètres

Les expériences de réflectivité des neutrons ont été effectuées au Laboratoire Léon Brillouin sur les appareils DESIR et EROS. Les neutrons sont produits dans le cœur du réacteur Orphée. Ils sont ensuite thermalisés par passage à travers une source froide (20 K) d'hydrogène liquide qui modifie leur énergie. Ces neutrons sont conduits jusqu'aux spectromètres à l'aide d'un guide de neutrons. Le faisceau polychromatique récupéré en bout de guide possède une distribution de longueurs d'onde comprise entre 3 et 25 Å.

### II.8.1 Un spectro nommé DESIR

Le réflectomètre DESIR (Dispositif pour l'Etude des Surfaces et des Interfaces par Réflexion) est plus particulièrement adapté à l'étude des surfaces horizontales comme l'interface liquide-air. La Figure II.5 présente un schéma de ce spectromètre. A la sortie du guide de neutrons se trouve un hacheur (chopper en anglais). Il est constitué d'un disque en matériau absorbant les neutrons et à la périphérie duquel se trouve une fente de taille variable. Le hacheur tourne à une fréquence constante et la fente laisse donc passer des bouffées de neutrons à intervalles de temps réguliers. Le faisceau entre ensuite dans un collimateur par une fente d'entrée et en ressort par une fente de sortie. La taille de ces fentes détermine la résolution angulaire du faisceau. Elle est fixée de façon à obtenir un bon compromis entre flux et résolution. A la sortie du collimateur, un miroir dévié d'un angle  $\theta/2$  par rapport à l'horizontal est placé sur le trajet du faisceau. Les neutrons se réfléchissent sur ce miroir et arrivent avec un angle d'incidence  $\theta$  sur la surface à étudier. Après réflexion, les neutrons traversent un tube sous vide qui évite une trop grande absorption par l'air avant d'être comptabilisés en fonction du temps par le détecteur. Le détecteur de DESIR est un multicompteur bidimensionnel constitué de  $128 \times 128$  cellules de  $1,5 \times 1,5$  mm<sup>2</sup>. Il permet de visualiser la forme et l'emplacement du faisceau réfléchi. On peut ensuite sélectionner une ou plusieurs zones du détecteur, par exemple la zone où se trouve le faisceau réfléchi et une autre qui sera une mesure du bruit de fond. Les longueurs d'onde accessibles sur ce réflectomètre sont comprises entre 3,5 et 25 Å et la réflectivité minimale mesurable est de  $1 \cdot 10^{-5}$ .

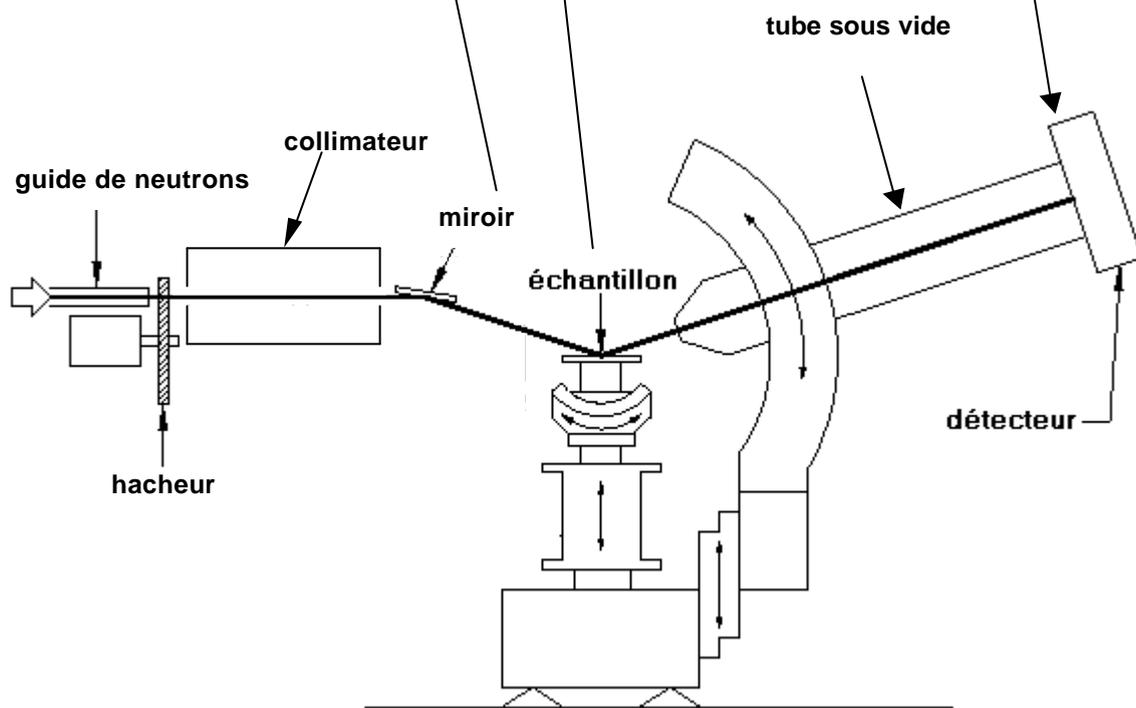
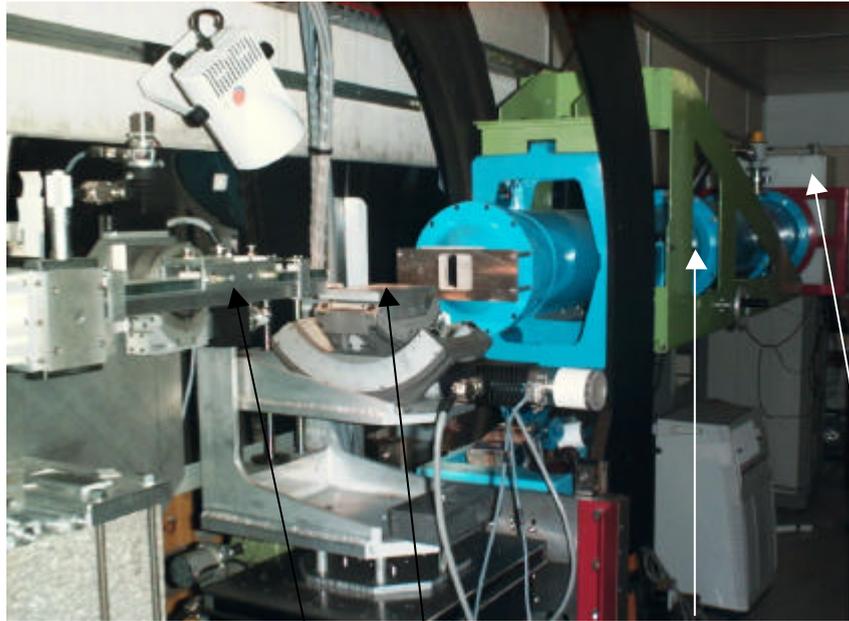


Figure II.5 : Le réflectomètre DESIR du Laboratoire Léon Brillouin

## II.8.2 Le réflectomètre EROS

EROS (Etude par Réflectivité de l'Organisation des Surfaces) est un réflectomètre plus spécifiquement dédié à l'étude de surfaces solides mais qui permet également d'étudier des surfaces liquides. Son principe est globalement le même que celui de DESIR. Il se différencie par un collimateur plus long, ce qui permet d'obtenir une meilleure résolution et des fentes dont l'ouverture maximale est plus grande. La différence principale se trouve au niveau du détecteur qui est unidimensionnel sur EROS. L'efficacité du détecteur bidimensionnel de DESIR est d'environ 25 %, celle du détecteur unidimensionnel d'EROS de 90 %. En conséquence, les temps de comptage sur EROS seront plus courts que sur DESIR. La gamme de longueur d'onde accessible est 2,5-25 Å, soit légèrement supérieure à celle de DESIR. La réflectivité minimale mesurable est de  $5 \cdot 10^{-6}$ . Cette valeur est plus basse que sur DESIR grâce à une meilleure protection permettant de réduire le bruit de fond.

## II.8.3 Environnement échantillon

La solution aqueuse contenant le polymère et/ou le tensioactif est obtenue par pesée des constituants et agitation. Pour étudier l'interface libre, une cuve en teflon est remplie de solution. Cette cuve est préalablement soigneusement lavée au mélange sulfochromique, abondamment rincée à l'eau milli-Q (18MΩcm) et séchée. Ses dimensions (15 cm × 5 cm × 3 cm) sont telles que la surface de la solution est plus grande que l'empreinte du faisceau de neutrons incident (déterminée par la taille des fentes et l'angle d'incidence). La cuve en teflon repose sur une plaque de cuivre elle-même placée sur un support en aluminium. L'ensemble est recouvert de deux couvercles en aluminium possédant des fenêtres en quartz qui laissent passer les neutrons. Le contrôle de la température est assuré par un bain thermostaté dont le fluide circule sous la plaque de cuivre. La température est mesurée au niveau de cette plaque. La double enveloppe assure une bonne thermalisation de l'échantillon et la température de la plaque est prise comme étant la température de la solution. Sur DESIR, l'échantillon est placé sur une table anti-vibrations.

## II.9 Mesure et traitement des données

Dans une expérience de réflectivité, il y a réflexion totale pour des angles d'incidence inférieures à l'angle critique. Quand on travaille en temps de vol, on fixe l'angle d'incidence,  $\theta$ , et on utilise la distribution en longueur d'ondes du faisceau de neutrons pour faire varier le vecteur de diffusion,  $Q$ . A angle d'incidence fixé, il y a réflexion totale des neutrons de longueur d'onde supérieure à la longueur d'onde critique définie par :

$$\sin \theta = \sqrt{\frac{Nb}{\pi}} \lambda_c$$

où  $Nb$  est la densité de longueur de diffusion du solvant. Le choix de l'angle d'incidence s'effectue de façon à obtenir une réflexion partielle sur la plus grande gamme de longueurs d'onde possible, c'est à dire sur la plus large gamme de vecteur de diffusion tout en conservant un petit plateau de réflexion totale. Ainsi, les angles d'incidence utilisés au cours de travail ont été choisis entre 0,5 et 1,5 ° selon la densité de longueur de diffusion du solvant.

Une fois l'échantillon placé dans la cellule de mesure et thermostaté, l'intensité du faisceau de neutrons réfléchi est mesurée par cycles de 2 à 8 heures sur une durée totale de 12 à 24 h selon l'échantillon. L'intensité du faisceau incident traversant la cellule de mesure vide est également mesurée pendant un temps plus court de l'ordre de quelques heures.

A l'intensité réfléchie avec un angle de réflexion égal à l'angle d'incidence (réflexion spéculaire) peut-être soustrait un bruit de fond mesuré dans une direction différente (réflexion hors-spéculaire).

### Références réflectivité des neutrons :

Ballot B. Thèse de doctorat de l'Université Paris 11 **1995**

Ecole Française de Réflectivité **1997**

Guiselin O. Thèse de Doctorat de l'Université Paris 6 **1992**

Higgins, J.S. and Benoît H.C. *Polymers and Neutron Scattering* **1994** Clarendon Press, Oxford

Penfold J. and Thomas R.K. *J.Phys.:Condens.Matter* **1990**, 2, 1369-1412

Russell T.P. *Materials Science Reports* **1990**, 5, 171-271

## II.10 Echantillons

### II.10.1 Poly(NIPAM)

Au cours de ce travail, nous avons utilisé des échantillons de PNIPAM de masses molaires variées. A l'exception du polymère de masse molaire  $1,05 \cdot 10^6$  synthétisé au laboratoire, les différents lots de PNIPAM nous ont été fournis par la société Polymer Source, Canada. Ils ont cependant tous été synthétisés par polymérisation radicalaire selon le protocole de Schild et Tirrell [Schild 1990]. Le monomère N-isopropylacrylamide fourni par Eastman Kodak Co. a été recristallisé dans un mélange d'hexane et de benzène. Après 3 cycles de dégazage par congélation-décongélation, la synthèse du poly(NIPAM) a été menée dans le benzène à 50 °C par polymérisation radicalaire libre en utilisant comme amorceur l'azobis(isobutyronitrile) (AIBN, Alfa Chemicals, utilisé tel quel). Le polymère obtenu a été ensuite dissous dans l'acétone et reprecipité dans l'hexane. L'intérêt de la polymérisation radicalaire par l'AIBN est que cette voie de synthèse n'introduit pas de groupement chargé dans la chaîne de polymère. Nous obtenons ainsi des macromolécules neutres

A partir de ces échantillons, les solutions de PNIPAM ont été préparées par pesée du polymère, addition d'eau pure issue d'un système Millipore-MilliQ (18 M $\Omega$ cm) et dissolution par agitation pendant une durée minimale de 24h. Les solutions ainsi obtenues sont claires. Chaque échantillon de PNIPAM a été caractérisé par Patricia Lixon (CEA-SCM) par chromatographie d'exclusion stérique couplée à la diffusion de la lumière. L'échantillon noté PNIPAM4-d correspond à un polymère partiellement deutéré dont le groupement isopropyl est C<sub>3</sub>D<sub>7</sub> à la place de C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.

Nous avons calculé à partir des lois théoriques sur les solutions de polymères différentes caractéristiques comme le rayon de giration,  $R_G$ , et la concentration de recouvrement des chaînes de PNIPAM,  $C^*$ , en fonction de leur masse. Toutes ces données théoriques et expérimentales sont rassemblées dans le Tableau II.1.

	$M_w$	$M_n$	$I=M_w/M_n$	$R_G$ (Å) $v = 0,588$	$R_G$ (Å) $v = 0,54$ [1]	$C^*$ (g/ml)	Nb ( $10^{-6}$ Å <sup>-2</sup> ) dans H <sub>2</sub> O	Nb ( $10^{-6}$ Å <sup>-2</sup> ) dans D <sub>2</sub> O
PNIPAM <sub>5</sub>	90000	29800	3.04	83	89	0.0472	0,788	1,37
PNIPAM <sub>4</sub>	190000	71600	2.69	152	156	0.0213	0,788	1,37
PNIPAM <sub>4</sub> -d	251000	69600	3.6	180	181	0.0017	4,65	5,16
PNIPAM <sub>3</sub>	1000000	525000	2	405	382	0.0060	0.,788	1,37

[1] Kubota et al. , Polym. J., 1990, 22, 15:  $R_g=0.22*M^{0.54}$

Tableau II.1 Quelques caractéristiques des échantillons de PNIPAM étudiés.

Il est important de remarquer que la plupart de nos échantillons de PNIPAM présentent une forte polydispersité. A titre d'exemple, la courbe de distribution en masse de l'échantillon PNIPAM<sub>4</sub> est donnée sur la Figure II.6

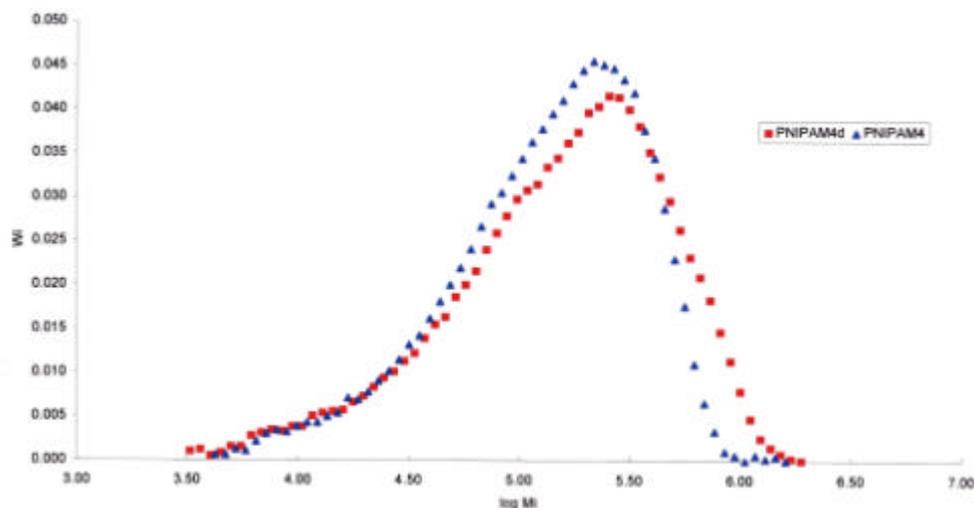


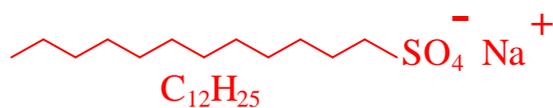
Figure II.6 : Distribution en masse des échantillons PNIPAM<sub>4</sub> et PNIPAM<sub>4</sub>-deutééré respectivement de masse molaire moyenne  $M_w = 190\ 000$  et  $250\ 000$ .

### II.10.2 Dodécyl sulfate de sodium

Le Tableau II.2 rassemble différentes caractéristiques des échantillons de dodécylsulfate de sodium utilisés dans ce travail. L'échantillon noté SDS-d est entièrement deutéré.

Tableau II.2 : Caractéristiques des échantillons de SDS et formule chimique

Echantillon	provenance	Masse (g/mol)	CMC (mM)	Nb ( $10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ )
SDS	BDH	288,38	8,1	0,386
SDS-d		313,58	8,1	6,737



### **III. Adsorption du PNIPAM à l'interface eau-air**

Comme nous l'avons vu au chapitre I, le PNIPAM présente d'intéressantes variations de ces propriétés en volume avec la température. Cependant, dans un grand nombre d'applications industrielles comme les mousses, ce sont principalement les phénomènes aux interfaces qui gouvernent les propriétés du système. Pour essayer de déterminer si le caractère thermosensible du PNIPAM peut se révéler un levier de contrôle des propriétés interfaciales, nous allons dans ce chapitre caractériser les propriétés, en particulier structurales, du PNIPAM à l'interface eau-air en fonction de la température. Avant de développer nos résultats, nous commencerons par décrire d'un point de vue théorique l'adsorption d'un polymère neutre sur une surface ainsi que la technique de mesure de la tension de surface.

#### **III.1 Adsorption de polymères sur une surface**

##### III.1.1 Introduction

Une molécule en solution va s'adsorber sur une surface si l'énergie d'adsorption est plus grande que  $kT$ . Pour les chaînes de polymère, même si l'énergie d'adsorption par segment est relativement faible devant  $kT$ , le grand nombre de contacts entre la macromolécule et la surface peut engendrer une énergie d'adsorption élevée. Le gain énergétique résultant de l'adsorption est en partie compensé par une perte d'entropie configurationnelle. Cependant, si les monomères présentent une affinité pour la surface et abaissent la tension superficielle, alors le polymère va s'adsorber fortement et bien souvent de façon irréversible.

Les polymères en solution explorent un grand nombre de configurations. Leur adsorption sur une surface va par conséquent limiter leur nombre de conformations et impliquer un changement de leur structure. D'un point de vue théorique, la configuration à la surface résulte d'un bilan subtil entre énergie d'adsorption des monomères à la surface, entropie de confinement et pression osmotique au sein de la couche.

Selon la nature des monomères qui constituent la chaîne, différents comportements à la surface peuvent être distingués (Figure III.1). Nous allons brièvement exposer le cas des chaînes greffées, des copolymères diblocs, des polyélectrolytes et des copolymères statistiques avant de développer plus en détails le cas qui nous intéresse, c'est-à-dire celui de l'adsorption d'un homopolymère neutre.

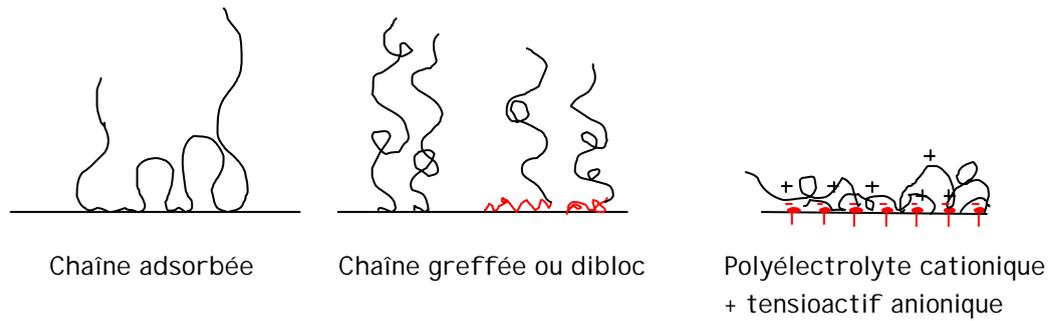


Figure III.1 : Représentation schématique des configurations adoptées par des chaînes de polymère adsorbées ou greffées sur une surface.

- Pour les *chaînes greffées* ou adsorbées par une de leur extrémité ainsi que pour les *copolymères diblocs* dont un bloc présente une forte affinité pour la surface, la conformation dépend de la densité de surface des chaînes. Aux faibles densités de surface, les chaînes ou les blocs solubles ne se recouvrent pas et s'étendent sur une échelle de l'ordre du rayon de giration aussi bien dans la direction perpendiculaire que parallèle à la surface, définissant ainsi le régime champignon. Quand la densité de surface augmente, les chaînes tendent à adopter une configuration étirée vers la solution. Lorsque la densité de greffage devient supérieure à l'inverse du carré du rayon de giration ( $R_G^{-2}$ ), on obtient une brosse dense dont la concentration en monomères décroît de façon parabolique de la surface vers le volume.

- les *copolymères statistiques* adoptent une configuration intermédiaire entre celles des homopolymères correspondants.

- L'adsorption des *polyélectrolytes* est régie par les interactions électrostatiques et dépend donc très fortement des densités de charge de la surface et de la chaîne de polymère ainsi que de la concentration en sel. Ainsi, les polyélectrolytes fortement chargés s'adsorbent en quantités très faibles, voire pas du tout sur les surfaces neutres. L'addition de sel augmente l'adsorption. En revanche, les polyélectrolytes s'adsorbent sur les surfaces de charge opposée. Le polymère agit comme un contre-ion géant pour la surface et l'entropie augmente considérablement quand la chaîne de polyélectrolyte unique remplace les petits contre-ions de la surface et relargue simultanément ses propres contre-ions. A faible concentration en sel, cette adsorption est très forte et la chaîne de polyélectrolyte se couche à plat sur la surface. L'addition de sel réduit la force de l'interaction et peut provoquer la désorption du polymère.

Venons-en maintenant au cas qui nous intéresse, c'est-à-dire celui des homopolymères neutres comme le PNIPAM.

### III.1.2 Adsorption d'un homopolymère neutre sur une surface

Globalement, l'adsorption d'un homopolymère neutre en bon solvant ne change pas sa conformation de façon dramatique. L'épaisseur de la couche adsorbée en régime dilué aussi bien que son extension latérale sont de l'ordre de  $R_G$ . La description usuelle des conformations d'une chaîne adsorbée [Fleer 1993] distingue 3 sous unités (Figure III.2) :

- les **trains**, qui ont tous leurs segments en contact direct avec la surface,
- les **boucles** qui n'ont pas de contact avec la surface et connectent deux trains,
- les **queues** qui sont des bouts de chaînes non-adsorbés qui plongent vers le volume.

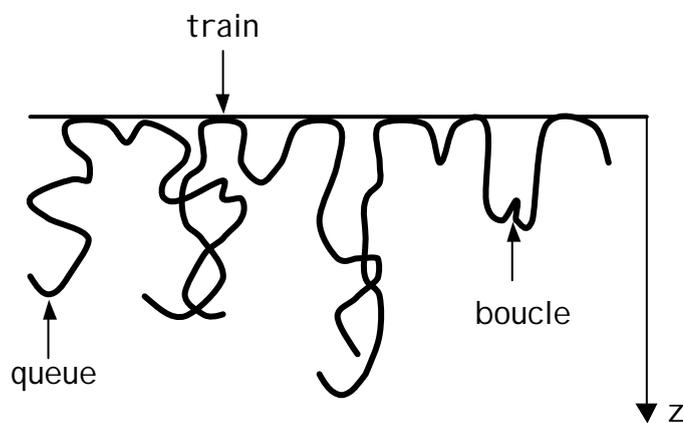


Figure III.2 : Adsorption d'un homopolymère neutre

### III.1.3 Profils de concentration

L'information la plus détaillée que l'on puisse obtenir sur une couche de polymère adsorbée est le **profil de concentration en monomère perpendiculaire à la surface**,  $f(z)$ . Expérimentalement, la diffusion et la réflectivité des neutrons sont deux techniques particulièrement bien adaptées à la détermination du profil. Ces vingt cinq dernières années, différentes théories ont été proposées pour prévoir le profil de concentration de chaînes de polymère adsorbées. On distingue en particulier, parmi les théories tenant compte des interactions de volume exclu, entre la théorie de champ moyen et la théorie des lois d'échelle.

### III.1.3.1 Théorie des lois d'échelle : profil de concentration autosimilaire

De Gennes a proposé en 1981 à partir d'arguments de loi d'échelle un profil de concentration pour une couche de polymère adsorbée sur une surface dans le cas où l'énergie d'interaction avec la surface est faible par monomère mais importante par chaîne. La théorie des lois d'échelle suppose l'existence de trois échelles de longueur bien distinctes : la taille des monomères,  $a$ , une longueur  $D = a/\delta$ , où  $\delta kT$  est l'attraction effective ressentie par un monomère à la surface, et la longueur de corrélation en volume,  $\xi_b$ . Dans le cas de solutions diluées,  $\xi_b$  est égale au rayon de giration des chaînes en solution.

L'auteur décompose la couche adsorbée en trois zones :

- la **zone proximale** ( $z < D$ ) qui est la zone riche en monomères directement en contact avec l'interface. Dans cette zone, les forces à courte portée entre les monomères et la surface dominent.  $D$  est approximativement l'épaisseur d'une chaîne adsorbée unique,
- la **zone centrale** ( $D < z < \xi_b$ ) dans laquelle le profil de concentration est universel et indépendant de la concentration en volume,  $\phi_b$ ,
- la **zone distale** ( $z > \xi_b$ ) dans laquelle la concentration relaxe vers sa valeur en volume.

Décrivons les profils de concentration dans ces trois zones :

#### **Zone proximale ( $z < D$ ) :**

Le profil de concentration en monomères dans la zone proximale correspond à celui d'une chaîne unique adsorbée faiblement sur la surface (l'énergie  $\delta kT$  est petite devant  $kT$ ).

Pour  $z < a$  le profil de concentration en monomère est constant est égale à la fraction de surface  $\phi_s$ , soit :

$$\phi(z) = \phi_s = \frac{a}{D} = \delta \quad \text{pour } z < a \quad \text{Eq. III-1}$$

Pour  $a < z < D$ , de Gennes et Pincus [De Gennes 1983] ont proposé que le profil obéisse à une loi de puissance de la forme :

$$\phi(z) \propto \left( \frac{a}{z} \right)^m \quad \text{Eq. III-2}$$

où  $m$  est appelé exposant proximal. Des calculs montrent que  $m = 1/3$  et le profil dans la zone proximale est donc :

$$\phi(z) = \frac{a}{D} \left( \frac{a}{z} \right)^{\frac{1}{3}} \text{ pour } a < z < D \quad \text{Eq. III-3}$$

**Zone centrale ( $D < z < x_b$ ) :**

Dans la zone centrale, de Gennes définit une longueur de corrélation locale,  $\xi(\phi)$ , associée à la concentration locale,  $\phi$  [De Gennes 1981]. Par généralisation du cas du volume [De Gennes 1979] à la surface, on a :

$$\xi(\phi) = a\phi^{-\frac{3}{4}} \quad \text{Eq. III-4}$$

Pour établir le profil de concentration, l'auteur fait remarquer qu'à une distance  $z$  de l'interface la seule longueur caractéristique du système est précisément  $z$ . Le profil est donc défini par

$$\xi(\phi(z)) = z \quad \text{Eq. III-5}$$

dans la région centrale, on a donc :

$$\phi(z) = \left( \frac{a}{z} \right)^{\frac{4}{3}} \quad \text{Eq. III-6}$$

L'équation III-5 montre que le profil de concentration dans la zone centrale est autosimilaire c'est à dire que la structure est invariante quelle que soit l'échelle à laquelle on l'observe (Figure III.3). Pour  $z > \xi_b$ , la solution est représentée par un réseau de maille  $\xi_b$ . Pour  $z < \xi_b$ , la maille du réseau diminue quand on se rapproche de l'interface mais reste toujours comparable à la distance  $z$  elle-même.

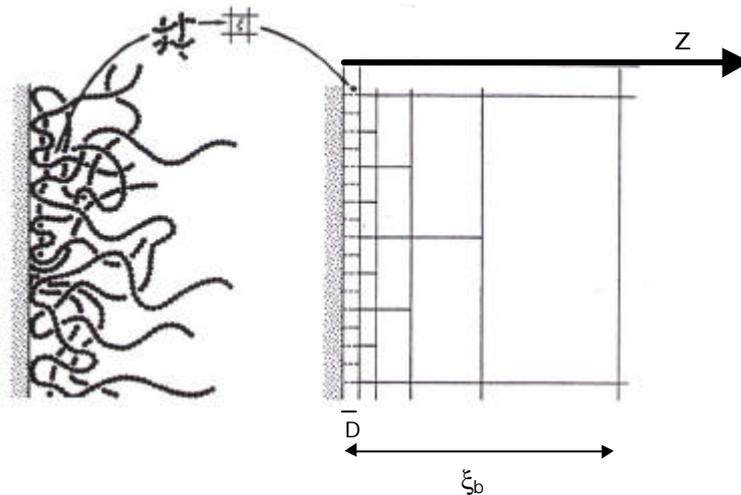


Figure III.3: Structure autosimilaire d'une couche d'homopolymère adsorbée. La conformation relativement désordonnée des macromolécules adsorbées peut être schématisée par une structure autosimilaire simple. D'après [De Gennes 1981].

**Zone distale ( $z > x_b$ ) :**

Dans cette zone, le profil décroît exponentiellement vers sa valeur en volume,  $\phi_b$ .

Pour résumer, le profil de concentration d'une couche de polymère adsorbée issu de la théorie des lois d'échelle est présenté sur la Figure III.4.

**Remarques :**

Dans la plupart des cas pratiques, l'énergie d'adsorption  $\delta kT$  est proche de  $kT$ . La surface de la solution est alors entièrement recouverte de monomères c'est-à-dire que la fraction volumique en monomères au voisinage immédiat de la surface,  $\phi(0) = \phi_s$ , est de l'ordre de l'unité. Dans ce cas, l'épaisseur de la zone proximale est de l'ordre de la taille des monomères,  $D = a$ , et le comportement singulier en  $(a/z)^{1/3}$  n'est plus observable.

Par ailleurs, dans le cas des solutions diluées, le profil de concentration autosimilaire s'étend jusqu'à une distance de l'ordre du rayon de giration. Quelle que soit la concentration en volume, les plus grandes boucles de la couche de polymère adsorbée ont une taille de l'ordre du rayon de giration.

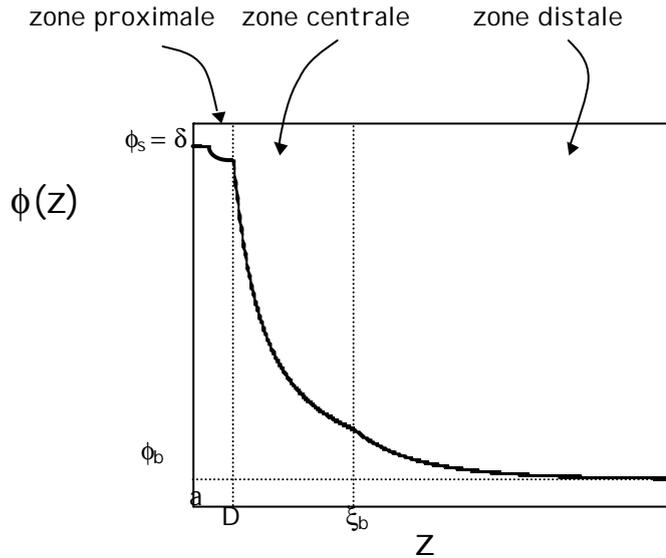


Figure III.4 : Profil de concentration d'une couche d'un homopolymère adsorbée issu de la théorie des lois d'échelle.

### III.1.3.2 Calcul en champ moyen

Le profil de concentration en champ moyen est obtenu en minimisant l'énergie libre de Flory-Huggins. le calcul est détaillé par Ober *et al.* dans la référence [Ober 1983]. le résultat s'exprime de la façon suivante :

$$\phi(z) / \phi_b = \coth^2 \left[ \left( z / \xi_E \right) + \alpha_a \right] \quad \text{Eq. III-7}$$

où  $\xi_E$  est la longueur de corrélation d'Edwards qui vaut  $a(3v\phi_b)^{-1/2}$  et  $\alpha_a$  est une constante déterminée par  $\phi_s$ .

Cette expression s'écrit plus simplement dans les deux cas limites suivants :

- dans le cas d'une adsorption forte ( $\phi_s \gg \phi_b$ ) et pour la région proche de l'interface :

$$\phi(z) / \phi_b \cong \left( z / \xi_E + \alpha_a \right)^{-2} \quad \text{Eq. III-8}$$

- pour une adsorption faible ( $(\phi_s / (\phi_b - 1)) \ll 1$ ) ou une grande distance à l'interface ( $z \gg \xi_E$ ) :

$$\left| \phi(z) / \phi_b - 1 \right| \cong 4 \exp(-2z / \xi_E) \quad \text{Eq. III-9}$$

## III.2 Tension de surface

### III.2.1 Définitions, isotherme de Gibbs

#### III.2.1.1 Tension de surface

Considérons un système hypothétique constitué d'un liquide pur remplissant une boîte munie d'un couvercle coulissant ; le matériau du couvercle est tel que la tension de surface entre le couvercle et le liquide est nulle (Figure III.5). Le travail nécessaire pour faire glisser le couvercle et augmenter l'aire de l'interface entre le liquide et sa vapeur de  $dA$  s'écrit

$$dw = \gamma dA \quad \text{Eq. III-10}$$

où la constante de proportionnalité  $\gamma$  est appelée *tension superficielle* [Adamson 1982].

La tension de surface est donc définie thermodynamiquement par l'augmentation d'enthalpie libre par unité d'aire :

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P} \quad \text{Eq. III-11}$$

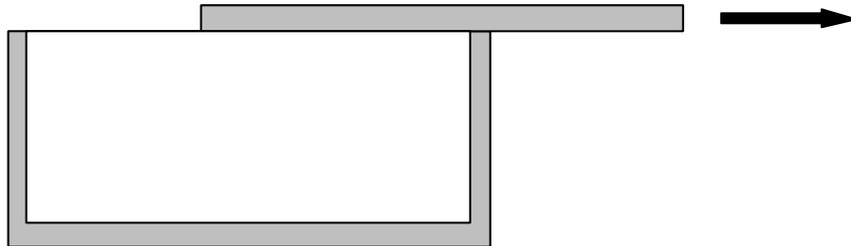


Figure III.5 : le travail pour faire glisser le couvercle et augmenter l'aire de l'interface est  $\gamma dA$  [Adamson 1982]

La tension de surface rend donc compte de l'énergie nécessaire pour créer de la surface et peut s'exprimer en  $J/m^2$ . Elle peut également être perçue comme une force par unité de longueur en  $N/m$ .

L'origine moléculaire de la tension de surface est la perte énergétique lorsqu'une molécule est déplacée du volume vers la surface et voit son nombre de premiers voisins diminué [Evans 1999]. L'énergie de surface, toujours positive, est ainsi proportionnelle à la réduction du nombre de plus proches voisins,  $(z_{\text{Surface}} - z_{\text{Volume}})$ , et à l'énergie d'interaction de paire entre molécules,  $W_{AA}$  :

$$E_{\text{Surface}} \propto (z_{\text{Surface}} - z_{\text{Volume}}) W_{AA}$$

Eq. III-12

Dans le cas de l'eau, cette énergie d'interaction de paire en volume est élevée à cause des liaisons hydrogène entre molécules. La tension superficielle de l'eau avec sa vapeur est ainsi grande par rapport à celle des liquides organiques. Dans le cas du mercure, la tension superficielle est extrêmement élevée à cause des liaisons métalliques.

Si des molécules tensioactives sont introduites dans une solution aqueuse, elles vont s'adsorber à l'interface air-liquide pour réduire le contact entre leur partie hydrophobe et l'eau tout en conservant leur partie hydrophile en solution. En conséquence, certaines molécules d'eau interfaciales vont être remplacées par des molécules de tensioactif ce qui va conduire à une réduction de la tension superficielle.

Le formalisme de Gibbs que nous allons maintenant présenter permet d'analyser la thermodynamique d'un système comprenant une interface et de relier la tension superficielle à la quantité adsorbée.

### III.2.1.2 Formalisme de Gibbs et excès de surface

En réalité, l'interface entre deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  n'est pas infiniment mince. Il existe une zone de transition d'épaisseur non nulle à travers laquelle les propriétés physiques du système comme la concentration varient continûment de leur valeur dans la phase  $\alpha$  à leur valeur dans la phase  $\beta$ . Dans le formalisme de Gibbs, cette zone interfaciale est modélisée par une surface de séparation d'épaisseur nulle placée arbitrairement dans la région de transition. Le système est donc divisé en deux volumes considérés homogènes,  $V_\alpha$  et  $V_\beta$ , et une surface de séparation. Le nombre total de moles d'un composant  $i$  dans le système,  $N_i$ , est égal à la somme des contributions des deux volumes et de la surface :

$$N_i = A \int_{-\infty}^{+\infty} c_i(z) dz = N_i^\alpha + N_i^\beta + N_i^\sigma = A \left[ \int_{-\infty}^0 c_i^\alpha(z) dz + A \int_0^{+\infty} c_i^\beta(z) dz \right] + N_i^\sigma \quad \text{Eq. III-13}$$

où  $N_i^\alpha$ ,  $N_i^\beta$  et  $N_i^\sigma$  sont les quantités de l'espèce  $i$  respectivement dans les volumes  $V_\alpha$  et  $V_\beta$  et à l'interface.

On peut ainsi définir la concentration surfacique ou l'excès de surface de l'espèce  $i$ ,  $\Gamma_i$  :

$$\Gamma_i = \frac{N_i^\sigma}{A}$$

Eq. III-14

L'excès de surface est une quantité algébrique. On parle d'adsorption lorsqu'il est positif et de désorption s'il est négatif. Dans le cas d'une interface liquide-air, la phase  $\alpha$  représente la phase gaz et la quantité  $N_i^\alpha$  est alors négligeable.

La position de la surface de séparation influe sur les valeurs des excès de surface. Gibbs a choisi de placer la surface séparatrice de telle sorte que l'excès de surface du solvant soit nul (Figure III.6).

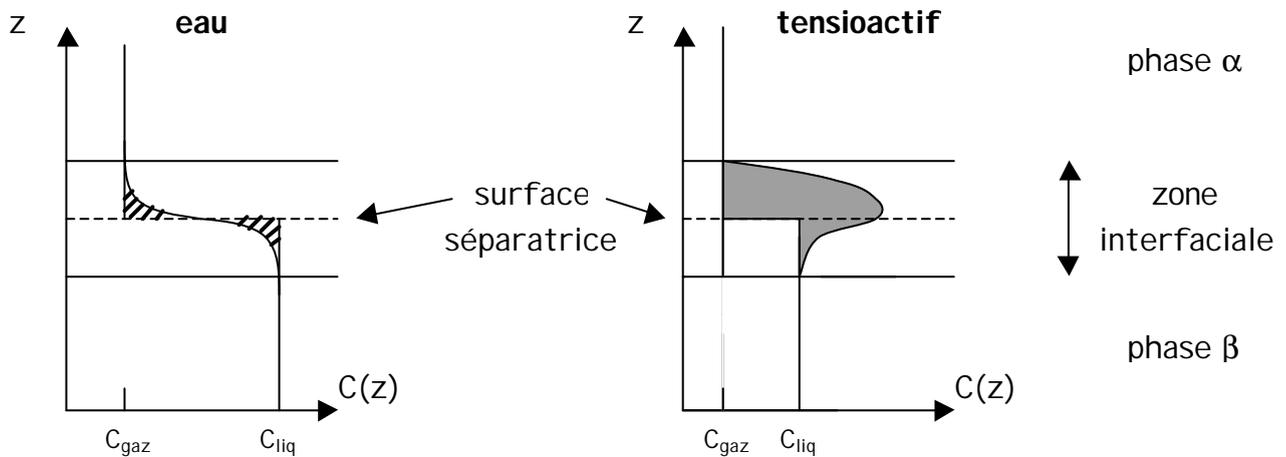


Figure III.6 : Variation des concentrations en eau et en tensioactif à travers l'interface gaz-liquide. La surface de séparation est placée selon la convention de Gibbs de telle façon que  $G_{eau} = 0$ .

### III.2.1.3 Equation de Gibbs

De la même façon que le nombre de molécules en excès à la surface,  $N_i^\sigma$ , le formalisme de Gibbs permet de définir toutes les grandeurs thermodynamiques à l'interface par autant de grandeurs d'excès. On a par exemple :

$$G_i^\sigma = G_i - G_i^\alpha - G_i^\beta$$

$$U_i^\sigma = U_i - U_i^\alpha - U_i^\beta$$

etc....

On peut ainsi par analogie avec le volume écrire la différentielle de l'énergie interne de surface :

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma$$

Eq. III-15

En intégrant cette équation à  $T$ ,  $\gamma$  et  $\mu_i$  constants, on obtient :

$$U^\sigma = TS^\sigma + \gamma A + \sum_i \mu_i n_i^\sigma \quad \text{Eq. III-16}$$

En redifférentiant cette dernière expression, on a :

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma + S^\sigma dT + Ad\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i \quad \text{Eq. III-17}$$

La comparaison des équations III-15 et III-17 donne *l'équation de Gibbs* :

$$S^\sigma dT + Ad\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0 \quad \text{Eq. III-18}$$

A température constante on obtient *l'isotherme d'adsorption de Gibbs* :

$$d\gamma = -\sum_i \frac{n_i^\sigma}{A} d\mu_i = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad \text{Eq. III-19}$$

Ecrivons l'équation de Gibbs pour l'interface entre l'air et une solution aqueuse d'un tensioactif non ionique :

$$d\gamma = -RT(\Gamma_{H_2O} d \ln a_{H_2O} + \Gamma_T d \ln a_T) \quad \text{Eq. III-20}$$

En appliquant la convention fixant la surface séparatrice telle que  $\Gamma_{H_2O} = 0$  et en considérant des solutions diluées pour lesquelles le coefficient d'activité est proche de 1, on a :

$$\Gamma_T = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln c_T} \quad \text{Eq. III-21}$$

L'équation III-21 permet de décrire la courbe de tension de surface typique d'une solution de tensioactifs non-ioniques (Figure III.7).

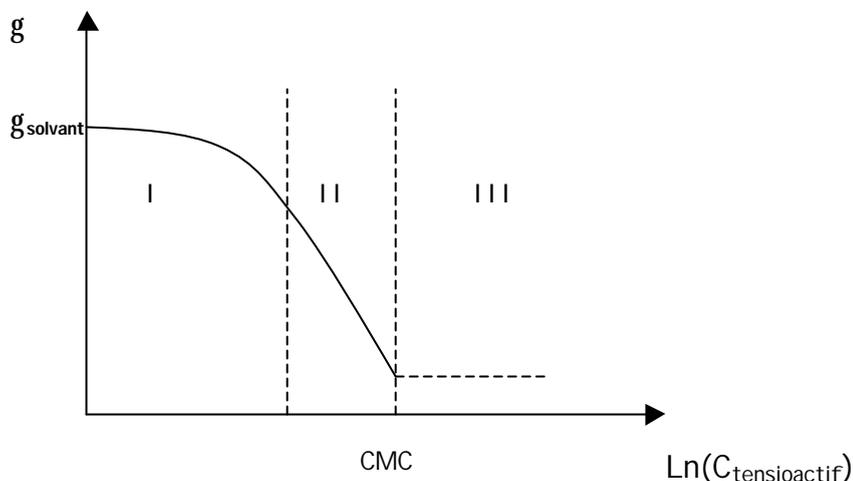


Figure III.7 : Courbe de tension de surface classique d'un tensioactif non-ionique

Dans la zone I,  $\frac{d\gamma}{d \ln C_T}$  diminue donc l'excès de surface du tensioactif,  $\Gamma_T$ , augmente avec la concentration en tensioactifs.

Dans la zone II,  $\frac{d\gamma}{d \ln C_T}$  est constant. La quantité de tensioactif adsorbée ne varie donc plus et la surface est saturée de tensioactifs. L'abaissement de la tension de surface traduit uniquement la variation du potentiel chimique  $\mu_T = kT \ln C_T$ .

Dans la zone III, la tension de surface est constante, donc  $\frac{d\gamma}{d \ln C_T} = 0$ . L'équation de Gibbs perd son sens,  $\Gamma_T$  n'est pas nul et l'interface est toujours saturée de tensioactifs. Dans cette région, toutes les molécules de tensioactifs ajoutées sont utilisées pour former des micelles en volume. La concentration en tensioactif sous forme monomère est constante.

Dans le cas d'un *tensioactif ionique* de type  $A^+B^-$  comme le SDS qui se dissocie totalement il faut tenir compte du contre-ion et l'équation de Gibbs devient :

$$d\gamma = -RT(\Gamma_{A^+} d \ln a_{A^+} + \Gamma_{B^-} d \ln a_{B^-}) \quad \text{Eq. III-22}$$

Pour conserver l'électroneutralité à l'interface on doit avoir  $\Gamma_{A^+} = \Gamma_{B^-} = \Gamma_{AB}$  et on peut prendre  $a_{A^+} = a_{B^-} = a_{AB}$  l'activité moyenne. On obtient alors pour des solutions diluées :

$$\Gamma_{AB} = -\frac{1}{2RT} \frac{d\gamma}{d \ln c_{AB}} \quad \text{Eq. III-23}$$

***Grâce à l'isotherme de Gibbs, il est possible d'accéder à la valeur de l'excès de surface à partir des mesures de tension de surface.***

## III.2.2 Méthodes de mesure de la tension de surface

### III.2.2.1 La lame de Wilhelmy

#### **Principe**

Lorsqu'une lame mince est plongée dans un liquide, la tension de surface se manifeste par le ménisque qui se forme le long de son périmètre (Figure III.8). Le bilan des forces verticales montre que le poids,  $w$ , du ménisque supporté par la lame est égal à la force fournie par la surface. Cette force est égale à la composante verticale de la tension de surface,  $\gamma \cos\theta$ , où  $\theta$  est l'angle de contact avec la lame, multipliée par le périmètre de la lame,  $P$ . On a donc

$$w = \gamma P \cos \theta$$

Eq. III-24

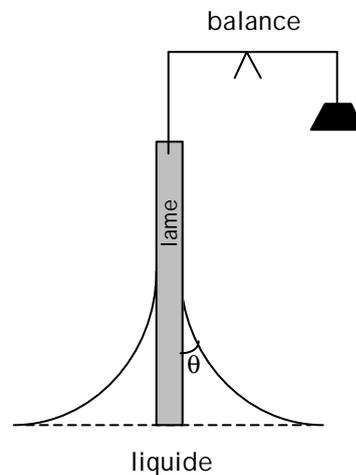


Figure III.8 : Lame de Wilhelmy plongée dans un liquide (vue de côté).

La mesure du poids du ménisque permet donc d'accéder à la tension de surface.

Contrairement à d'autres techniques comme celle de l'anneau, cette méthode attribuée à Wilhelmy en 1863 ne nécessite aucune correction et son utilisation est simple en particulier dans le cas où l'angle de contact est nul. Elle permet de plus de mesurer la tension de surface en fonction du temps tant que la lame est plongée dans le liquide.

#### **Protocole expérimental**

Pour mesurer la tension de surface de solutions de PNIPAM par la méthode de Wilhelmy, nous avons utilisé un tensiomètre Krüss K12 et une lame en platine qui est un matériau permettant un mouillage total ( $\theta = 0$ ). Le liquide à étudier est contenu dans un cristalliseur en verre préalablement nettoyé au mélange sulfochromique et abondamment rincé

à l'eau déionisée (18,2 M $\Omega$ cm). L'échantillon est thermostaté par circulation d'un bain sous le support métallique du cristalliseur. Un couvercle en plexiglas permet de réduire l'évaporation.

Pour effectuer la mesure, l'appareil élève le cristalliseur jusqu'à ce que la surface liquide entre en contact avec la lame maintenue verticale. La tension de surface induit alors la formation d'un ménisque et le poids du ménisque est mesuré par une électrobalance.

### III.2.2.2 Tensiomètre à bulle

#### *Principe*

La tension superficielle entre deux milieux liquide-liquide ou liquide-gaz peut être calculée à partir de l'étude du contour d'une bulle ou d'une goutte présentant une symétrie de révolution en utilisant l'équation de Laplace.

#### *Appareil*

Nous avons utilisé le tensiomètre à bulle SDT 200 développé par la société IT Concept et exploité par le Centre de Recherches RHODIA d'Aubervilliers. La Figure III.9 présente un schéma de cet appareil. La solution à étudier est contenue dans une cellule en quartz ③. La pointe d'une aiguille fixée sur une seringue ④ est plongée dans cette solution. Un moteur ⑤ permet d'actionner la seringue et de former une bulle d'air au bout de l'aiguille dans la solution. Une source de lumière ② éclaire la bulle et une caméra CCD ⑥ reliée à un ordinateur permet de la digitaliser ⑦⑧. Le programme analyse le contour de la bulle et calcule à l'aide de l'équation de Laplace la tension de surface  $\gamma$ . Le contrôle de la température est assuré par la circulation d'un bain thermostaté autour de la cellule et de la seringue.

Cet appareil permet de mesurer la tension de surface en fonction du temps dès la formation de la bulle. Nous pouvons donc obtenir des courbes de tension dynamique dont le premier point est mesuré moins de deux secondes après le temps zéro de l'adsorption. Ceci n'est pas possible avec le tensiomètre Krüss K12 utilisé pour des mesures de  $\gamma$  par la méthode de Wilhelmy qui impose un temps mort de 180 secondes avant la première mesure.

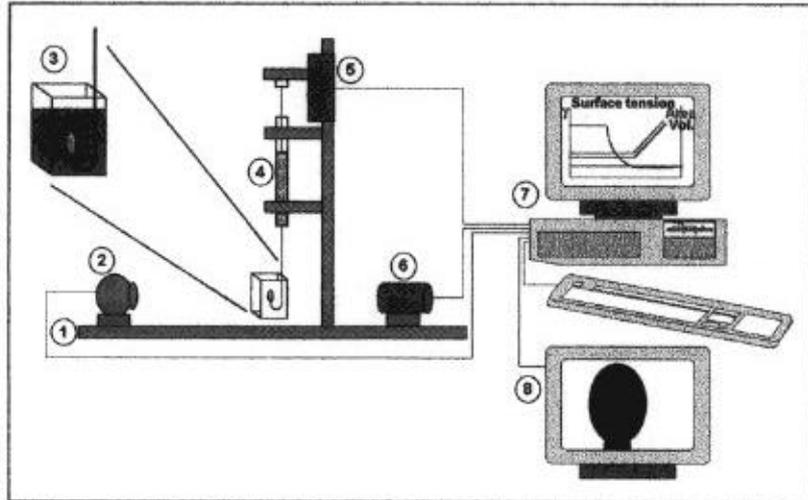


Figure III.9 : Schéma de principe du tensiomètre à bulle [Ladefoged].

### III.2.3 Tension de surface dynamique ou cinétique d'adsorption

#### III.2.3.1 Introduction

L'étude de la tension de surface en fonction du temps renseigne sur la cinétique d'adsorption de l'espèce tensioactive et permet de quantifier le temps nécessaire à l'obtention d'une couche à l'équilibre. Du point de vue des applications, la connaissance de la tension de surface dynamique est essentielle dans les procédés industriels de moussage ou d'émulsification car c'est elle plutôt que la tension d'équilibre qui gouverne la formation de la mousse ou de l'émulsion.

Dans le cas de solutions diluées de polymère, on distingue différentes contributions à la cinétique d'adsorption :

- la première est le transport des macromolécules en solution vers la surface déterminé par des procédés de convection et/ou de diffusion.
- la deuxième est le taux d'adsorption des chaînes sur la surface qui dépend éventuellement d'une barrière d'activation dans le cas où la surface n'est pas nue.
- la troisième est le réarrangement des macromolécules à la surface qui doivent relaxer pour atteindre leur configuration d'équilibre.

- la quatrième est le remplacement des plus petites molécules au profit des plus grandes qui nécessite une désorption des plus petites molécules.

Généralement, ces différents processus qui possèdent chacun leur propre échelle de temps se produisent simultanément. Puisque nous considérons de longues chaînes, chacun de ces processus peut être lent et il n'est pas rare d'observer pour l'adsorption de polymères des changements sur plusieurs heures ou plusieurs jours.

Pour obtenir des informations sur la cinétique d'adsorption du PNIPAM, nous avons effectué des mesures de tension de surface en fonction du temps à l'interface entre l'air et des solutions de PNIPAM.

Parmi les deux méthodes présentées plus haut, qui permettent toutes deux d'effectuer des mesures dynamiques, nous avons préféré le tensiomètre à bulle. En effet, cette technique permet de mesurer  $\gamma$  dès la formation de la bulle alors que l'appareil utilisé pour la méthode de Wilhelmy impose un temps mort d'environ 180 s avant la première mesure.

### III.2.3.2 Effet de la concentration en PNIPAM

Sur la Figure III.10 sont présentées les courbes de tension de surface dynamique de solutions de PNIPAM à température constante pour trois différentes concentrations en polymère. L'effet de la concentration en polymère sur la cinétique d'adsorption du PNIPAM est manifestement très important et va dans le sens d'une accélération de la cinétique quand la quantité de polymère en volume augmente. Pour comparer quantitativement nos résultats, nous avons ajusté nos points expérimentaux par l'équation empirique de Hua-Rosen [Hua 1988] qui s'écrit :

$$\gamma(t) = \gamma_m + \frac{\gamma_0 - \gamma_m}{1 + \left(\frac{t}{t^*}\right)^n}$$

où  $\gamma(t)$  est la tension de surface au temps  $t$ ,  $\gamma_0$  la tension de surface de l'eau pure,  $\gamma_m$  la tension de surface à l'état stationnaire appelée tension de surface de mésoéquilibre par Hua et Rosen,  $t^*$  le temps caractéristique au bout duquel la tension de surface vaut  $(\gamma_0 - \gamma_m)/2$  et  $n$  une constante empirique adimensionnelle.

Les valeurs des paramètres  $t^*$  et  $n$  sont données dans le Tableau III.1. Nous reviendrons au paragraphe II.2.4 sur la variation de la tension de surface de mésoéquilibre  $\gamma_m$ .

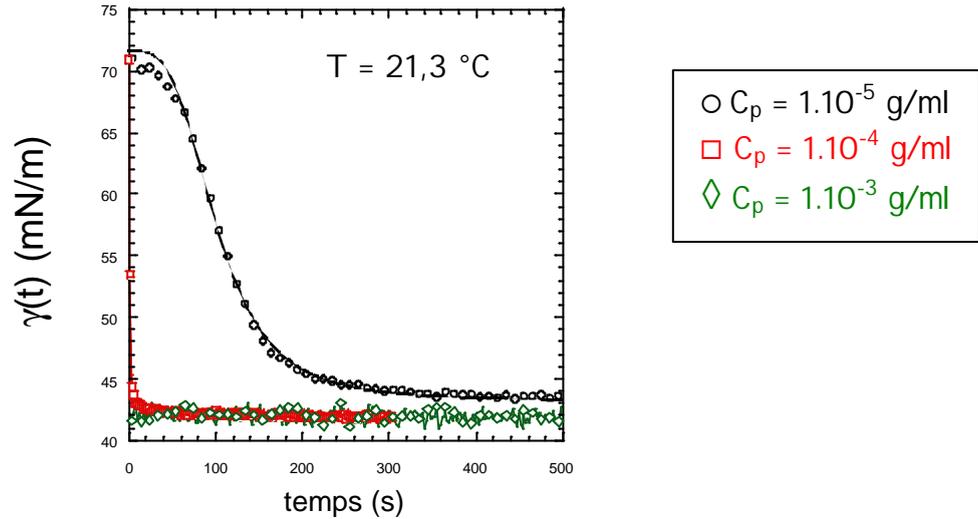


Figure III.10 : Effet de la concentration sur la cinétique d'adsorption du PNIPAM. Les lignes continues sont les ajustements des points expérimentaux par l'équation empirique de Hua-Rosen

Tableau III.1 : Ajustement par l'équation de Hua-Rosen

$C_p$ (g/ml)	$t^*$ (s)	$\gamma_m$ (mN/m)	n
$1.10^{-5}$	101	43.22	3,39
$1.10^{-4}$	1,2 (T=23.8)	42,09	1,85
$1.10^{-3}$	$\ll 1s$		

La comparaison des valeurs de  $t^*$  pour les différentes concentrations montre que ce temps caractéristique diminue de plus de deux ordres de grandeur entre  $1.10^{-5}$  et  $1.10^{-4}$  g/ml. La valeur de  $t^*$  pour  $C_p = 1.10^{-3}$  g/ml, bien inférieure à une seconde, n'est pas accessible par cette technique. Cette forte dépendance de la cinétique d'adsorption à la concentration en polymère suggère un contrôle diffusionnel. Cependant, les tentatives de Pelton *et al.* pour appliquer des modèles de transport de masse moins arbitraires que le modèle de Hua-Rosen pour prédire la décroissance de la tension à partir de la concentration en polymère se sont révélées infructueuses [Pelton Langmuir 1999]. Une interprétation possible consiste à dire que c'est le réarrangement du polymère à l'interface qui contrôle la cinétique d'adsorption [Pelton 2000].

Notons que pour la concentration en PNIPAM la plus étudiée dans la suite du texte,  $C_p = 1$  mg/ml, l'équilibre est atteint en moins de 30 minutes.

### III.2.3.3 Effet de la température

La Figure III.11 montre l'influence de la température sur la cinétique d'adsorption du PNIPAM pour une concentration égale à  $1.10^{-5}$  g/ml. Contrairement à l'effet de la concentration, l'effet de la température est peu marqué.

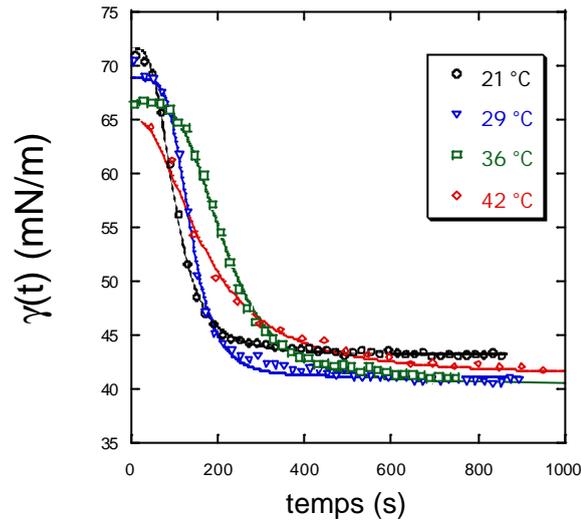


Figure III.11 : Effet de la température sur la cinétique d'adsorption du PNIPAM.  $C_p = 1.10^{-5}$  g/ml. Les lignes continues sont les ajustements des points expérimentaux par l'équation empirique de Hua-Rosen

Les lignes continues sur cette figure correspondent à un ajustement par l'équation de Hua-Rosen et les paramètres  $t^*$ ,  $\gamma_m$  et  $n$  sont données dans le Tableau III.2.

Tableau III.2 : Ajustement par l'équation de Hua-Rosen

	T (°C)	$t^*$ (s)	$\gamma_m$ (mN/m)	n
$1,3.10^{-5}$	21,3	101	43,22	3,39
$1,3.10^{-5}$	28	113	41,33	3,07
$1,3.10^{-5}$	29,1	95	40,97	3,15
$1,3.10^{-5}$	31,1	106	40,54	3,56
$1.10^{-5}$	36	213	40,4	3.75
$1.10^{-5}$	42	167,2	41,13	2,19

Même si les écarts sont relativement faibles, les valeurs de  $t^*$  sont plus élevées pour les températures supérieures à la LCST, ce qui indique une cinétique d'adsorption ralentie. Ces résultats sont en accord avec ceux de Pelton *et al.* et Kawaguchi *et al.* [Zhang 1999 a), c) et d) Kawaguchi 1996]. Ces derniers suggèrent que l'augmentation du rayon hydrodynamique due à l'agrégation des chaînes de PNIPAM effondrées au-delà de la LCST entraîne une diminution du coefficient de diffusion et donc une augmentation de  $t^*$ .

### ***Conclusion sur les résultats de tension dynamique***

La cinétique d'adsorption des chaînes de PNIPAM à l'interface eau-air est très sensible à la concentration en polymère. Ceci a des conséquences directes en termes d'applications : ces résultats laissent prévoir qu'il ne sera pas possible de former une mousse ou une émulsion à partir d'une solution de PNIPAM pour des concentrations inférieures à 1 mg/ml. En effet, dans ces conditions, le temps d'adsorption des chaînes est long alors que des temps d'adsorption courts de l'ordre de la milliseconde sont requis pour former la dispersion.

L'effet de la température sur  $\gamma(t)$  est beaucoup plus modéré. De façon surprenante, l'allure de  $\gamma(t)$  varie peu selon que la température est inférieure ou supérieure au point de trouble du PNIPAM. Ceci laisse supposer que les chaînes de PNIPAM effondrées en mauvais solvant sont capables de diffuser vers l'interface, de se déplier et de s'adsorber.

## III.2.4 Tension de surface statique

Après avoir décrit la cinétique de formation de la couche de PNIPAM à l'interface, nous allons dans ce qui suit décrire l'effet de la concentration en polymère et de la température sur l'état de la couche à l'équilibre.

### III.2.4.1 Effet de la concentration et de la masse molaire

#### Résultats

La Figure III.12 présente la variation de la tension de surface à l'équilibre mesurée par la méthode de Wilhelmy à l'interface air-solution de PNIPAM en fonction de la concentration en polymère,  $C_p$ , pour différentes masses molaires,  $M_w$ . A titre comparatif, nous avons reporté sur cette figure les valeurs tirées de la littérature pour d'autres polymères neutres hydrosolubles : alcool polyvinylique (PVA), polyvinylpyrrolidone (PVP) et polyoxyde d'éthylène (POE) [Benjamins 1998, Goddard 1993, Lu 1996].

Pour le PNIPAM, entre  $1.10^{-7}$  et  $1.10^{-5}$  g/ml, la tension de surface chute brutalement de 70 à 43 mN/m. Elle décroît ensuite lentement à raison de seulement 1,7 mN/m sur trois décades et demi en concentration. De façon contradictoire, Zhang et Pelton n'ont pas mesuré d'effet de concentration sur la tension de surface à l'équilibre dans la gamme de concentration  $5.10^{-6}$ - $5.10^{-5}$  g/ml [Zhang 1999 a)]. Cela provient probablement de la largeur réduite de leur intervalle de concentration.

De tous les polymères hydrosolubles présentés, c'est le PNIPAM qui abaisse le plus la tension de surface de l'eau pure avec une valeur de  $\gamma$  à l'état stationnaire inférieure à 43 mN/m sur une gamme de concentration très étendue. *Cette valeur est exceptionnellement basse pour un homopolymère neutre.* Précisons que les mesures présentées ont été effectuées à 21 °C, température à laquelle le PNIPAM est en conditions de bon solvant d'après la valeur du second coefficient du viriel (Cf. Chapitre I).

Ces résultats montrent que le PNIPAM est très fortement tensioactif et qu'une couche saturée de polymère est obtenue même pour de très faibles concentrations en volume. Ce comportement est caractéristique de l'adsorption forte de macromolécules. Nos mesures laissent également apparaître que la tension de surface du PNIPAM à l'équilibre est indépendante de la masse molaire, en accord avec les mesures de Zhang et Pelton et Fujishige *et al.* [Zhang 1999 a), c) et d) Fujishige 1989]. L'abaissement de la tension de surface est en effet la manifestation des interactions de courte portée entre les monomères au sein de la couche proximale et la surface. Or, les propriétés de la couche proximale ne dépendent pas de la longueur des chaînes d'où l'absence d'effet de la masse molaire sur la tension de surface.

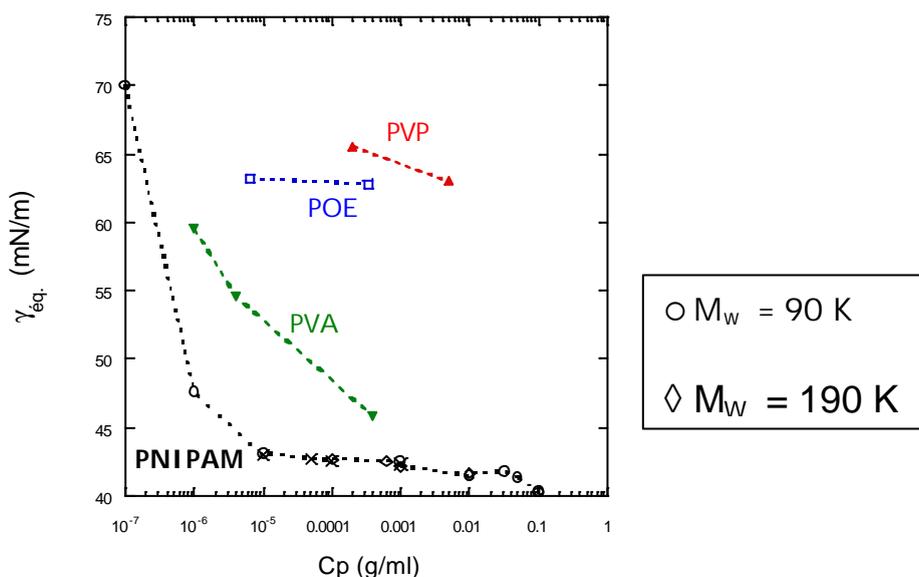


Figure III.12 : Effet de la concentration et de la masse molaire sur la tension de surface de solutions de PNIPAM. Comparaison avec le PVA, le PVP et le POE.

### Estimation de la quantité adsorbée par la loi de Gibbs :

A l'aide de la loi de Gibbs (Eq.III.19) et en supposant l'activité du polymère égale à la concentration (ce qui se justifie pour des solutions diluées), nous pouvons estimer très grossièrement la quantité de polymère adsorbée. Le calcul donne  $\Gamma_P = 7,4 \text{ mg/m}^2$  pour une masse molaire de 90 000. Cette valeur est largement supérieure à la valeur attendue pour un homopolymère en bon solvant, typiquement comprise entre 1 et 2  $\text{mg/m}^2$ . Nous verrons plus loin que l'application de la loi de Gibbs surestime la quantité adsorbée d'un facteur environ 5 par rapport aux résultats d'ellipsométrie [Saito 1996] ou de réflectivité des neutrons [Lee 1999, paragraphe III.3, Pelton 2000].

Si l'on considère que la loi de Gibbs s'applique et que le résultat doit être une quantité adsorbée comprise entre 1 et 2  $\text{mg/m}^2$ , alors les chaînes adsorbées gouvernant les propriétés de surface doivent avoir une masse molaire autour de 15000.

Fleer *et al.* [Fleer 1993] soulignent que l'équation de Gibbs s'applique avec succès aux molécules tensioactives de petite masse molaire mais ne peut pas s'appliquer simplement à l'adsorption des polymères pour deux raisons :

- les polymères sont polydisperses ce qui implique d'écrire la relation de Gibbs pour un mélange :

$$d\gamma = -RT \sum_i \frac{\Gamma_i}{M_i} d \ln c_i$$

et l'adsorption préférentielle fait que les différentes fractions ne contribuent pas de façon égale à la tension de surface.

- le temps de relaxation des chaînes de polymère adsorbées est souvent très lent de telle façon que  $\gamma$  n'est pas toujours une quantité à l'équilibre
- la loi de Gibbs n'est rigoureusement applicable que lorsqu'il y a un équilibre entre la couche de polymère adsorbée et les macromolécules en solution, c'est-à-dire dans le cas d'une adsorption parfaitement réversible.

La grande polydispersité de nos échantillons ainsi que la probable irréversibilité de l'adsorption du PNIPAM contribuent donc à une application erronée de la loi de Gibbs à partir de nos mesures. Nous avons ensuite tenté d'appliquer le modèle de champ moyen d'Ober *et al.* pour caractériser l'adsorption du PNIPAM à partir de la tension de surface [Ober 1983].

Application du modèle champ moyen de la tension de surface de solutions semi-diluées de polymère

Ober *et al.* ont prédit théoriquement et mesuré expérimentalement la tension de surface de solutions semi-diluées de polymère en bon et en mauvais solvant [Ober 1983, di Meglio 1983]. Pour la description théorique, ces auteurs utilisent l'approche de Cahn pour le calcul de la tension superficielle et s'appuient sur la théorie de champ moyen des solutions de polymère.

L'approche de Cahn des propriétés interfaciales des solutions diluées est fondée sur l'écriture de l'énergie de surface :

$$\gamma - \gamma_0 = \gamma_1 \phi_s + \int_0^\infty dz \{ F(\phi) - \mu_b \phi + \Pi_b + L(\phi) (d\phi/dz)^2 \} \quad \text{Eq. III-25}$$

où  $\gamma_0$  est la tension de surface du solvant pur,  $z$  la distance dans la direction perpendiculaire à la surface,  $F(\phi)$  la densité d'énergie libre en volume d'une solution diluée de fraction volumique en soluté  $\phi$ ,  $\mu_b = (\partial F / \partial \phi)_b$  le potentiel chimique en solution,  $\Pi_b = \phi^2 [(\partial / \partial \phi)(F/\phi)]_b$  la pression osmotique en solution, et  $L(\phi)$  est une fonction décrivant la raideur de la solution vis à vis de petites fluctuations spatiales de concentration.

Dans l'équation III-25, le premier terme dans le membre de droite est l'énergie de contact locale surface-soluté ( $\gamma_1$  est négative pour une surface attractive) et le second l'énergie associée à la déformation du profil de concentration près de la surface.

$F$  est donnée par la densité d'énergie libre de Flory-Huggins pour une solution semi-diluée de polymère :

$$F = (T/a^3) \left[ (\phi/N) \ln \phi + \frac{1}{2} v \phi^2 + \frac{1}{6} w \phi^3 + \dots \right] \quad \text{Eq. III-26}$$

où  $a$  est la taille d'un monomère,  $N$  le degré de polymérisation,  $v$  et  $w$  respectivement les premier et second coefficients du viriel. Pour les solutions de polymère  $L$  s'écrit dans la théorie de champ moyen :

$$L(\phi) = \frac{a^2}{24\phi} \left( \frac{T}{a^3} \right) \quad \text{Eq. III-27}$$

En insérant le profil calculé en champ moyen donné par l'équation III-7 au paragraphe III.1.3.2 dans l'expression de l'énergie de surface et en minimisant ensuite cette dernière, on obtient la variation linéaire de l'énergie de surface avec la concentration en volume  $\phi_b$  :

$$\gamma - \gamma_0 = \left( \frac{4\gamma_1}{v} \right) \left( \frac{\gamma_1 a^2}{kT} \right)^2 + 2\gamma_1 \phi_b \quad \text{Eq. III-28}$$

et l'expression de la fraction de surface

$$\phi_s = \left( \frac{12}{v} \right) \left( \frac{\gamma_1 a^2}{kT} \right)^2 \quad \text{Eq. III-29}$$

Nous avons tenté d'appliquer ce modèle théorique de la tension de surface de solutions semi-diluées de polymère à nos mesures à l'interface air-solution de PNIPAM. Les valeurs de  $\gamma$  que nous obtenons en régime semi-dilué ( $C_p > 0,01$  g/ml) varient linéairement avec la concentration en PNIPAM (Figure III.12). La pente et l'ordonnée à l'origine calculées par régression linéaire permettent d'accéder aux valeurs de  $\gamma_1$  et  $v$  en supposant que la taille d'un monomère,  $a$ , vaut  $2,5 \text{ \AA}$ . A partir de  $\gamma_1$  et  $v$ , il est ensuite possible de calculer la constante de couplage,  $\delta = \frac{\gamma_1 a^2}{kT}$  et la fraction en monomères à la surface,  $\phi_s$  à l'aide de l'équation III-29.

Les résultats sont regroupés dans le Tableau III.3. La valeur de  $\phi_s$  que nous obtenons est supérieure à 1. Il s'agit là probablement d'après J.M. di Meglio [communication personnelle] d'un défaut de la théorie de champ moyen. On montre en effet facilement que lorsque la concentration en volume  $\phi_b$  tend vers 0, alors  $\phi_s$  devient supérieure à l'unité dès que  $\gamma - \gamma_0$  devient supérieur à environ  $0,3 \gamma_1$ . dans le cas des solutions de PNIPAM, l'abaissement de la tension de surface est très important est la condition  $\gamma - \gamma_0 < 0,3 \gamma_1$  n'est pas vérifiée.

Tableau III.3 : Ajustement des données obtenus sur le PNIPAM par le modèle de champ moyen de la tension de surface de solutions semi-diluées de polymère.

$\gamma_1$	-9,8 mN/m
$v$	0.198
$\delta$	0.15
$\phi_s$	1,36

*La présence sur chaque monomère de PNIPAM d'un groupement isopropyl apolaire rend les chaînes de polymère partiellement hydrophobes. Cette particularité est à l'origine de certaines propriétés du PNIPAM en volume et modifie également ses propriétés interfaciales. Ce polymère s'adsorbe ainsi à l'interface eau-air en formant une couche qui réduit considérablement la tension de surface jusqu'à environ 40 mN/m. Ce caractère tensioactif du PNIPAM est bien plus développé que chez d'autres polymères partiellement*

*hydrophobes comme le POE ou le PVP. Le PNIPAM apparaît donc comme un polymère intéressant pour des applications nécessitant de bonnes propriétés d'adsorption comme les mousses ou les émulsions.*

#### III.2.4.2 Effet de la température

Nous avons mesuré la dépendance à la température de la tension de surface d'une solution de PNIPAM à une concentration fixe,  $C_p = 1 \text{ mg/ml}$  (Figure III.13). La courbe obtenue se décompose en deux régions situées de part et d'autre de la LCST. Dans la première région, nous constatons une diminution significative de la tension de surface lorsque la solution est chauffée de 7 à 33 °C. Dans la deuxième région, au-delà de la LCST, la tension de surface est basse et constante autour de 38,5 mN/m. Ces résultats sont en accord avec ceux de Zhang et Pelton et Kawaguchi *et al.* [Zhang 1996, 1999 a) c) d) Kawaguchi 1996] obtenus respectivement à l'aide d'un tensiomètre à bulle et par la méthode de Wilhelmy.

##### ***T < LCST***

La décroissance de la tension de surface d'équilibre avec la température est linéaire avec une pente de  $-0,34 \text{ mN/m/}^\circ\text{C}$ . Sur une gamme de température plus réduite que la nôtre, Kawaguchi *et al.* et Zhang et Pelton obtiennent respectivement des pentes de  $-0,32$  et  $-0,3 \text{ mN/m/}^\circ\text{C}$ . Par ailleurs, dans le cas de l'eau pure, la pente est de  $-0,15 \text{ mN/m/}^\circ\text{C}$ , c'est-à-dire deux fois plus faible que celle que nous mesurons pour des solutions de PNIPAM. En conséquence, la chute de  $\gamma_{\text{éq}}$  reflète une augmentation de l'adsorption du PNIPAM avec la température, c'est-à-dire lorsque la qualité du solvant se dégrade et évolue d'un bon solvant vers un solvant  $\theta$ . Pour expliquer la décroissance de la tension de surface avec la température, on peut également envisager à adsorption constante une variation du potentiel chimique avec la température. Cependant, comme nous le verrons plus loin, la réflectivité confirme l'augmentation de l'adsorption avec la température.

##### ***T > LCST***

La tension de surface de solutions de PNIPAM au-delà de la LCST est basse, autour de 38 mN/m pour  $C_p = 1.10^{-3} \text{ g/ml}$ . Cette observation peut paraître surprenante car on n'attend pas forcément d'adsorption à la surface quand le système est biphasé. Pourtant cette faible valeur de la tension de surface est obtenue dans les deux cas suivants :

- par la méthode de Wilhelmy quand on chauffe de 20 à 40 °C une solution dont la surface est initialement couverte d'une couche de polymère,
- par le tensiomètre à bulle quand on forme une bulle d'air fraîche dans une solution préalablement chauffée à une température supérieure à la LCST (par exemple 36 ou 42 °C) (Cf. Figure III.11). Zhang et Pelton ont observé le même phénomène pour l'expérience réciproque c'est à dire la formation d'une goutte d'une solution de PNIPAM dans l'air.

Il apparaît donc que dans des conditions de mauvais solvant, malgré la précipitation en volume, une adsorption forte de PNIPAM à l'interface eau-air persiste et reste indépendante de la température. Comme le suggèrent Zhang et Pelton, il est probable que le polymère précipité soit capable de diffuser vers la surface, de se déplier et de s'adsorber. Cette invariance de  $\gamma$  avec la température au-delà de la LCST peut être la conséquence d'une invariance de la structure dans cette gamme de température.

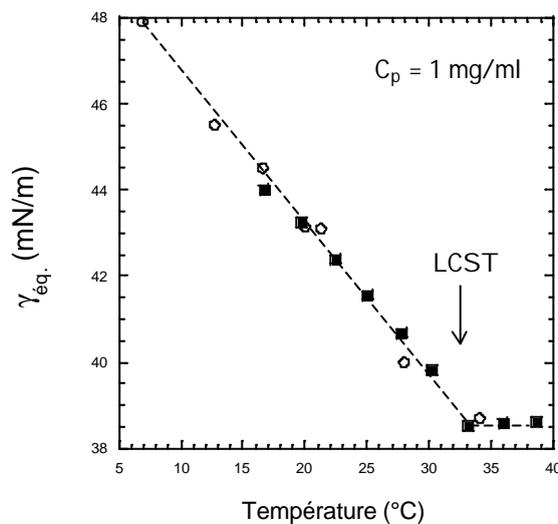


Figure III.13 : Effet de la température sur la tension de surface d'une solution de PNIPAM à une concentration  $C_p = 1 \text{ mg/ml}$ .

Les résultats de tension de surface suggèrent donc que l'adsorption du PNIPAM soit fortement modulée par une variation de la qualité du solvant. Rappelons que pour des températures inférieures ou égales à 20°C, le second coefficient du viriel du PNIPAM montre que le polymère est en bon solvant. A 31 °C, on est en solvant  $\theta$  et entre 20 et 30 °C la situation est intermédiaire. La mesure de la tension superficielle ne permet cependant pas de

quantifier les effets ni de préciser la structure de la couche de polymère interfaciale. Pour obtenir ces informations, nous avons utilisé la réflectivité des neutrons et nous allons dans ce qui suit détailler les résultats obtenus par cette technique.

Nous allons dans un premier temps traiter de l'évolution de la quantité adsorbée et de la structure de la couche de PNIPAM interfaciale lorsque la température s'approche de la LCST, c'est-à-dire lorsque la qualité du solvant passe progressivement d'un bon solvant à un solvant  $\theta$ . Nous aborderons ensuite l'adsorption en condition de mauvais solvant.

### III.3 Réflectivité des neutrons

#### III.3.1 Choix d'un modèle de profil de concentration

La réflectivité des neutrons ne permet pas d'obtenir directement le profil de concentration par transformée de Fourier. Aussi est-il indispensable d'utiliser un modèle de profil à partir duquel on calcule une réflectivité théorique qui est ensuite comparée aux données expérimentales. Cependant, le bon ajustement d'un modèle aux points expérimentaux ne garantit pas l'unicité du profil. Guiselin *et al.* [Guiselin 1991, 1992] se sont donnés pour objectif de tester différents profils susceptibles de décrire l'adsorption d'un polymère neutre à l'interface eau-air et d'identifier le modèle le plus acceptable. Ceci a imposé, d'une part, l'utilisation de différentes compositions isotopiques de façon à obtenir des profils de réflectivité très différents mais correspondants à la même composition physique. D'autre part, il a été nécessaire d'appliquer chaque modèle à l'ajustement des données obtenues pour différentes masses molaires et différentes concentrations en polymère. Ces deux approches permettent d'éliminer un certain nombre de modèles et d'obtenir l'ensemble de paramètres du profil retenu qui décrit le mieux la couche adsorbée.

Guiselin *et al.* ont ainsi montré que c'est le profil de concentration en loi de puissance qui décrit le mieux l'adsorption d'un polymère neutre et flexible en conditions de bon solvant. Nous avons par ailleurs vérifié qu'il s'applique très bien à l'adsorption du PNIPAM à l'interface eau-air.

Evaluer quel est le meilleur profil est par conséquent très coûteux en temps. Notre but n'a donc pas été d'établir un modèle unique décrivant l'adsorption du PNIPAM mais d'adopter le modèle en loi de puissance et de suivre l'évolution du profil avec les différents paramètres comme la température ou la concentration en tensioactif.

Pour ajuster nos données de réflectivité du PNIPAM à l'interface eau-air, nous avons donc utilisé le modèle du profil de concentration en monomère en loi de puissance déterminé par de Gennes [De Gennes 1981](Cf. paragraphe III.1.3.1) dans une version adaptée par Guiselin [Guiselin 1992]. Ce profil s'écrit :

$$\phi(z) = \phi_s \text{ pour } z < D \text{ (zone proximale)}$$

$$\phi(z) = \phi_s \left[ \frac{d}{z - D + d} \right]^\mu \text{ pour } D < z < L \text{ (zone centrale)}$$

Ce profil contient cinq paramètres (Figure III.14). La zone proximale riche en monomère est caractérisée par  $\phi_s$ , la fraction de monomère en contact direct avec la surface, et par son épaisseur  $D$ . La zone centrale est définie par l'exposant  $\mu$ , le produit  $\phi_s d^\mu$  et par son extension  $L$ . La décroissance en loi de puissance dans la zone centrale est gouvernée par les interactions monomère-monomère. Le profil dans cette zone est donc universel et indépendant à la fois de la masse molaire et de la concentration volumique en polymère. Des cinq paramètres, seule l'épaisseur de la couche,  $L$ , dépend de la masse molaire en étant de l'ordre du rayon de giration. Pour des chaînes neutres flexibles en bon solvant, la théorie prévoit  $\mu = 4/3$  [De Gennes 1981].

Dans les cas pratique, l'énergie d'interaction monomère-surface est proche de  $kT$ . L'épaisseur de la zone proximale est de l'ordre de la taille des monomères,  $D = a$ , et le comportement singulier en  $(a/z)^{1/3}$  n'est plus observable. La décroissance exponentielle prévue par la théorie [De Gennes 1981] pour  $z > L$ , c'est-à-dire dans la zone distale, n'est pas détectable expérimentalement et le profil est donc tronqué à la distance  $L$  lors de l'ajustement des données.

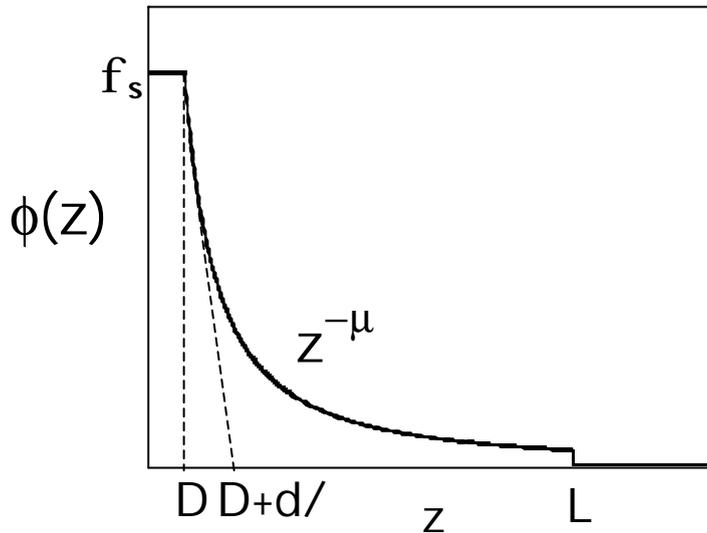


Figure III.14 : Modèle de profil de concentration en loi de puissance utilisé pour ajuster les courbes de réflectivité du PNIPAM.

### III.3.2 Structure d'une couche de PNIPAM adsorbée pour $T < LCST$

#### III.3.2.1 Description des résultats et du profil en bon solvant

Nous avons mesuré la réflectivité à la surface libre d'une solution de PNIPAM à 20 °C. A cette température, le PNIPAM est dans des conditions de bon solvant ( $A_2$  comparable à la valeur mesurée pour le PAM à 25 °C).

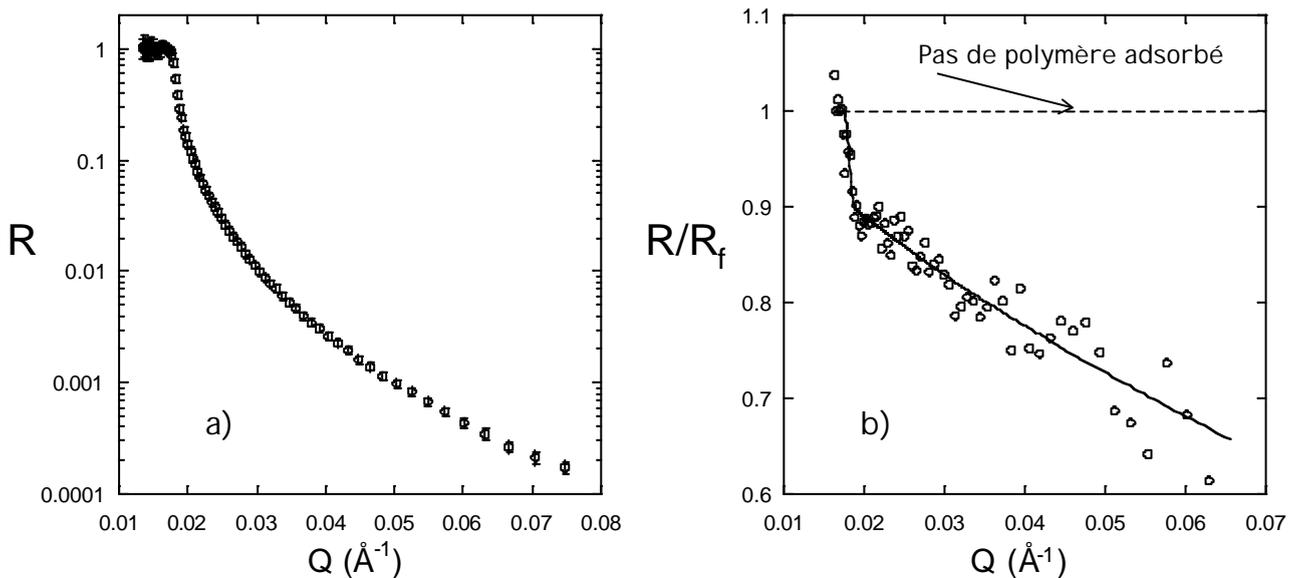


Figure III.15 : Réflectivité (a) et réflectivité normalisée (b) à la surface d'une solution de PNIPAM en bon solvant.  $C_p = 1 \text{ mg/ml}$  ;  $M_w = 190\,000$  ; durée d'acquisition : 16 h.

Les résultats sont reportés sur les Figure III.15 a) et b) respectivement en représentation  $R = f(Q)$  et en représentation  $R/R_f = f(Q)$  où la réflectivité est normalisée par la réflectivité de Fresnel qui est la réflectivité du solvant pur. Dans cette dernière représentation, toute déviation du signal par rapport à l'unité peut être attribuée de manière univoque à la présence d'une couche de polymère adsorbée. La première information donnée par la réflectivité est donc que le PNIPAM s'adsorbe à l'interface eau-air en conditions de bon solvant.

Pour quantifier ce résultat, nous avons ajusté nos courbes par le modèle en loi de puissance décrit au paragraphe III.3.1. Le jeu de paramètres donnant le meilleur ajustement est  $\phi_s = 1 \pm 0.05$ ,  $D = 3 \pm 0.1 \text{ \AA}$ ,  $d = 3,5 \pm 0.1 \text{ \AA}$ ,  $\mu = 1,33 \pm 0.01$  et  $L = 90 \pm 5 \text{ \AA}$ . La réflectivité théorique calculée à partir de ces paramètres est représentée par la ligne continue sur la représentation normalisée (Figure III.15 b)). Le profil de concentration correspondant est présenté sur la Figure III.16. Sur cette figure est également donnée une représentation schématique de la couche de polymère adsorbée.

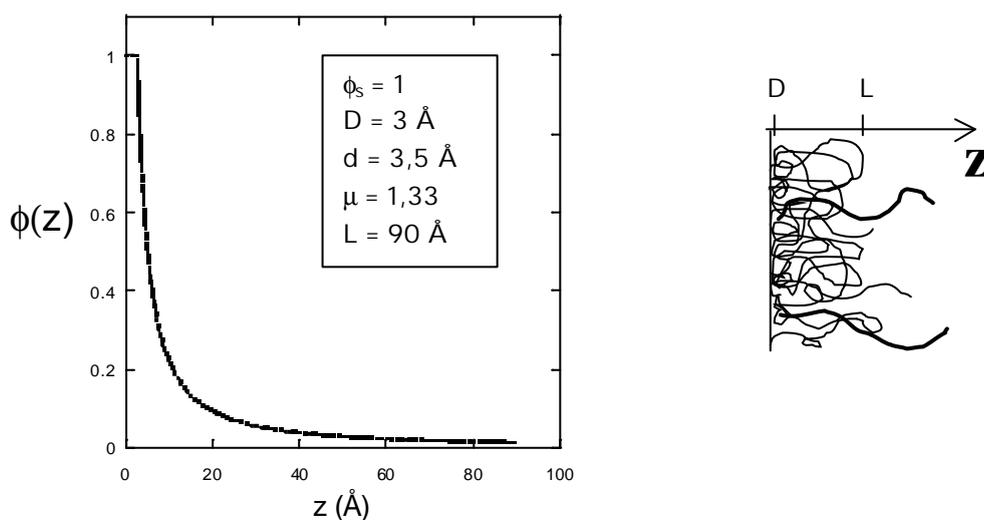


Figure III.16 : profil de concentration d'une couche de PNIPAM adsorbée à l'interface eau-air

La couche de PNIPAM adsorbée à l'interface eau-air en bon solvant est donc constituée d'une zone proximale riche en polymère ( $\phi_s \approx 1$ ) d'épaisseur faible de l'ordre de la taille d'un monomère suivie d'une zone centrale diffuse dans laquelle la concentration en monomère décroît rapidement en  $z^{-4/3}$ . L'épaisseur de la couche (extension des plus grandes boucles) est de  $90 \text{ \AA}$ .

### III.3.2.2 Effet de la concentration en PNIPAM

Nous avons mesuré la réflectivité des neutrons à l'interface entre l'air et une solution de PNIPAM à  $T = 20\text{ °C}$  pour différentes concentrations en PNIPAM,  $C_p$  (Figure III.17). La superposition des courbes montre que l'adsorption est très peu sensible à la concentration volumique du polymère dans la gamme de concentration étudiée.

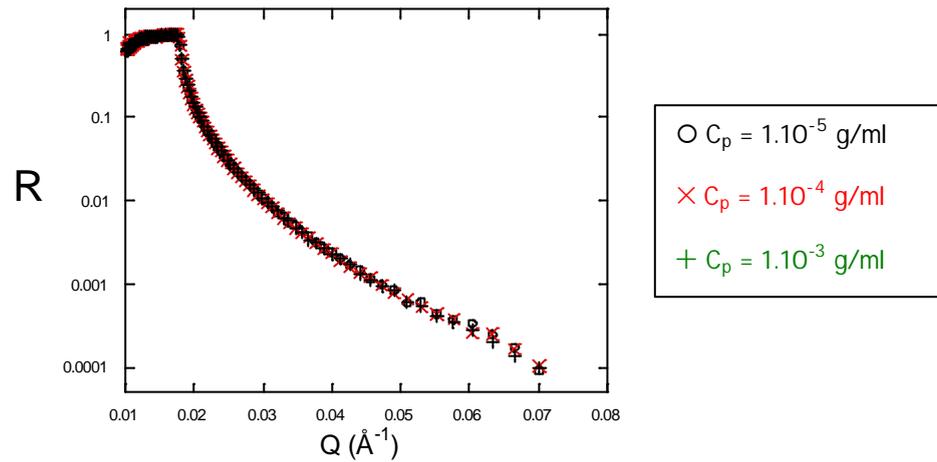


Figure III.17 : Effet de la concentration sur la réflectivité à l'interface air-solution de PNIPAM à  $T = 20\text{ °C}$ .

Comme précédemment, il est possible d'ajuster ces courbes de réflectivité en utilisant le modèle de profil de concentration en loi de puissance et d'en tirer par intégration la quantité de PNIPAM adsorbée. Le résultat est reporté sur la Figure III.18.

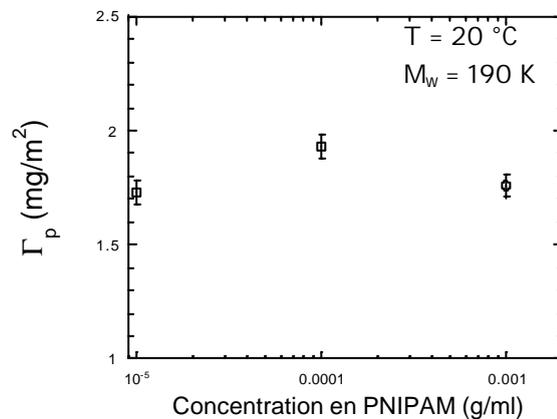


Figure III.18 : Effet de la concentration sur l'adsorption du PNIPAM en bon solvant.

La réflectivité des neutrons montre que l'excès de surface du PNIPAM est peu sensible à la concentration dans la gamme  $1.10^{-5}$ - $1.10^{-3}$ g/ml (Figure III.18). Cela signifie que, comme le suggèrent les résultats de tension de surface, le plateau d'adsorption est atteint dans cette gamme de concentration et que le PNIPAM forme une couche saturée à l'interface eau-air.

### III.3.2.3 Effet de la température

#### (1) Résultats

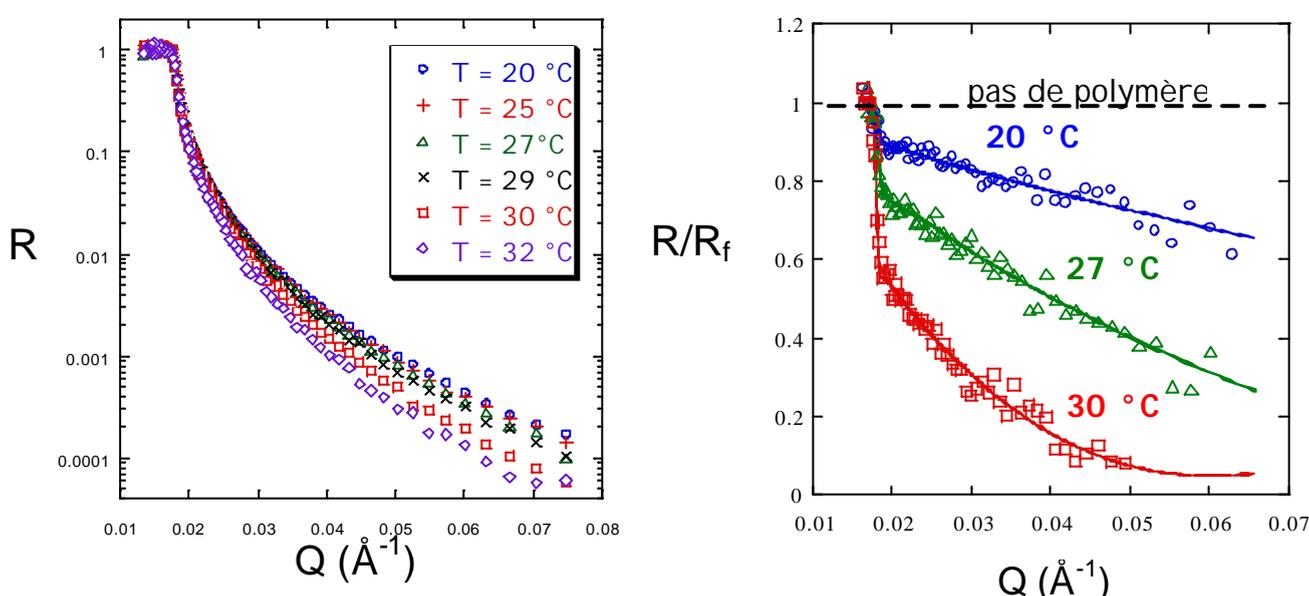


Figure III.19 : Effet de la température sur la réflectivité à la surface libre d'une solution de PNIPAM.  $C_p = 1$  mg/ml.

L'évolution avec la température de la réflectivité à l'interface air-solution de PNIPAM à une concentration fixée  $C_p = 1$  mg/ml est présentée sur la Figure III.19.a). La réflectivité normalisée par la réflectivité de Fresnel est donnée sur la Figure III.19.b) pour trois températures seulement dans un souci de clarté. Dans cette représentation, toute déviation du signal par rapport à la valeur 1 peut être attribuée de manière univoque à la présence d'une couche de polymère adsorbée. Plus la déviation par rapport à 1 est grande, plus la quantité de PNIPAM adsorbée est importante. Les courbes mettent donc clairement en évidence une augmentation de l'adsorption avec la température.

Les lignes pleines sur les courbes de réflectivité correspondent à un ajustement par le modèle de profil de concentration en monomère en loi de puissance décrit au paragraphe III.1.3.1. Les profils de concentration eux-mêmes sont tracés sur la Figure III.20. Précisons que quelle que soit la température entre 20 et 32 °C, le modèle en loi de puissance donne systématiquement de meilleurs ajustements qu'un modèle à deux couches également testé. L'intégration du profil de concentration entre les bornes  $z = 0$  et  $z = L$  donne la quantité de polymère adsorbée,  $\Gamma_P$ , en  $\text{mg}/\text{m}^2$ . L'effet de la température sur  $\Gamma_P$  et sur l'épaisseur de la zone riche en monomères,  $D$ , est présenté sur la Figure III.21 pour une concentration en PNIPAM égale à 1 mg/ml. Sur la figure suivante, nous avons tracé l'évolution du paramètre  $d$  (Figure III.22).

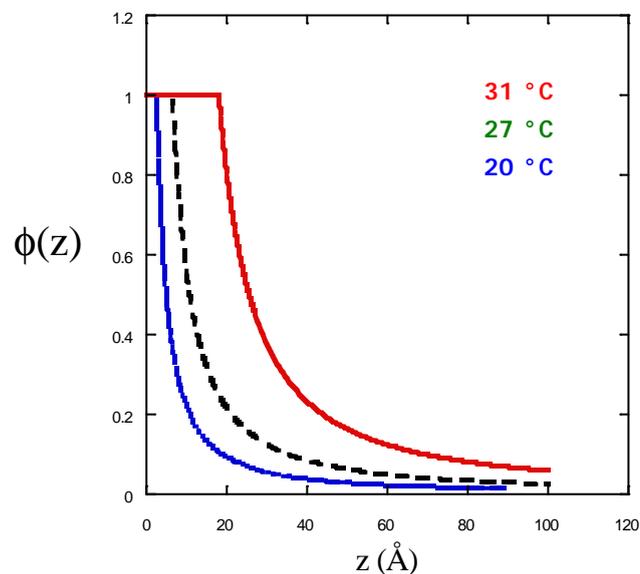


Figure III.20 : Evolution avec la température de profil de concentration d'une couche de PNIPAM à l'interface eau-air.

#### ***Evolution de la quantité adsorbée, $G_p$***

La concentration de surface en polymère reste constante entre 15 et 25 °C et vaut environ  $1,5 \text{ mg}/\text{m}^2$ . Au-delà de 25 °C, l'adsorption augmente graduellement jusqu'à environ 28 °C puis diverge ensuite pour atteindre  $5,6 \text{ mg}/\text{m}^2$  à 32 °C. Précisons que jusqu'à cette dernière température, toutes les solutions sont claires à l'œil c'est-à-dire que l'effondrement et la précipitation des chaînes de PNIPAM n'a pas encore eu lieu en volume.

### ***Evolution de zone proximale, D***

L'extension de la zone proximale, D, est très faible aux basses températures (de 2 à 5 Å) et augmente brutalement au-delà de 28 °C. L'évolution de D avec la température est semblable à celle de la densité d'adsorption comme le montre l'évolution similaire des deux courbes sur la Figure III.21. La zone D étant la zone riche en polymère, une augmentation forte de sa taille s'accompagne d'une augmentation similaire de la quantité adsorbée. Dans cette gamme de température, le meilleur ajustement est toujours obtenu pour une fraction de surface en monomère,  $\phi_s$ , égale à 1. Quand la température augmente, on a donc un épaissement de la monocouche de polymère pur directement à la surface.

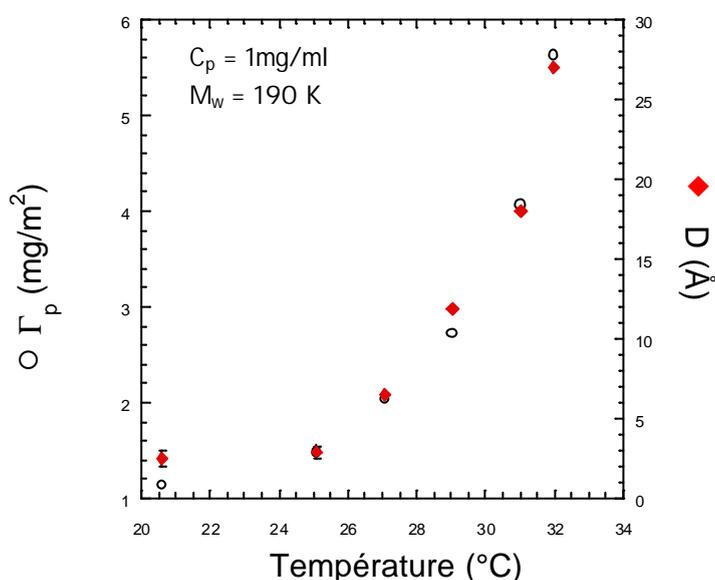


Figure III.21 : Effet de la température sur l'adsorption du PNIPAM et sur la taille de la zone proximale.

### ***Evolution de la zone centrale***

La densité de la zone centrale du profil de concentration en monomère est caractérisée par le produit  $\phi_s d^\mu$ , qui se réduit dans notre cas au paramètre d puisque à toutes les températures on trouve  $\phi_s \approx 1$  et  $\mu = 1,33$ . L'augmentation de d avec la température (Figure III.22) traduit donc une élévation de la concentration en monomère dans la zone centrale, c'est-à-dire une densification. Par ailleurs, l'élévation de la température conduit à une augmentation de l'épaisseur totale de la couche adsorbée. En effet, comme le montre la Figure III.23, le paramètre L augmente progressivement avec la température et sa valeur double entre 20 et 31 °C. Dans le même temps, le rayon de giration des macromolécules en volume diminue fortement (Figure I.4).

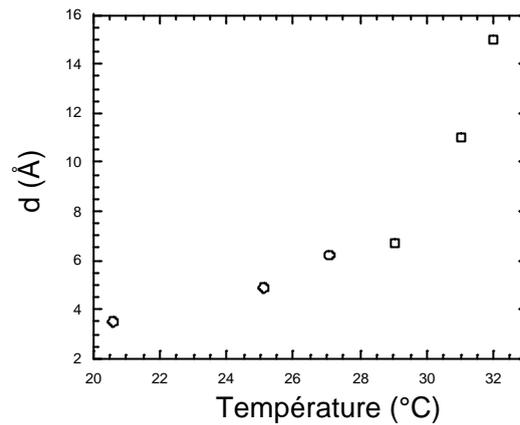


Figure III.22 : Effet de la température sur le paramètre  $d$ , autrement dit sur la densité de la zone centrale du profil de concentration en monomère. Erreur  $\pm 0.1 \text{ \AA}$ .

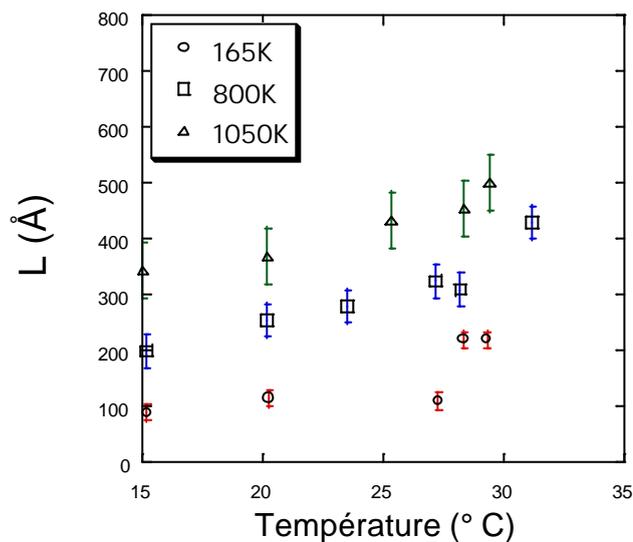


Figure III.23 : Effet de la température sur l'épaisseur de la couche de PNIPAM adsorbée pour différentes masses molaires.

## (2) Discussion

### ***Comparaison des quantités adsorbées avec la littérature***

Les quantités de PNIPAM adsorbées que nous obtenons sont plus élevées que celles reportées par Tanahashi *et al.* à la surface de silice hydrophobe [Tanahashi 1994]. Elles sont cependant similaires à celles mesurées par Saito *et al.* par ellipsométrie dans le cas d'un dépôt à l'interface eau-air de PNIPAM dissous dans du chloroforme [Saito 1996, Kawaguchi 1994].

Ces auteurs obtiennent des quantités adsorbées fortement réduites dans le cas d'un dépôt à partir d'une solution aqueuse à cause d'une dissolution significative du polymère dans le volume. A titre comparatif, l'excès de surface du POE (qui est comme nous l'avons vu moins tensioactif que le PNIPAM) mesuré par Lu *et al.* par réflectivité des neutrons se situe autour de  $0,5 \text{ mg/m}^2$  à  $25 \text{ °C}$  [Lu 1996] qui est une valeur bien inférieure à celle du PNIPAM dans les mêmes conditions. L'adsorption du POE présente d'intéressantes similarités avec celle du PNIPAM même si la quantité adsorbée est inférieure. Bien que leurs données aient été obtenues bien plus loin de la température  $\theta$  que les nôtres (la LCST du POE se situe autour de  $100 \text{ °C}$ ), Rennie *et al.* ont observé que l'adsorption du POE à la surface de solutions aqueuses augmentait avec la température [Rennie 1989]. Par ailleurs, ces auteurs montrent que l'épaisseur et la densité de la couche augmentent avec la température

### ***Evolution de la quantité de PNIPAM adsorbée avec la température***

Dans la limite des basses températures, les propriétés d'adsorption et la structure de la couche de polymère interfaciale ressemble à celles obtenues dans le cas typique d'un homopolymère adsorbé en bon solvant [Guiselin 1991, Fleer 1993] : l'excès de surface se situe entre  $1$  et  $2 \text{ mg/m}^2$  et on peut vérifier [Lee 1999] que l'épaisseur est proportionnelle au rayon de giration comme le prévoit la théorie [De Gennes 1981]. Au-delà de cette température, le caractère thermosensible du PNIPAM se manifeste à l'interface par une augmentation de l'adsorption, d'abord modérée jusqu'à  $25 \text{ °C}$ , puis très forte entre  $28$  et  $32 \text{ °C}$ . Cette augmentation peut être causée par une élévation des interactions polymère-surface ou par une diminution des interactions polymère-solvant.

Kubota *et al.* [Kubota 1990] ont mis en évidence pour des solutions de PNIPAM la diminution de la qualité du solvant avec la température (Cf. Chapitre I). Il est donc raisonnable d'attribuer l'augmentation de l'excès de surface de PNIPAM à un effet de diminution des interactions polymère-solvant, c'est-à-dire à une baisse de la qualité du solvant. On peut alors expliquer l'élévation forte de l'adsorption de polymère avec la température par deux effets :

*Effet intramoléculaire* : la diminution de la qualité du solvant s'accompagne d'une réduction des interactions de volume exclu et permet d'améliorer la compacité des monomères dans la couche. Ainsi, la densité de la couche augmente mais nous sommes toujours à quantité adsorbée constante.

*Effet intermoléculaire* : les chaînes de PNIPAM dans la couche adsorbée sont en équilibre avec les macromolécules libres en volume. Quand les conditions d'adsorption sont modifiées, les chaînes de polymère peuvent se réarranger librement. Ainsi, la diminution de la qualité du solvant pour le PNIPAM va provoquer une attraction qui apporte de nouvelles chaînes en surface. Tam *et al.* ont montré par viscosimétrie qu'en fonction de la concentration en polymère et du taux de cisaillement, une agrégation intermoléculaire pouvait se produire à une température inférieure à la LCST. Ils ont mis par exemple en évidence une agrégation intermoléculaire des chaînes de PNIPAM pour une concentration  $C_p = 1,5\%$  en poids et à une température de  $28\text{ °C}$  [Tam 1992]. Dans notre étude d'adsorption, la concentration en volume du polymère est égale à  $0,1\%$  mais la concentration dans la couche adsorbée est bien plus élevée. Les résultats de Tam *et al.* renforcent l'idée d'une possible agrégation intermoléculaire dans la couche de PNIPAM interfaciale.

La contribution de la zone proximale et de la zone centrale à la quantité adsorbée totale est présentée sur la Figure III.24. La contribution de la zone proximale est faible pour les températures inférieures à  $28\text{ °C}$  et au-delà égale à celle de la zone centrale.

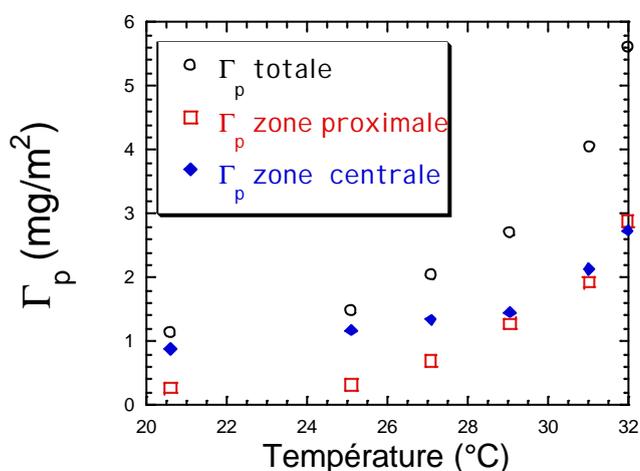


Figure III.24 : Contributions de la zone proximale et de la zone centrale du profil de concentration à la quantité totale de PNIPAM adsorbée en fonction de la température.

### ***Evolution de la structure avec la température***

L'augmentation de la quantité de polymère adsorbé s'accompagne d'une modification de la structure de la couche. Là encore, on peut distinguer entre les effets intra- et intermoléculaires.

*Effet intramoléculaire* : la diminution de la qualité du solvant affaiblit les interactions de volume exclu entre monomères et entraîne une densification de la couche. Ainsi la zone proximale constituée de polymère pur voit-elle son épaisseur  $D$  augmenter. L'augmentation forte de  $D$  rappelle la croissance de la couche de prémouillage mentionnée par Johner et Joanny [Johner 1991]. La densification intervient aussi dans la zone centrale ce qui se manifeste par une élévation du paramètre  $d$ . En volume, la diminution de la qualité du solvant entre 20 et 31 °C provoque une réduction considérable du rayon de giration. L'effondrement intramoléculaire devrait avoir pour conséquence une contraction de la couche, c'est à dire une diminution de  $L$ . Cependant, cet effet est compensé par les interactions intermoléculaires liées à l'augmentation de la quantité adsorbée, c'est à dire du nombre de chaînes dans la couche.

*Effet intermoléculaire*. Pour s'accommoder d'un plus grand nombre de chaînes, des modifications interviennent dans la couche et en particulier, les boucles et les queues sont repoussées vers le volume pour réduire les répulsions latérales (dans le plan parallèle à la surface). L'augmentation de l'épaisseur de la couche,  $L$ , avec la température montre que l'amplitude de cet effet est plus important que la contraction des chaînes attendue quand les interactions de volume exclu s'affaiblissent. Ce résultat est en accord avec ceux de Schmitt *et al.* qui ont reporté, au cours de leurs mesures de forces entre surfaces couvertes de PNIPAM, une augmentation de l'épaisseur de la couche adsorbée avec la température [Schmitt 1998]. L'augmentation de  $L$  observée est également en accord avec les prévisions théoriques de Scheutjens et Fleer [Scheutjens 1980]. En effet ces auteurs montrent par des calculs numériques que l'augmentation de la quantité adsorbée élève fortement l'épaisseur moyenne de la couche alors que le passage d'un bon solvant à un solvant  $q$  à quantité adsorbée fixée n'induit qu'une faible contraction.

***En résumé, à concentration volumique constante, l'adsorption du PNIPAM à l'interface eau-air est très sensible à la température et augmente considérablement entre 20 °C (bon solvant,  $A_2 > 0$ ) et 31 °C (solvant  $q$ ,  $A_2 = 0$ ). Ce phénomène est du à un effondrement intramoléculaire des chaînes de polymère quand les interactions de volume exclu diminuent et à une agrégation intermoléculaire dans les régions de forte concentration en dépit d'interactions monomère-monomère qui restent répulsives.***

***D'un point de vue structurale, cette adsorption supplémentaire se concrétise par l'augmentation importante de la taille de la zone proximale, la densification de la zone centrale et l'élévation de l'épaisseur totale de la couche de polymère.***

### III.3.3 Couche de PNIPAM adsorbée en mauvais solvant

#### III.3.3.1 Introduction

Nous nous sommes intéressés jusqu'à présent à l'évolution de la structure interfaciale à l'approche de la température de transition de phase en volume (LCST) mais sans la dépasser. Nous allons maintenant nous placer au-delà de la LCST et étudier la structure de la couche adsorbée en conditions de mauvais solvant.

En volume, quand la température d'une solution de PNIPAM est élevée au-delà de la LCST, les interactions monomère-monomère deviennent attractives et les chaînes de PNIPAM s'effondrent. Il y a d'abord formation de globules denses monomoléculaires qui s'agrègent ensuite avec le temps pour constituer des agrégats formés de plusieurs chaînes. La densité de ces agrégats dépend de l'écart à la LCST [Ricka 1991, Wu 1995]

Intéressons nous maintenant à la situation à l'interface eau-air. Nous avons choisi d'effectuer les mesures à 40 °C qui est une température suffisamment éloignée de la LCST pour assurer des conditions de mauvais solvant et assez basse pour limiter les problèmes expérimentaux d'évaporation-condensation. A cette température, la tension de surface d'une solution de PNIPAM seul à une concentration  $C_p = 1$  mg/ml se situe autour de 38 mN/m (Figure III.13). Cette valeur est par ailleurs atteinte rapidement (Figure III.11). Cette faible tension de surface montre qu'en dépit de la précipitation des macromolécules en solution, il y a adsorption forte et rapide de PNIPAM à l'interface eau-air au-delà de la LCST. Ce phénomène laisse penser que les macromolécules précipitées peuvent diffuser vers l'interface, se déplier et s'adsorber. Pour caractériser la couche de PNIPAM à 40 °C, nous avons mené des expériences de réflectivité des neutrons.

#### III.3.3.2 Courbes de réflectivité des neutrons

Pour obtenir des informations détaillées sur la couche de polymère adsorbée en mauvais solvant, nous avons mesuré le signal de réflectivité à l'interface entre l'air et une solution de PNIPAM à 40 °C. Il est important de préciser le protocole de cette expérience. La solution de PNIPAM a été introduite dans la cuve à  $T = 20$  °C puis chauffée jusqu'à 40 °C. Le temps d'acquisition est de 4h. La mesure est donc faite dans des conditions de mauvais solvant mais la couche de polymère s'est initialement formée en bon solvant. La situation de départ à

l'interface est donc celle d'une couche adsorbée diffuse avec une densité d'adsorption comprise entre 1 et 2 mg/m<sup>2</sup>.

Tous les résultats présentés par la suite correspondent à ce protocole précis qui ne conduit pas avec certitude à un état d'équilibre.

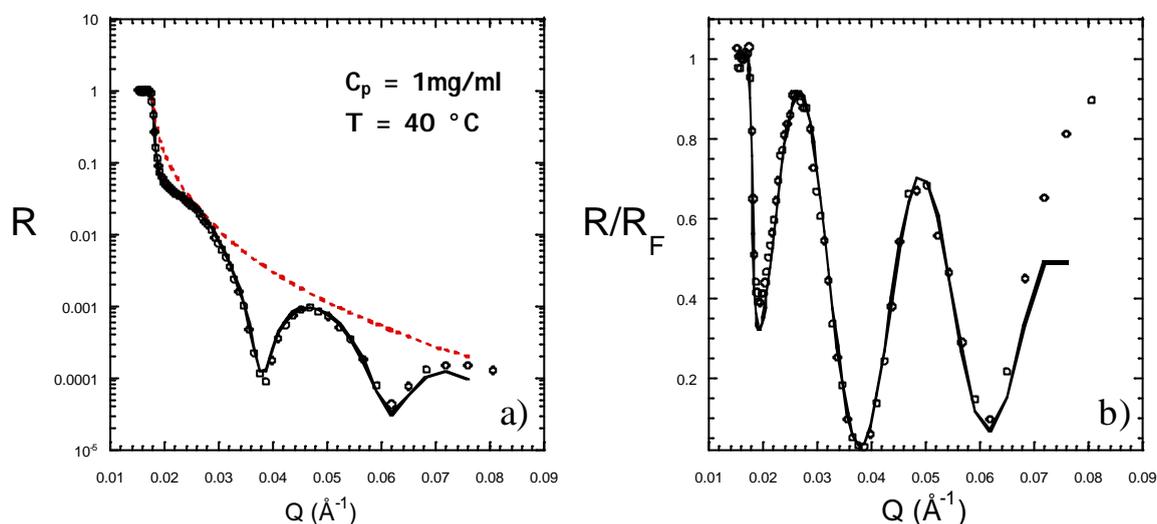


Figure III.25: Réflectivité des neutrons (a) et réflectivité des neutrons normalisée (b) à la surface d'une solution de PNIPAM protoné à une concentration  $C_p = 1\text{mg/ml}$  dans l'eau lourde à 40 °C. Les lignes continues proviennent des ajustements des courbes par un modèle à deux couches. La ligne pointillée sur la Figure III.25.a correspond à la réflectivité de Fresnel.

Le résultat est reporté sur la Figure III.25.a) sous la forme  $R = f(Q)$  et sur la Figure III.25.b) en représentation normalisée. La courbe de réflectivité obtenue présente deux caractéristiques principales qui permettent de tirer des conclusions qualitatives :

- nous observons de fortes oscillations ou franges de Kiessig. De telles oscillations sont obtenues pour des systèmes comportant une ou plusieurs couches d'épaisseurs et d'indices bien définis. Le profil de concentration en polymère n'est donc probablement pas continu. La période des oscillations sur la courbe de réflectivité est  $P = 0.024\text{ \AA}^{-1}$ . Elle doit être proportionnelle à une épaisseur caractéristique  $h$  selon la relation :

$$P = \frac{2np}{h} \tag{Eq. III-30}$$

ce qui donne une valeur de l'épaisseur  $h = 261\text{ \AA}$ .

- la déviation par rapport à 1 sur la représentation normalisée est très importante ce qui témoigne d'une très grande quantité de polymère adsorbée à l'interface.

### III.3.3.3 Description par un modèle à deux couches

Pour interpréter ces données de façon quantitative, nous avons dans un premier temps effectué des tentatives d'ajustement par le modèle de profil de concentration en loi de puissance utilisé en bon solvant. Comme il était prévisible, ces tentatives se sont révélées infructueuses car ce modèle perd son sens en conditions de mauvais solvant.

Compte-tenu de la présence d'oscillations sur les courbes de réflectivité et par conséquent d'une épaisseur caractéristique bien définie dans le profil, nous avons adopté un modèle de profil de concentration à deux couches après avoir obtenu des résultats médiocres avec un profil à une seule couche.

Le résultat de l'ajustement par un modèle à deux couches est représenté sur les Figure III.25 a) et b) par les lignes continues. La qualité de cet ajustement est très satisfaisante. La présence de franges permet d'obtenir une bonne précision sur les valeurs des épaisseurs et des densités de longueur de diffusion. Le Tableau III.4 donne les valeurs des paramètres obtenues. Ces paramètres permettent de tracer le profil de concentration en PNIPAM perpendiculaire à l'interface (Figure III.26).

Tableau III.4 : Adsorption du PNIPAM à  $T = 40$  °C et  $C_p = 1$  mg/ml. Résultat de l'ajustement par un modèle à 2 couches. Rugosité Air-couche 1 = 14 Å.

	Nb ( $10^{-6}$ Å <sup>-2</sup> )	$\phi$	épaisseur (Å)	rugosité
Couche 1	1,4	0,99	31	0
Couche 2	3,15	0,64	251	0

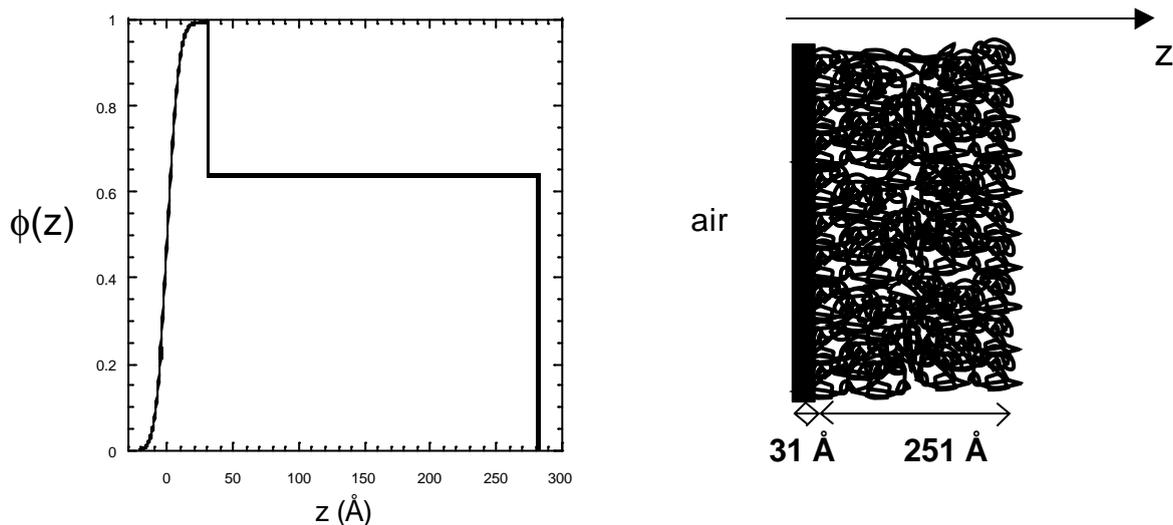


Figure III.26 : profil de concentration perpendiculaire à l'interface entre l'air et une solution de PNIPAM à  $T = 40\text{ °C}$  et schéma de ce profil.

Description du profil : la première couche, immédiatement à l'interface, est constituée de polymère pur sur une épaisseur de  $31\text{ Å}$ . Elle est suivie par une couche composée d'environ deux-tiers de polymère en fraction volumique. Cette seconde couche s'étend d'après l'ajustement sur une distance de  $251\text{ Å}$ . Nous retrouvons donc par l'ajustement sensiblement la même épaisseur pour la seconde couche que l'épaisseur caractéristique donnée par les oscillations. Les résultats de réflectivité des neutrons à la surface de solutions de PNIPAM de Richardson *et al.* confirment une augmentation brutale de l'épaisseur de la couche de PNIPAM au-delà de la LCST [Richardson 2000].

Une intégration du profil donne une densité d'adsorption  $\Gamma_p$  égale à  $20,45\text{ mg/m}^2$  ! Une quantité considérable de PNIPAM est donc adsorbée à l'interface. Cette valeur est à comparer avec  $\Gamma_p = 1,5\text{ mg/m}^2$  à  $20\text{ °C}$  en bon solvant et  $\Gamma_p = 5,6\text{ mg/m}^2$  à  $32\text{ °C}$  en solvant  $\theta$ . Le passage en mauvais solvant n'entraîne donc pas de désorption du polymère mais au contraire accentue fortement l'adsorption. Cette valeur totale de  $\Gamma_p$  égale à  $20,45\text{ mg/m}^2$  se décompose en  $3,3\text{ mg/m}^2$  pour la première couche et  $18,15\text{ mg/m}^2$  pour la seconde.

Les densités en polymère dans les deux couches sont très élevées. En volume, nous avons estimé par centrifugation une fraction volumique de PNIPAM dans le précipité obtenu à  $40\text{ °C}$  autour de 0,4. A la surface, nous avons un fondu de polymère ( $\phi = 1$ ) sur une épaisseur de  $31\text{ Å}$  suivi d'une couche de fraction volumique  $\phi = 0,64$  (Tableau III.4). D'après Schmitt *et al.*, le nombre de configurations que les chaînes de polymère adsorbées peuvent explorer est réduit ce qui permet une plus grande compacité des monomères dans la couche

interfaciale en comparaison avec le volume [Schmitt 1998]. Il est ainsi possible d'obtenir à la surface des fractions volumiques de PNIPAM bien supérieures à celles en solution.

### III.3.3.4 Formation de la couche adsorbée

Pour expliquer la formation de la couche à 40 °C, nous pouvons comparer tout d'abord les profils de concentration à l'interface entre l'air et une solution de PNIPAM de concentration  $C_p = 1\text{mg/ml}$  pour différentes qualités de solvant (Figure III.27).

Les profils à 20 et 40 °C sont très différents. En revanche, le profil en solvant  $\theta$  ( $T = 31$  °C) se superpose au profil en mauvais solvant ( $T = 40$  °C) pour des valeurs de  $z$  correspondant à la zone proximale. En effet, en solvant  $\theta$ , nous avons mesuré une zone proximale d'épaisseur  $27$  Å et de fraction volumique égale à 1 (Figure III.20). Cette zone est très proche de la couche immédiatement à la surface d'épaisseur  $31$  Å et de fraction volumique  $\phi = 1$  obtenue à 40 °C. La différence principale entre ces deux qualités de solvant se situe au-delà de cette première zone. En solvant  $\theta$ , la zone centrale qui suit la zone proximale décroît brutalement pour atteindre rapidement de faibles fractions volumiques (par exemple  $\phi = 0,015$  pour  $z = 150$  Å). En mauvais solvant, la seconde couche est de fraction volumique très importante égale à  $0,64$  et s'étend sur une très grande distance. Nous pouvons donc supposer qu'une partie de la couche obtenue en solvant  $\theta$  est conservée à 40 °C.

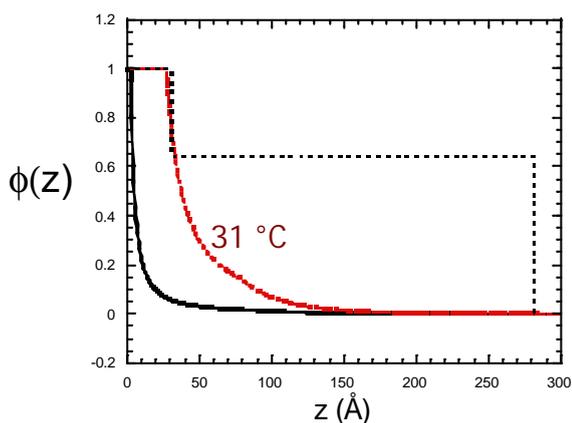


Figure III.27 : Profils de concentration en PNIPAM en fonction de la qualité du solvant : bon solvant (ligne continue noire), solvant  $\theta$  (pointillés rouges) et mauvais solvant (pointillés noirs)

Des informations supplémentaires sur la formation de la couche à 40 °C peuvent être tirées de l'expérience suivante :

Nous avons testé la réversibilité de la structure d'une couche de PNIPAM en mesurant le signal de réflectivité à 20 °C avant et après le cycle thermique de la Figure III.28. Ce cycle impose un passage de 35 minutes à une température supérieure à la LCST dont environ 20 minutes à près de 40 °C. De façon transitoire, avant le refroidissement, il va donc y avoir formation de la couche épaisse et dense décrite précédemment.

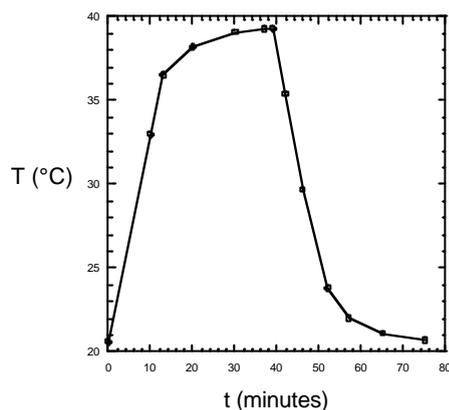


Figure III.28 : cycle thermique imposé à une solution de PNIPAM  $C_p = 1 \text{ mg/ml}$ .

La Figure III.29 montre que les deux courbes obtenues à 20 °C, avant et après le passage à haute température, se superposent, ce qui prouve une très grande réversibilité de la structure. Au cours du refroidissement, il y a redissolution de la couche dense formée à haute température au profit d'une couche adsorbée diffuse.

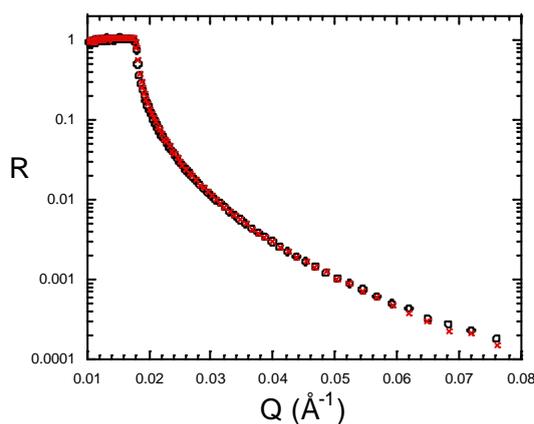


Figure III.29 : Réflectivité à l'interface air-solution de PNIPAM à  $T = 20,6 \text{ °C}$  avant (croix) et après (ronds) le cycle thermique de la Figure III.28.

Cette grande réversibilité sans trace d'hystérésis semble montrer que les chaînes de polymère qui s'adsorbent entre 20 et 40 °C sont aisément libres de quitter la surface pour rejoindre le volume. Cette désorption totale laisse supposer que les macromolécules en excès

dans la couche à 40 °C par rapport à la situation à 20 °C ne sont pas fortement enchevêtrées et que des temps de relaxation relativement courts sont conservés.

Il est probable que la structure obtenue à 40 °C soit le résultat d'une précipitation de surface. De la comparaison des profils en solvant  $\theta$  et mauvais solvant et de l'expérience de réversibilité, nous pouvons imaginer une formation de la couche en deux étapes : lorsque la température est élevée de 20 °C à la LCST, la couche de polymère se densifie fortement et ceci particulièrement dans la zone proximale. Ce résultat exposé précédemment est un effet de la diminution de la qualité du solvant pour le polymère adsorbé. Ensuite, au-delà de la LCST, les chaînes en volume s'effondrent et une partie d'entre elles va diffuser et s'adsorber sur la surface hydrophobe créée par la couche préalablement adsorbée et densifiée, formant ainsi la deuxième couche homogène.

### **Comparaison avec l'adsorption sur des particules de polystyrène**

L'augmentation de la quantité de PNIPAM adsorbée au-delà de la température  $\theta$  a été observée par Gao et Wu à la surface de particules de polystyrène [Gao 1997 et Gao 2000]. Cependant, ces auteurs ont montré un effet d'hystérésis lors d'un cycle thermique chauffage-refroidissement avec un palier d'une heure à 40 °C. Dans leur cas, le refroidissement n'entraîne qu'une redissolution partielle de l'excédent de chaînes adsorbées au cours du chauffage. Ce phénomène est probablement lié au fait que la surface des latex n'est pas saturée de chaînes de PNIPAM. Dans notre cas, en revanche, la surface est couverte de polymère dès les basses températures et les chaînes qui s'adsorbent au cours du chauffage n'ont donc que peu de points de contact avec l'interface eau-air, voire aucun car elles peuvent s'adsorber sur la couche de polymère existante. Ces chaînes qui précipitent sur la surface hydrophobe constituée d'une couche de polymère fondu se redissolvent plus facilement.

### ***Conclusion sur l'adsorption en mauvais solvant***

***En suivant le protocole décrit précédemment qui aboutit à une couche adsorbée dans des conditions de mauvais solvant ( $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ), nous observons à l'interface eau-air par réflectivité des neutrons une couche de PNIPAM adsorbée très bien définie et extrêmement dense et épaisse. Cette couche se forme probablement par effondrement et précipitation de surface. Ainsi, en mauvais solvant, des chaînes de polymères précipitées en volume sont capables de diffuser et de s'adsorber à l'interface eau-air.***

### Conclusion du chapitre III

Nous venons de voir dans ce chapitre que le PNIPAM est un polymère particulièrement tensioactif qui s'adsorbe spontanément et fortement à l'interface eau-air. Il réduit ainsi sur une grande gamme de concentration la tension superficielle de l'eau de 30 mN/m. Comme en volume, la température a un effet considérable sur les structures à l'interface eau-air que nous pouvons suivre par la réflectivité des neutrons. Ainsi, en conditions de bon solvant ( $T = 20 \text{ °C}$ ), la couche adsorbée est typique d'un homopolymère neutre : elle se caractérise par une densité d'adsorption comprise entre 1 et 2  $\text{mg/m}^2$  et par un profil de concentration qui décroît rapidement avec la distance à la surface. Lorsque la température est élevée vers la LCST, l'adsorption augmente brutalement pour atteindre 5,6  $\text{mg/m}^2$  au point  $q$  ( $T = 31 \text{ °C}$ ). Ce phénomène est le résultat d'un effondrement intramoléculaire des chaînes et d'une association intermoléculaire qui augmentent l'épaisseur de la zone proximale riche en polymère et la densité de la zone centrale. Si l'on dépasse ensuite la LCST pour se placer dans des conditions de mauvais solvant ( $T=40 \text{ °C}$ ), alors, même si en volume les macromolécules s'effondrent et agrègent, une couche exceptionnellement dense et épaisse est observée à l'interface eau-air. Cette couche bien définie est le résultat d'un effondrement de la couche et d'une précipitation à la surface.

Comme le résume la Figure III.30, l'adsorption du PNIPAM est fortement modulée par la température et la quantité adsorbée est multipliée par un facteur 15 quand la température est élevée de 20 à 40 °C. Nous verrons au chapitre V comment cet effet prononcé se traduit sur des films minces suspendus dans l'air formés à partir de solutions de PNIPAM.

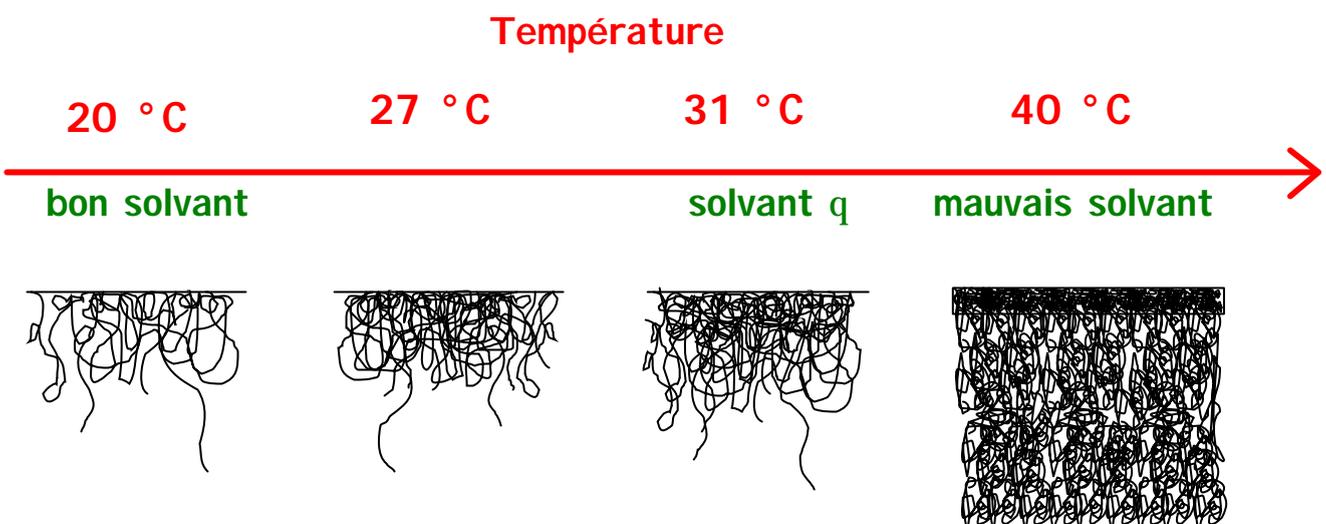


Figure III.30 : Evolution de la structure d'une couche de PNIPAM adsorbée à l'interface eau-air avec la température.

## IV. Système PNIPAM-Tensioactifs à l'interface eau-air

### *Introduction*

Nous venons de voir que l'adsorption à l'interface eau-air du PNIPAM, polymère thermosensible, dépend fortement de la température. En particulier, la quantité de polymère adsorbée est multipliée par 15 entre 20 et 40 °C. En volume, le PNIPAM interagit avec les tensioactifs anioniques. Cette interaction modifie considérablement les structures et les propriétés physico-chimiques du système. Si l'on modifie à la fois la température et la concentration en tensioactif, on rencontre alors différentes structures : macromolécules neutres gonflées, colloïdes de PNIPAM stabilisés par des monomères de tensioactifs, chaînes décorées de micelles chargées.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier les structures à l'interface entre l'air et une solution de PNIPAM et de molécules tensioactives et de voir s'il existe des corrélations entre structures en solution et à l'interface. Nous débuterons cette étude par un cas simple où le tensioactif est non-ionique et n'interagit pas avec le PNIPAM. Nous poursuivrons par un cas où les deux espèces interagissent en volume. Cette seconde situation est rendue complexe par le fait que ces deux espèces sont toutes deux tensioactives et s'associent en volume pour former des complexes. En dehors de l'intérêt académique, l'étude des systèmes polymère-tensioactifs aux interfaces hydrophile-hydrophobe est pertinente vis à vis des applications comme les mousses ou les émulsions qui sont souvent formulées à partir de ces deux espèces et pour lesquelles les propriétés interfaciales sont capitales.

### **IV.1 Système sans interaction : PNIPAM + C<sub>10</sub>E<sub>8</sub>**

#### IV.1.1 Choix d'un tensioactif non-ionique

Dans cette partie, nous allons étudier l'effet de tensioactifs sur l'adsorption du PNIPAM à l'interface eau-air dans le cas simple d'un tensioactif non-ionique qui n'interagit pas avec le PNIPAM en volume.

Peu d'informations sont disponibles sur l'interaction entre le PNIPAM et les tensioactifs non-ioniques. D'une façon générale, il n'y a pas d'interaction des polymères neutres hydrosolubles comme le POE, le PVA ou le PVP avec les tensioactifs non-ioniques

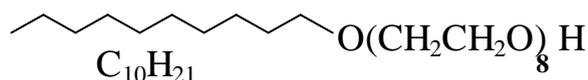
polyoxyéthylés [Goddard 1993]. La raison invoquée est que les têtes oxydes d'éthylène de grande taille de ces tensioactifs couvrent une grande partie de la surface des micelles et limitent le contact entre le cœur hydrophobe et l'eau. Il n'y a donc plus de gain énergétique à interagir avec des polymères pour réduire ce contact.

Dans le cas du PNIPAM, nous pouvons citer deux études qui montrent une absence d'interaction entre le PNIPAM et des tensioactifs non-ioniques. Tam *et al.* ont montré que l'addition de triton X-100 n'avait pas d'effet sur l'évolution du diamètre de microgels de copolymères (NIPAM-méthylènebisacrylamide) en fonction de la température et en déduisent qu'il n'y a pas d'interaction entre le PNIPAM et ce tensioactif [Tam 1994]. D'après Kokufuta *et al.* le tensioactif C<sub>12</sub>E<sub>9</sub> ne modifie pas la température de dégonflement ni la transition en volume de gels de PNIPAM [Kokufuta 1993].

Le tensioactif que nous avons retenu pour cette étude est l'octaéthylène glycol mono-*n*-décyl ether, noté C<sub>10</sub>E<sub>8</sub>. Il est composé d'une chaîne hydrophobe alkyl à 10 carbones et d'une tête polaire à 8 groupements oxyde d'éthylène. Les caractéristiques de ce tensioactif de grande pureté fourni par Nikko Chemicals sont rassemblées dans le Tableau IV.1

Tableau IV.1 : Caractéristiques du C<sub>10</sub>E<sub>8</sub> et formule chimique

CMC (M)	$\gamma_{\text{CMC}}$ à 25 °C (mN/m)	$\Gamma$ (10 <sup>-10</sup> mol/cm <sup>2</sup> )	A (Å <sup>2</sup> )	Masse (g/mol)	Nb* (10 <sup>-6</sup> Å <sup>-2</sup> )
1.10 <sup>-3</sup>	35,5	2,42	68,6	510,7	0,274



\* Nb = densité de longueur de diffusion

Ce tensioactif a été choisi parmi les membres de la famille des tensioactifs non-ioniques polyoxyéthylés pour sa valeur de tension de surface au-delà de la CMC proche de celle du SDS. Ces deux tensioactifs ont donc une énergie de surface similaire. Nous avons par ailleurs observé qu'une solution de PNIPAM à 1 mg/ml et de C<sub>10</sub>E<sub>8</sub> à 0,01 M (> CMC) à 40 °C présente le même précipité blanc qu'en absence de polymère. Le C<sub>10</sub>E<sub>8</sub> ne redissout donc pas le PNIPAM pour C<sub>C10E8</sub> < 0,01 M. Ce résultat et les données de la littérature suggèrent donc fortement que ce tensioactif n'interagisse pas avec le PNIPAM.

Dans le système PNIPAM- $C_{10}E_8$ , le tensioactif présente donc la même affinité pour la surface que dans le système PNIPAM-SDS mais l'interaction en volume avec le PNIPAM ainsi que les forces électrostatiques sont supprimées.

#### IV.1.2 Tension de surface

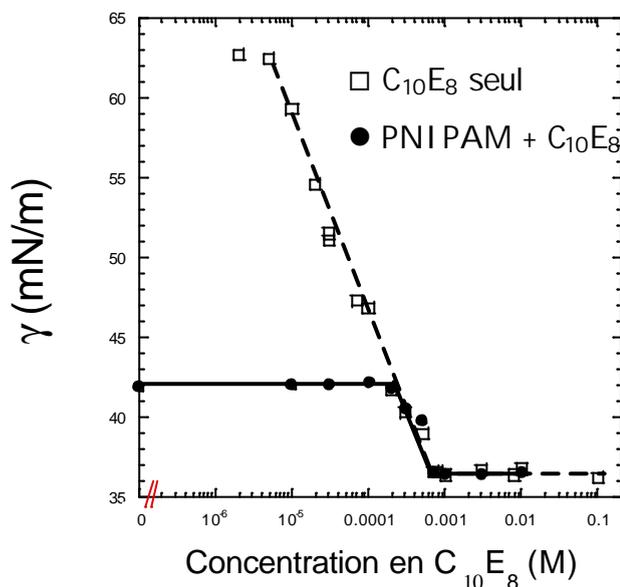


Figure IV.1 Tension de surface  $C_{10}E_8$  seul et  $C_{10}E_8$  + PNIPAM  $C_p = 1$  mg/ml.  $T = 23$  °C

La Figure IV.1 présente la tension de surface du  $C_{10}E_8$  seul et en présence de PNIPAM à une concentration de 1 mg/ml en fonction de la concentration en  $C_{10}E_8$ . La courbe du tensioactif seul permet de retrouver la valeur de la CMC égale  $1 \cdot 10^{-3}$  M. La tension de surface au-delà de la CMC à 23 °C est constante et égale à 36,5 mN/m.

En présence de PNIPAM, la tension de surface est d'abord constante et égale à la tension de surface du PNIPAM seul pour  $C_{C_{10}E_8} < 2 \cdot 10^{-4}$  M. Elle se superpose ensuite à la tension de surface du tensioactif seul. Le seuil  $C_{C_{10}E_8} = 2 \cdot 10^{-4}$  M est l'intersection des courbes de tension de surface du PNIPAM seul et du  $C_{10}E_8$  seul.

Ces résultats peuvent également être exprimés en termes de pression de surface,  $\Pi$ . Il suffit pour cela d'effectuer la conversion  $\Pi = \gamma_{\text{eau}} - \gamma_{\text{solution}}$ . On peut alors dire que tant que la pression de surface du PNIPAM est supérieure à celle du  $C_{10}E_8$ , la pression de surface du mélange est celle du polymère et dès que la pression de surface du  $C_{10}E_8$  devient supérieure à celle du PNIPAM, la pression de surface du mélange est celle du tensioactif. Ces données laissent supposer une adsorption compétitive à l'interface régie par la pression de surface.

### IV.1.3 Réflectivité des neutrons

Pour vérifier notre hypothèse, nous avons mesuré le signal de réflectivité des neutrons du PNIPAM à l'interface eau-air pour différentes concentrations en  $C_{10}E_8$ . Pour obtenir un contraste favorable au polymère, nous avons utilisé du PNIPAM deutéré et du  $C_{10}E_8$  protoné dans un mélange  $H_2O/D_2O$  en proportions 80/20 en volume.

Les courbes de réflectivité ont été ajustées par le modèle de profil de concentration en loi de puissance. L'intégration du profil donne la quantité de PNIPAM adsorbée à l'interface,  $\Gamma_p$ , en  $mg/m^2$ . Sur la Figure IV.2, nous avons reporté à la fois la pression de surface  $\Pi$  du mélange PNIPAM- $C_{10}E_8$  tirée des mesures de tension de surface présentées dans le paragraphe précédent et les valeurs de  $\Gamma_p$  issues de la réflectivité des neutrons en fonction de la concentration en  $C_{10}E_8$ .

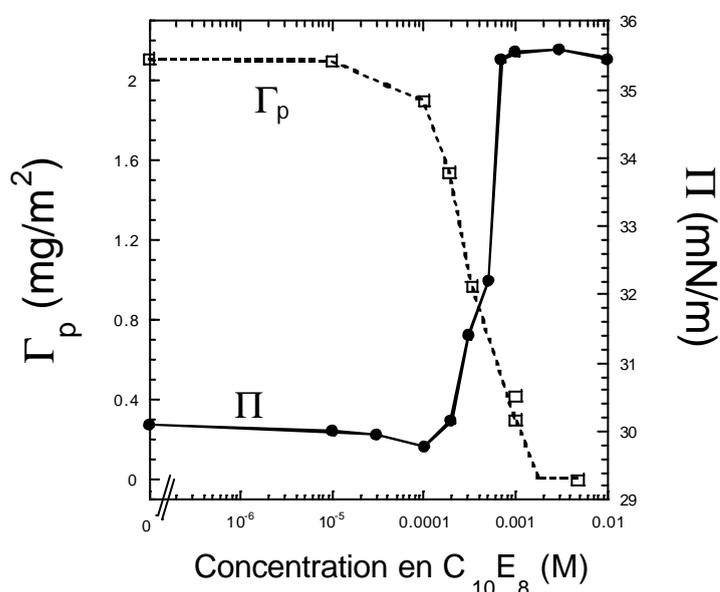


Figure IV.2 : Densité d'adsorption du PNIPAM et pression de surface en fonction de la concentration en  $C_{10}E_8$ .

Cette figure montre clairement une corrélation directe entre adsorption et pression de surface. Tant que la pression de surface du polymère seul s'impose au système mixte, la quantité de PNIPAM adsorbée est insensible à la présence de  $C_{10}E_8$ . Une désorption du PNIPAM se produit ensuite dès que la pression de surface du tensioactif devient supérieure à la pression de surface du polymère, c'est à dire à partir de  $C_{C_{10}E_8} = 2.10^{-4}$  M. Pour  $C_{C_{10}E_8} = 4,8.10^{-3}$  M, il n'y a plus aucune trace de polymère adsorbé à l'interface. Le PNIPAM est donc désorbé de manière relativement abrupte par le  $C_{10}E_8$ .

*Les mesures de réflectivité confirment donc les hypothèses formulées à partir des résultats de tension de surface. Pour  $P_{PNIPAM} > P_{C_{10}E_8}$ , seul le PNIPAM s'adsorbe et impose sa tension de surface. Pour  $P_{PNIPAM} < P_{C_{10}E_8}$ , le tensioactif prend la place du polymère à l'interface et impose sa tension de surface. Le système PNIPAM- $C_{10}E_8$  à l'interface eau-air est par conséquent un bon exemple d'adsorption compétitive gouvernée uniquement par la pression de surface (Figure IV.3).*

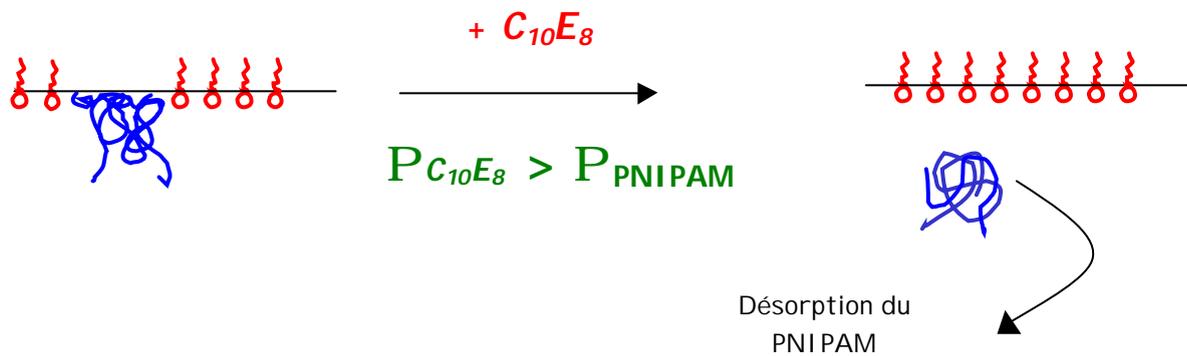


Figure IV.3 : Désorption du PNIPAM par la pression de surface du  $C_{10}E_8$ .

## IV.2 Système interactif PNIPAM + SDS avant la LCST

### IV.2.1 Introduction

Nous allons maintenant essayer de décrire la situation à l'interface air-solution de PNIPAM et de SDS. Dans la solution, les deux espèces interagissent et nous savons que séparément elles s'adsorbent fortement à l'interface eau-air. De plus, nous avons vu au chapitre III que l'adsorption du PNIPAM est très sensible à la température. En conséquence, nous étudierons le système mixte à l'interface d'abord pour des températures inférieures à la LCST du PNIPAM seul avant d'aborder la situation inverse au paragraphe IV.3.

### IV.2.2 Tension de surface

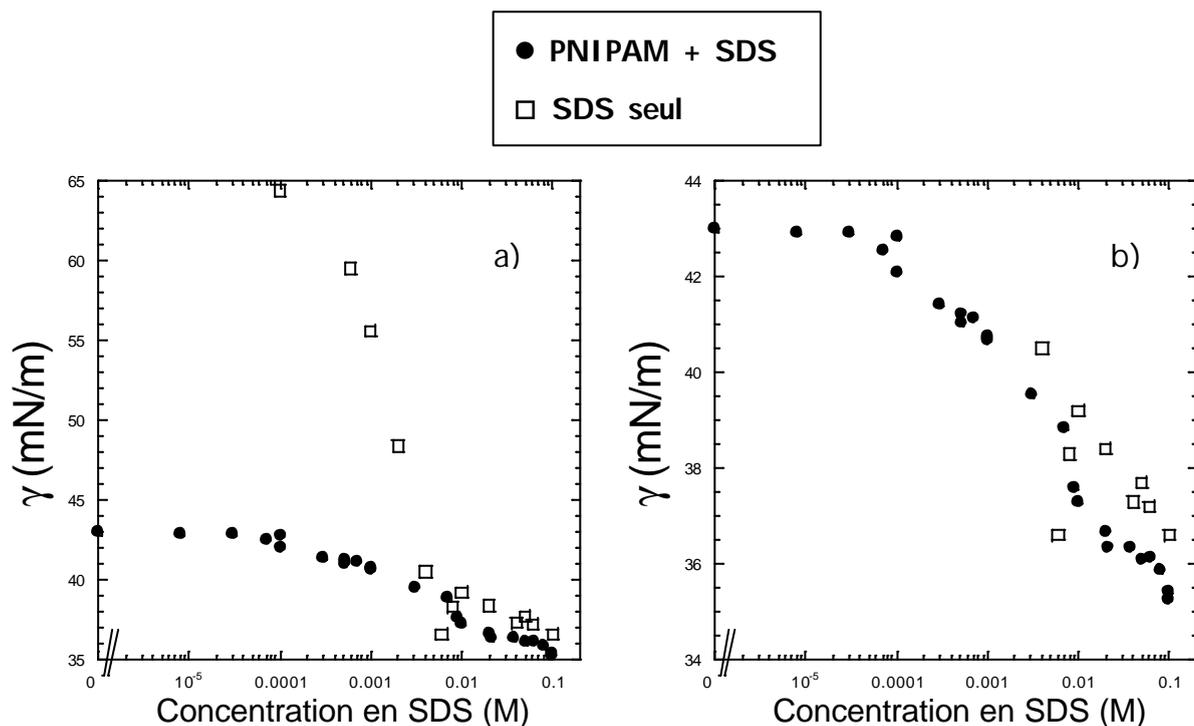


Figure IV.4 : Tension de surface du SDS seul et SDS + PNIPAM  $C_p = 1$  mg/ml.  $T = 21$  °C

Les tensions de surface du SDS seul et du SDS en présence de PNIPAM à une concentration de 1 mg/ml ont été mesurées en fonction de la concentration en SDS par la méthode de Wilhelmy. Les résultats sont présentés sur la Figure IV.4.a). La Figure IV.4.b) présente les mêmes courbes sur une échelle dilatée.

### ***Tension de surface du SDS***

La courbe de tension de surface du SDS seul présente un minimum juste avant la CMC qui reflète la présence d'impuretés (cf.IV.2.6). Au-delà de la CMC, la tension de surface du SDS diminue progressivement. Ceci est un effet connu d'écrantage des charges quand la concentration en tensioactifs chargés jouant le rôle de sel augmente.

### ***Tension de surface du système mixte PNIPAM-SDS***

Intéressons-nous à la courbe en présence de PNIPAM à une concentration  $C_p = 1$  mg/ml. Son allure est très différente de celle observée pour d'autres couples polymère hydrosoluble-SDS où les deux espèces interagissent comme les couples POE-SDS et PVP-SDS (Cf. Figure I.9). Pour notre système, quelle que soit la concentration en SDS, la tension de surface du mélange est située sous la courbe du SDS seul. De plus, la faible tension de surface de solutions de PNIPAM seul, autour de 42 mN/m, ne permet pas de discerner clairement de discontinuité correspondant à la CAC. Nous n'observons pas non plus de superposition de la courbe du mélange avec la courbe du tensioactif seul comme dans le système sans interaction précédent PNIPAM+C<sub>10</sub>E<sub>8</sub>.

Les mesures montrent que la tension de surface du mélange reste peu sensible à la présence de tensioactifs sur une grande gamme de concentration en SDS. Pour des quantités de SDS inférieures à  $1.10^{-4}$  M, la tension de surface du mélange est donc dominée par celle du polymère. Au-delà de cette concentration, la tension de surface diminue d'abord faiblement puis plus brutalement à partir de  $C_s = 1.10^{-3}$  M. Ces résultats laissent supposer une coadsorption des deux espèces. A plus forte concentration en SDS, nous notons une discontinuité nette pour  $C_s = 2.10^{-2}$  M. Nous noterons cette concentration critique en SDS,  $x_2$ . Cette concentration  $x_2$  reflète une transition de phase en volume à une concentration supérieure à la CMC du SDS pur. Nous pouvons interpréter  $x_2$  comme la concentration critique à partir de laquelle il y a formation de micelles libres de SDS en présence de PNIPAM.

Il est intéressant de noter qu'au-delà de  $x_2$ , la tension de surface du mélange PNIPAM+SDS reste inférieure d'environ 1 mN/m à celle du SDS pur. Une telle diminution de la tension de surface en présence de polymère à forte concentration en tensioactif est rare même si elle a également été observée pour le système POE-dodécylsulfate de Lithium (LiDS) (Cooke 1998). Nous reviendrons sur ce point au paragraphe IV.2.6.3.

Pour résumer, la tensiométrie nous fournit plusieurs informations sur le système PNIPAM-SDS à l'interface eau-air :

- elle permet de montrer que quelle que soit la concentration en SDS il y a adsorption forte d'au moins une des deux espèces,
- elle laisse également supposer un effet synergique à forte concentration en SDS,
- elle suggère que ce système soit différent des systèmes polymère neutre-SDS « classiques »,
- enfin, la comparaison avec le tensioactif non-ionique C<sub>10</sub>E<sub>8</sub> suggère un mécanisme d'adsorption plus complexe qu'une adsorption compétitive gouvernée par la pression de surface.

Pendant, cette technique ne permet pas de déterminer la structure et la composition de chaque espèce dans la couche mixte adsorbée. Pour obtenir ces informations, nous avons utilisé la réflectivité des neutrons qui, associée à la substitution isotopique, permet d'obtenir séparément les profils de concentration du PNIPAM et du SDS.

#### IV.2.3 Réflectivité du polymère

Regardons dans un premier temps l'effet du SDS sur l'adsorption du PNIPAM à des températures comprises entre 20 °C et la LCST du PNIPAM pur égale à 32 °C. Nous disposons de PNIPAM de masse molaire M<sub>w</sub> proche de 200 000 sous une forme protonée et également sous une forme deutérée. Pour mesurer le signal du PNIPAM en éteignant le signal du SDS, il y a deux façons de choisir les constituants du système. La solution A utilise le PNIPAM-p et la solution B le PNIPAM-d.

Tableau IV.2 : Systèmes donnant un contraste favorable en réflectivité des neutrons à l'observation du PNIPAM et à l'extinction du signal du SDS.

	polymère	tensioactif	$\phi_{\text{vol. H}_2\text{O}}$	$\phi_{\text{vol. D}_2\text{O}}$	$\Delta\text{Nb}$
A	PNIPAM-p	SDS-d	0	1	-62,8
B	PNIPAM-d	SDS-p	0,8	0,20	49.4

Pour une même composition en polymère et en tensioactif, les deux systèmes donneront des courbes de réflectivité différentes car les termes de contraste  $\Delta\text{Nb} = 4\pi(\text{Nb}_{\text{polymère}} - \text{Nb}_{\text{solvant}})$  sont de signe opposé (Tableau IV.2). Selon les cas, nous

présenterons les résultats obtenus avec le système A ou avec le système B. Le polymère deutéré donnant un signal plus important, nous l'avons utilisé en particulier dans les cas où il y a peu de polymère adsorbé à l'interface.

### **Courbes de réflectivité**

Nous avons mesuré la réflectivité à la surface libre de solutions de PNIPAM à une concentration de 1 mg/ml pour différentes concentrations en SDS et à différentes températures comprises entre 20 et 32 °C. Rappelons que lorsque la température est élevée de 20 à 32 °C, la qualité de solvant pour le PNIPAM diminue et passe de bon solvant à solvant  $\theta$ . La Figure IV.5 présente à titre d'exemple l'évolution de la courbe de réflectivité du PNIPAM normalisée par la réflectivité de Fresnel à  $T = 27$  °C pour différentes concentrations en SDS. La déviation par rapport à 1 n'est pas affectée pour la concentration en SDS la plus basse et augmente ensuite pour les deux autres concentrations. Ces courbes laissent donc qualitativement supposer qu'il y a désorption du polymère à partir d'un certain seuil de concentration en SDS.

Nous avons ajusté ces données à l'aide du modèle de profil de concentration en loi de puissance utilisé dans le chapitre précédent dans le cas du PNIPAM seul. Nous détaillerons les profils de concentration et leur évolution avec la concentration en SDS et la température au IV.2.5. Pour le moment, nous allons nous restreindre à la variation de la densité d'adsorption du PNIPAM,  $\Gamma_p$ , en  $\text{mg}/\text{m}^2$ , obtenue par intégration du profil de concentration.

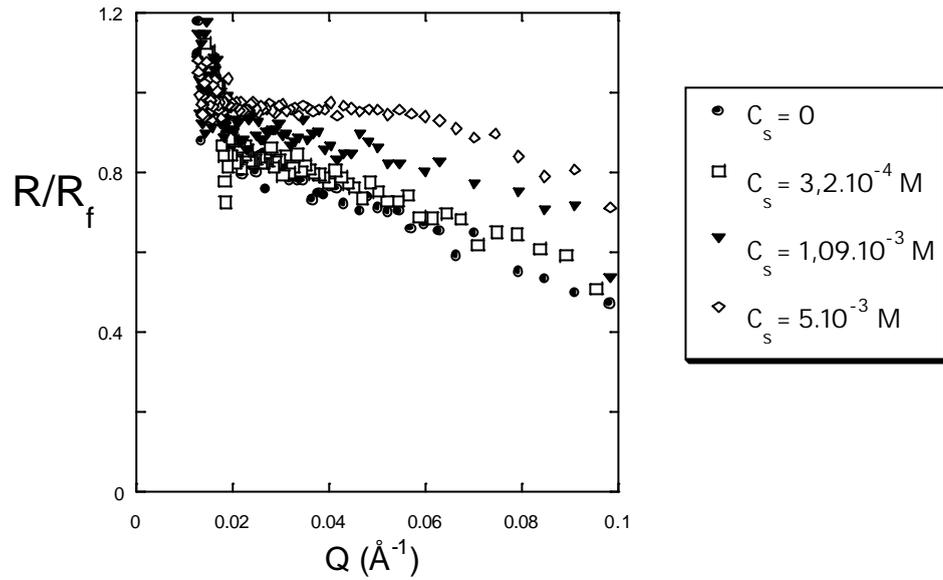


Figure IV.5 : Effet du SDS sur la réflectivité normalisée à la surface d'une solution de PNIPAM  $C_p = 1$  mg/ml à  $T = 27$  °C

#### IV.2.3.5 Effet de la température sur l'adsorption du PNIPAM en présence de SDS

La Figure IV.6 présente l'effet de la température sur l'adsorption du PNIPAM pour différentes concentrations en SDS.

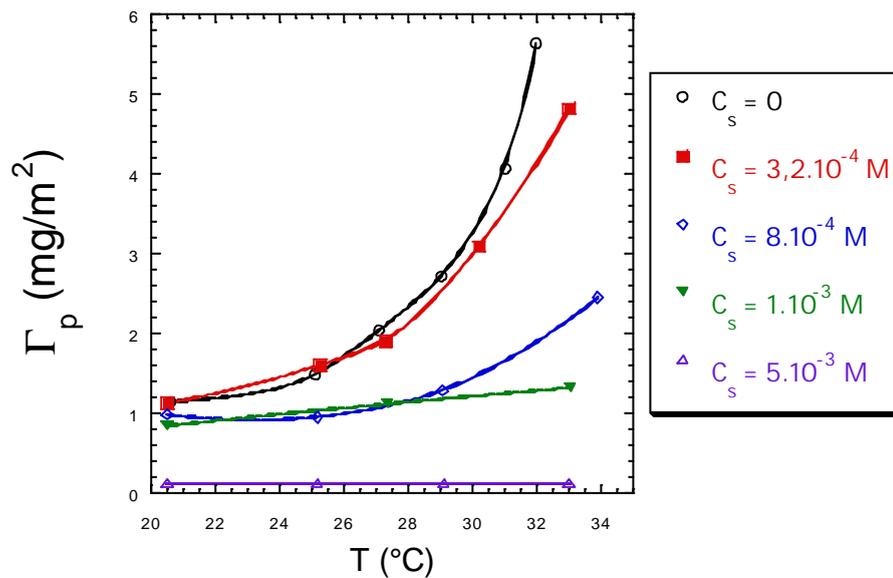


Figure IV.6 : Effet de la température sur l'adsorption du PNIPAM pour différentes concentrations en SDS.

Comme nous l'avons vu précédemment au chapitre II, l'adsorption du PNIPAM dépend fortement de la température et la quantité adsorbée diverge à l'approche de la LCST quand la qualité du solvant diminue. Pour une faible concentration en SDS, inférieure à la CAC, la même augmentation forte de l'adsorption du PNIPAM avec la température est observée ( $C_s = 3,2 \cdot 10^{-4}$  M). Lorsque la concentration en SDS est plus forte, au-delà de la CAC,  $\Gamma_p$  croît toujours avec la température mais de façon atténuée ( $C_s = 8 \cdot 10^{-4}$  et  $1 \cdot 10^{-3}$  M). Enfin, Pour  $C_s = 5 \cdot 10^{-3}$  M, l'adsorption du polymère est faible mais mesurable et aucun effet de la température n'apparaît dans la gamme étudiée.

En présence de SDS à une concentration supérieure à la CAC, l'augmentation de la quantité de PNIPAM adsorbée avec la température est amoindrie et semble être décalée vers les hautes températures. Ce phénomène est à rapprocher du décalage en volume de la LCST vers les hautes températures. L'addition de SDS a donc pour effet de s'opposer à l'augmentation de l'adsorption du PNIPAM quand la qualité du solvant diminue.

#### IV.2.3.6 Effet du SDS sur l'adsorption du PNIPAM à différentes températures.

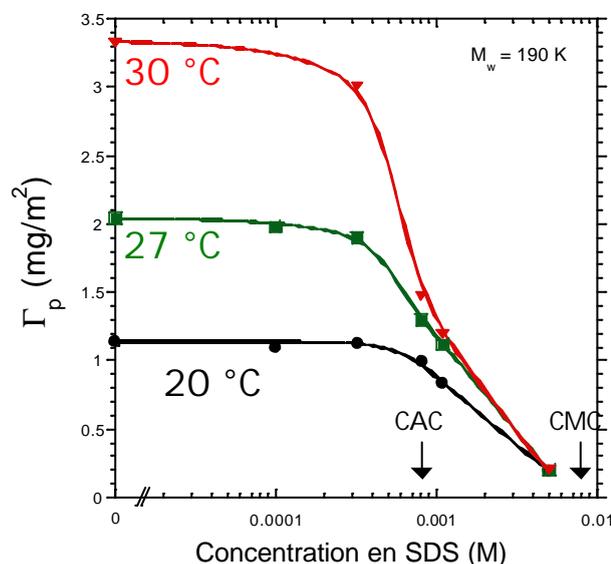


Figure IV.7 : Effet du SDS sur l'adsorption du PNIPAM à différentes températures.

La Figure IV.7 montre l'effet de la concentration en SDS sur la densité d'adsorption du PNIPAM à 20, 27 et 30 °C. A une température donnée, la variation de l'adsorption en fonction de la concentration se décompose en deux parties :

Pour des valeurs de  $C_s$  inférieures à la CAC, l'adsorption du PNIPAM n'est pas affectée par la présence de SDS. Au-delà de cette concentration, la densité d'adsorption du polymère décroît et lorsque la concentration en SDS s'approche de la CMC seule une faible quantité de PNIPAM est détectée à la surface. Précisons que dans ce dernier cas, la réflectivité ne se superpose pas avec la réflectivité de Fresnel mais présente une déviation faible *mais détectable*. Cette dernière remarque a été confirmée par Richardson *et al.* [Richardson 2000]. Remarquons qu'au contraire, dans le cas du  $C_{10}E_8$ , aucune adsorption du PNIPAM n'est observée à forte concentration en tensioactif.

Le déplacement du PNIPAM par le SDS à la surface est observé à toutes les températures et donc également dans le cas où en absence de SDS la quantité de PNIPAM adsorbée est très importante. Pour expliquer cette désorption, nous avons envisagé deux mécanismes. Le premier, comme dans le cas du système PNIPAM- $C_{10}E_8$ , fait intervenir la pression de surface des espèces et le second tient compte de l'interaction entre le PNIPAM et le SDS.

#### IV.2.4 Mécanisme de désorption

##### IV.2.4.1 Pression de surface

La première hypothèse expliquant la désorption du PNIPAM est la suivante : quand la concentration en SDS augmente, alors la pression de surface du SDS dans la couche interfaciale augmente également. Il est donc possible qu'au-delà d'une concentration seuil en SDS, la pression de surface du tensioactif devienne plus importante que la pression de surface du polymère ce qui entraînerait une adsorption préférentielle du SDS et une désorption du polymère pour des raisons énergétiques.

Pour vérifier la validité de cette hypothèse, intéressons-nous à nouveau à la Figure IV.4 qui compare les tensions de surface de solutions de SDS avec et sans PNIPAM. La désorption du PNIPAM se produit à partir de  $C_s \sim 8 \cdot 10^{-4}$  M. Or, tant que la concentration en SDS est inférieure à  $4 \cdot 10^{-3}$  M, la tension de surface du SDS seul est élevée et supérieure à la tension de surface du PNIPAM. Autrement dit, la désorption du polymère se produit alors que la pression de surface du SDS est toujours faible et inférieure à la pression de surface du PNIPAM. Contrairement au cas PNIPAM- $C_{10}E_8$ , nous ne pouvons donc pas expliquer la désorption du PNIPAM par un effet de pression de surface élevé du tensioactif. Ceci est vrai au moins tant que  $C_s < 4 \cdot 10^{-3}$  M. A forte concentration en SDS, il est envisageable que la pression de surface joue un rôle non négligeable.

#### IV.2.4.2 Interaction en volume

La désorption du PNIPAM intervient à une concentration en SDS proche de la CAC. Une seconde hypothèse expliquant la désorption du polymère tient donc compte de l'interaction en volume. Elle consiste à supposer qu'entre  $C_s = CAC$  et  $C_s = x_2$ , le PNIPAM interagit avec le SDS et se répartit sur toutes les surfaces de SDS disponibles, à savoir aussi bien sur la surface des micelles en solution que sur la monocouche de tensioactif interfaciale. Cette hypothèse suppose que d'un point de vue énergétique, l'interaction du PNIPAM avec les micelles ou avec la monocouche est identique. Remarquons que cette dernière supposition est vérifiée dans le cas du POE pour lequel une comparaison des énergies libres de liaison avec différents tensioactifs en solution (mesures de calorimétrie) et à la surface (calculs à partir des énergies de surface) montre une similitude entre les deux états (Cooke Langmuir 98).

A partir de cette hypothèse il est possible d'estimer la quantité de polymère adsorbée par unité de surface de tensioactif,  $\Gamma_p'$ , par la relation :

$$\Gamma_p' = \frac{C_p N_{ag}}{C_s N_A 4\pi R_m^2} \quad \text{Eq. IV-1}$$

avec  $C_p$  et  $C_s$  respectivement les concentrations en PNIPAM et en SDS,  $N_{ag}$  et  $R_m$  respectivement les nombre d'agrégation et rayon des micelles liées au polymère et  $N_A$  le nombre d'Avogadro. Cette relation n'a de sens qu'entre  $C_s = CAC$  et  $C_s = x_2$  c'est à dire entre  $8.10^{-4}$  M et 0,02 M puisqu'elle suppose que toutes les molécules de SDS sont liées au polymère. Des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles sur des solutions contenant des chapelets de PNIPAM donnent à 20°C (mesures sur le spectromètre PACE au LLB) comme à 40 °C [Lee et Cabane 1997] un rayon de micelles dans les chapelets égal à 16 Å. Si on impose cette valeur de  $R_m$ , alors l'ajustement de la courbe expérimentale par l'équation Eq. IV-1 donne un nombre d'agrégation de 17 molécules. Cette valeur est en bon accord avec les mesures de Mylonas et Staikos [Mylonas 1999] qui ont déterminé en combinant des expériences de dialyse et de déclin de fluorescence résolu dans le temps un nombre d'agrégation compris entre 7 et 22 dans l'intervalle de concentration en SDS 2,5-13,6 mM.

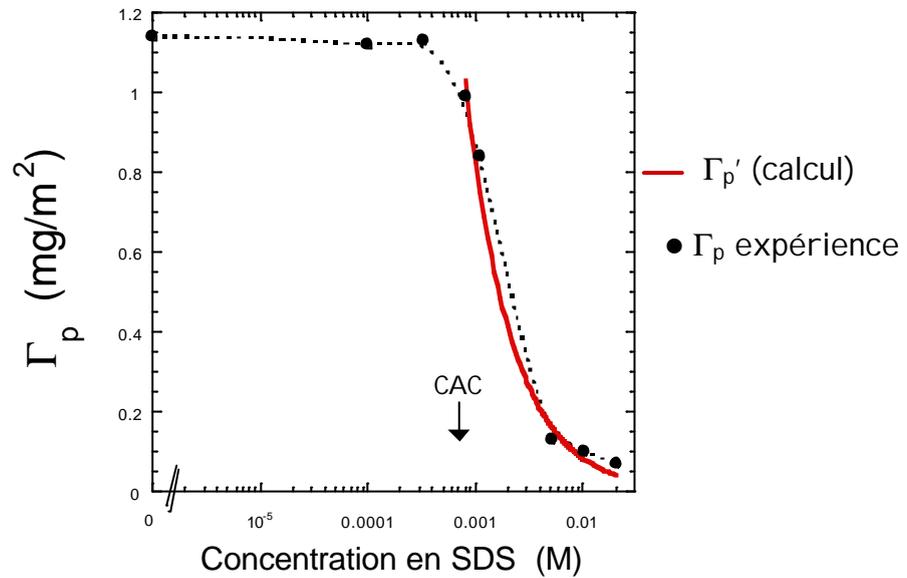


Figure IV.8 : densité d'adsorption du PNIPAM en fonction de la concentration en SDS à 20 °C : points expérimentaux (ronds noirs) et calcul d'après l'équation III.1 (ligne continue).

La Figure IV.8 montre donc que  $\Gamma_p'$  calculée avec  $N_{ag} = 17$  et  $R_m = 16 \text{ \AA}$  décroît de manière similaire aux points expérimentaux. Nous pouvons conclure de ce bon accord que la désorption du PNIPAM au-delà de la CAC est due en majeure partie à la complexation en solution. Il se crée alors un équilibre entre le polymère adsorbé sur les micelles de tensioactifs en solution et le polymère adsorbé sur la monocouche de tensioactif interfaciale (Figure IV.9).

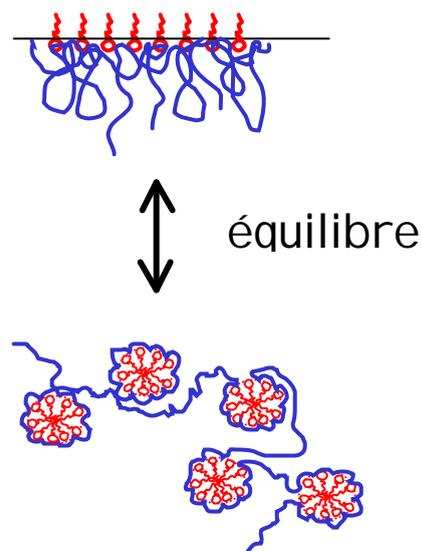


Figure IV.9 : Equilibre entre les chapelets en volume et l'adsorption du PNIPAM sur la monocouche de SDS.

Ce mécanisme de désorption est à notre connaissance spécifique au PNIPAM et à son interaction avec le SDS. Cooke *et al.* ont étudié l'adsorption du POE en présence de dodécyl sulfate de sodium (SDS), de lithium (LiDS) et de césium (CsDS) (Cooke 1998 a et b, Lu 1996). Ces auteurs ont montré que la force de l'interaction dépend du contre-ion du tensioactif et décroît dans l'ordre Li>Na>Cs. Malgré une variation dans la force de l'interaction, dans tous les cas le polymère est chassé de l'interface par un effet de pression de surface et l'adsorption du POE est indétectable lorsque la concentration en tensioactif devient égale à la CAC. Le comportement des systèmes polymère-tensioactif à l'interface ne dépend donc pas seulement de la force de l'interaction entre les espèces mais également du type d'interaction et aussi fortement de l'affinité du polymère pour la surface liée à son degré d'hydrophobicité.

### ***Force de l'interaction polymère-tensioactif***

Dans ce paragraphe, nous nous proposons de quantifier l'interaction entre un polymère et des tensioactifs par des estimations de l'énergie d'interaction. Nous pourrions ainsi comparer le système PNIPAM-SDS avec d'autres systèmes polymère neutre-tensioactif anionique.

Une description de l'interaction polymère-tensioactif en terme de concentration d'agrégation critique suppose d'une part que le moteur de l'association est similaire à celui de la micellisation classique d'un tensioactif et d'autre part que le phénomène est fortement coopératif [Cabane 1977, Goddard 1993]. En première approximation, en adoptant le modèle de séparation de phase pour la micellisation, l'enthalpie libre molaire de micellisation s'écrit :

$$\Delta G_M = RT \ln CMC \quad \text{Eq. IV-2}$$

De la même façon, l'enthalpie libre d'association du tensioactif avec le polymère s'écrit :

$$\Delta G_A = RT \ln CAC \quad \text{Eq. IV-3}$$

Par conséquent, l'enthalpie libre par mole de tensioactif de la réaction :

micelle libre  $\rightleftharpoons$  micelle liée au polymère est :

$$\Delta G_{P-TA} = RT \ln \frac{CAC}{CMC} \quad \text{Eq. IV-4}$$

Cette quantité peut être vue comme une enthalpie libre d'excès donnant la capacité du polymère à promouvoir la formation d'agrégats micellaires (qui lui seront liés).

Une autre manière de caractériser l'affinité entre le polymère et le tensioactif est d'estimer le taux d'association du tensioactif et du polymère,  $R$ , en nombre de molécules de tensioactif par monomère, par la relation :

$$R = \frac{x_2 - \text{CAC}}{C_p} \quad \text{Eq. IV-5}$$

le nombre de micelles de tensioactifs par chaîne de polymère,  $Z$ , s'obtient par

$$Z = \frac{R \times N}{N_{ag}} \quad \text{Eq. IV-6}$$

avec  $N$  le degré de polymérisation et  $N_{ag}$  le nombre d'agrégation des micelles.

Le Tableau IV.3 rassemble les valeurs de  $DG_{P-TA}$ ,  $R$  et  $Z$ , calculées à partir des équations III-4, III-5 et III-6 pour différents systèmes polymère neutre hydrosoluble-tensioactif anionique en prenant  $N = 1000$ .

Tableau IV.3 Caractéristiques de l'interaction polymère-tensioactif : enthalpie libre d'excès, taux d'association et nombre de micelles liées par chaîne. Calculs à partir des données des références [Schild 1991, Wu 1993, Cabane 1977, Lange 1971, Purcell 1998] et de nos propres résultats.

Polymère	tensioactif	CAC mM	CMC mM	$x_2$ mM	$DG_{P-TA}$ J/mol	$R$ SDS/monomère	$N_{ag}$	$Z$ micelles/chaîne
PNIPAM	NaDS	0.79	7.8	20	-5673	2.2	22	99
PVP	NaDS	3	7.8	27	-2367	0.5	35	15
POE	NaDS	4.5	7.8	14	-1363	0.4	35	12
POE	LiDS	4.5	7.9	16	-1394	0.5	35	14
POE	CsDS	3.9	5.9	23	-1026	0.8	35	24

Ce tableau montre clairement que l'interaction entre le PNIPAM et le SDS est particulièrement forte avec une énergie d'interaction de 2 à 4 fois plus importante que pour les autres systèmes. Cette grande capacité du PNIPAM à interagir avec le SDS se manifeste au travers d'une valeur de CAC particulièrement basse et par un nombre de micelles par chaîne élevé. Cette interaction particulièrement forte est à l'origine des propriétés spécifiques du système PNIPAM-SDS comme la conservation de chaînes de polymère adsorbées à forte concentration en SDS.

Remarquons que le PVP, qui est un peu moins tensioactif que le POE, présente une interaction plus marquée avec le SDS. Cette observation suggère que l'hydrophobicité du polymère ne soit pas le seul facteur déterminant la force de l'interaction. Cela renforce

également l'idée d'une interaction électrostatique importante entre le PVP et le SDS due à la présence de charges résiduelles positives sur ce polymère.

#### IV.2.5 Evolution de la structure de la couche de PNIPAM

Nous nous sommes restreints dans ce qui précède à l'étude de la variation en fonction de la température et de la concentration en SDS de la quantité de PNIPAM adsorbée,  $\Gamma_p$ . Nous n'avons donc exploité qu'une partie des informations apportées par les mesures de réflectivité des neutrons. Cette technique nous donne en effet accès au détail du profil de concentration normal à la surface du PNIPAM. Nous allons donc maintenant nous attacher à décrire l'influence de T et de  $C_s$  sur le profil de concentration du PNIPAM, c'est-à-dire sur la structure de la couche de polymère adsorbée.

##### IV.2.5.1 Effet de la température à concentration en SDS fixée

La Figure IV.10 donne l'évolution du profil de concentration du PNIPAM à l'interface eau-air en fonction de la température pour une concentration en SDS égale à  $1,09 \cdot 10^{-3}$  M. Cette concentration en SDS est intermédiaire entre la CAC et la CMC. Ces courbes montrent donc l'effet de la température sur la structure de la couche de PNIPAM dans des conditions où l'interaction en volume a lieu et où une fraction du polymère est désorbée. Nous avons montré que dans ce cas, l'adsorption était régie par l'interaction entre le PNIPAM et le SDS et la formation de complexe polymère-tensioactif (IV.2.4).

Les courbes de la Figure IV.10 montrent une densification de la couche de PNIPAM adsorbée dans les zones proximale et centrale lorsque la température est élevée de 20 à 27 °C. Toutefois, cette densification est nettement atténuée par rapport à la situation en absence de SDS. Ceci peut s'expliquer par la présence de molécules de SDS liées au polymère dans la couche introduisant des répulsions électrostatiques limitant la densification.

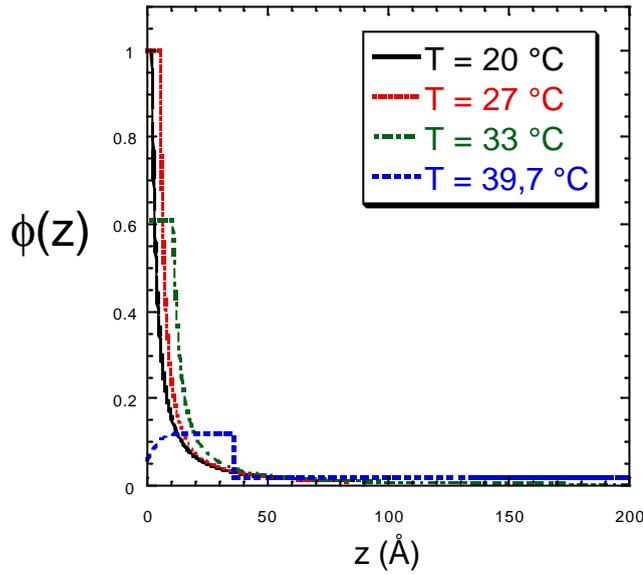


Figure IV.10 : Effet de la température sur le profils de concentration du PNIPAM en présence de SDS.  $C_p = 1\text{mg/ml}$  ;  $C_s = 1,09 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ .

Remarquons que nous n'avons pas pu ajuster les courbes de réflectivité obtenues pour  $C_p = 1\text{mg/ml}$  et  $C_s = 1,09 \cdot 10^{-3}\text{ M}$  à 33 et 39,7 °C avec une fraction de surface en polymère,  $\phi_s$ , égale à 1 mais avec des valeurs respectivement de 0,6 et 0,12. Ce résultat montre qu'au-delà du point de trouble, la monocouche de polymère dense et continue observée en absence de tensioactif est perdue au profit d'une monocouche fragmentée. Nous reviendrons plus en détails sur ce phénomène au paragraphe IV.3.

#### IV.2.5.2 Effet de la concentration en SDS à température fixée

Sur la Figure IV.11 sont tracés les profils de concentration en PNIPAM à  $T = 27\text{ °C}$  pour différentes concentrations en tensioactif : en absence de SDS ( $C_s = 0$ ), en présence de SDS avant la CAC ( $C_s = 3,2 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ ), et entre la CAC et la CMC ( $C_s = 1,09 \cdot 10^{-3}\text{ M}$  et  $5 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ ).

La Figure IV.12 montre l'évolution de la quantité de PNIPAM adsorbée et de la taille de la zone proximale,  $D$ , en fonction de la concentration en SDS pour une couche de PNIPAM à 27 °C. La Figure IV.13 présente dans les mêmes conditions la variation du paramètre  $d$  et de l'épaisseur de la couche,  $L$  c'est à dire l'évolution de la zone centrale du profil du polymère avec la quantité de SDS. Ces différents paramètres ont été définis au paragraphe II.3.1. Rappelons que le produit  $\phi_s d^4$  caractérise la densité de la zone centrale du profil. Dans notre

cas, nous pouvons directement apprécier la densité de la zone centrale à partir de  $d$  uniquement car le meilleur ajustement est obtenu avec  $\phi_s \approx 1$  et  $\mu = 1,33$  pour toutes les concentrations en SDS sauf  $C_s = 5.10^{-3}$  M mais dans ce dernier cas  $d$  vaut zéro (il n'y a plus de zone centrale).

Le profil de concentration du PNIPAM obtenu pour  $C_s < CAC$  est peu différent de celui obtenu en absence de tensioactif. Nous notons seulement une légère diminution du paramètre  $d$  qui reflète une diminution de la densité de la zone centrale.

Au-delà de la CAC, pour  $C_s = 1,09.10^{-3}$  M, l'examen du profil révèle que l'épaisseur de la zone proximale est légèrement amoindrie mais la fraction de surface de PNIPAM reste autour de 1. En revanche, nous observons une diminution franche de la densité de la zone centrale accompagnée d'une diminution de l'épaisseur totale de la couche.

Un peu avant la CMC, pour  $C_s = 5.10^{-3}$  M, seule persiste à la surface une couche de PNIPAM de faible épaisseur et de faible fraction volumique. Dans ce cas, un modèle de profil à une seule couche suffit pour ajuster la courbe de réflectivité expérimentale. Notons que le meilleur ajustement est obtenu avec une fraction de surface,  $\phi_s$ , faible, et non plus proche de l'unité comme c'était le cas pour les plus faibles concentrations en SDS.

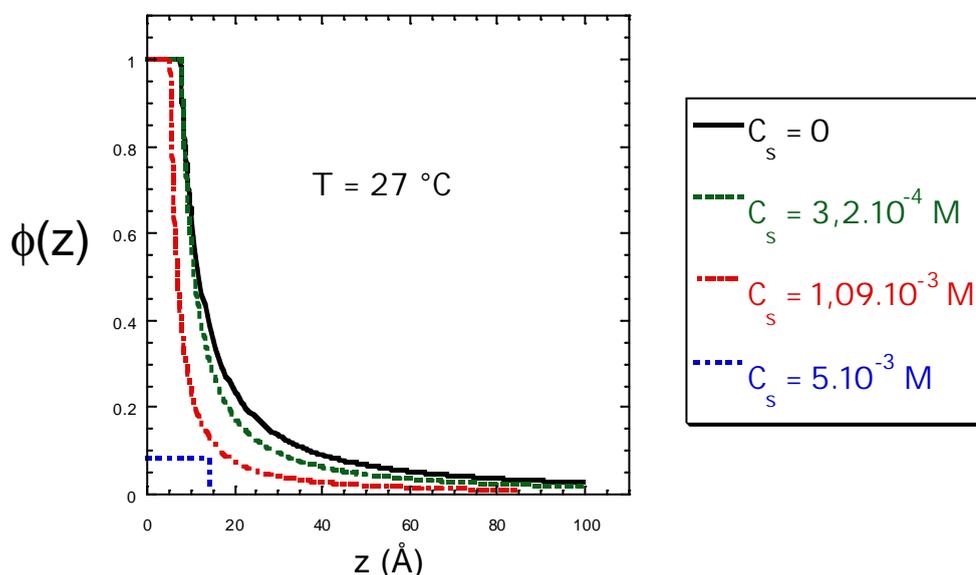


Figure IV.11 : Effet du SDS sur le profil de concentration du PNIPAM à  $T = 27$  °C.  $C_p = 1$  mg/ml.

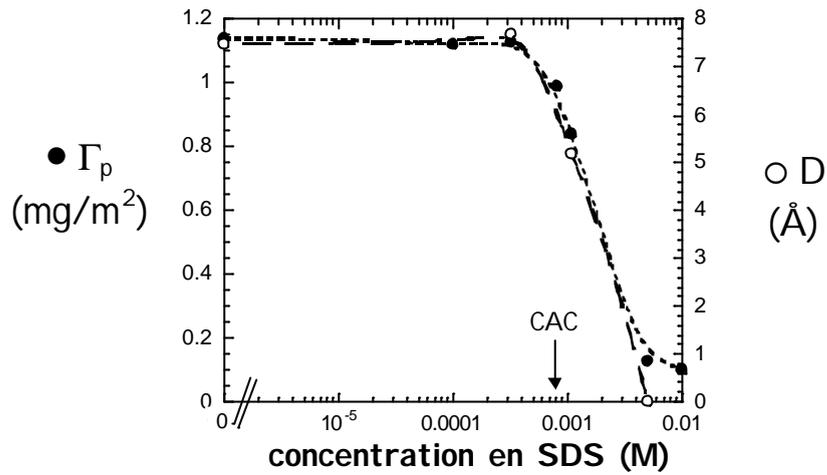


Figure IV.12 : Variation de l'excès de surface du PNIPAM et de la taille de la zone proximale avec la concentration en SDS.  $C_p = 1\text{mg/ml}$ .

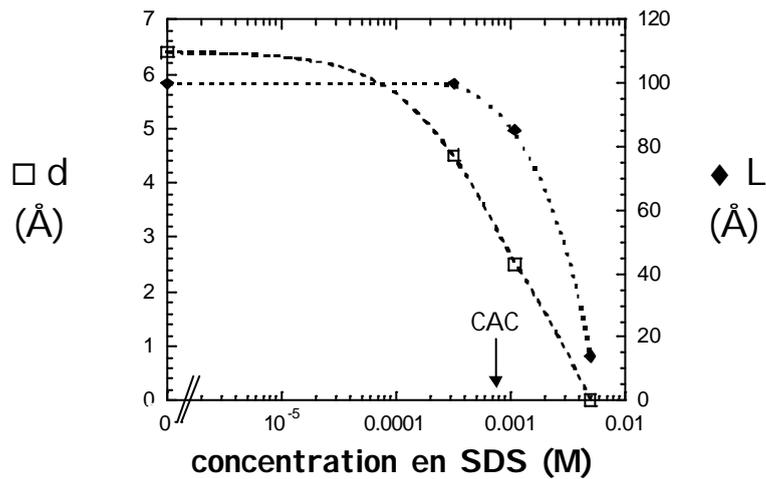


Figure IV.13 : Variation des paramètres  $d$  et  $L$  caractérisant la zone centrale du profil de concentration avec la concentration en SDS.  $C_p = 1\text{mg/ml}$ .

La présence de SDS conduit donc à une modification plus ou moins marquée de la structure de la couche de PNIPAM adsorbée. La zone proximale reste inchangée sur une grande gamme de concentration en SDS et l'effet du tensioactif se manifeste en premier lieu dans la zone centrale du profil. Pour expliquer la densité plus faible de la zone centrale avant la CAC par rapport à la situation sans tensioactif, nous pouvons supposer un début d'association des molécules de SDS avec les boucles et les queues de PNIPAM favorisé par une concentration en PNIPAM plus élevée dans la couche qu'en volume.

Au-delà de la CAC, pour  $C_s = 1,09 \cdot 10^{-3}$  M, la franche diminution de densité en PNIPAM dans la zone centrale peut s'expliquer par la présence de micelles liées aux boucles et aux queues de PNIPAM dans la couche adsorbée. En effet, si les chaînes de PNIPAM dans la zone centrale sont décorées de micelles de SDS, alors les répulsions électrostatiques entre ces objets chargés écartent les chaînes de polymère les unes des autres et diminuent ainsi la densité.

Lorsque la concentration en SDS est élevée ( $C_s = 5 \cdot 10^{-3}$  M et  $C_s = 1 \cdot 10^{-2}$  M), la majeure partie du polymère se trouve sous forme de chapelets en volume (cf. Chapitre I.). Ces chapelets chargés ont peu d'affinité pour la surface. La faible adsorption de PNIPAM sous forme d'une couche très diffuse et très peu étendue vers le volume peut être interprétée comme le résultat de l'affinité du polymère pour la monocouche de tensioactifs interfaciale. Une telle interaction à la surface conduit à une couche de PNIPAM diffuse «aplatie » sur la surface.

#### IV.2.5.3 Effets combinés de la température et du SDS

La Figure IV.14 présente les profils de concentration du PNIPAM à l'interface entre l'air et une solution de concentration  $C_p = 1$  mg/ml sous différentes conditions :

- ① à  $T = 20$  °C sans SDS,
- ② à  $T = 27$  °C sans SDS,
- ③ à  $T = 27$  °C en présence de SDS à une concentration  $C_s = 1,09 \cdot 10^{-3}$  M intermédiaire entre la CAC et la CMC.

Dans les conditions ① le profil de concentration est celui d'une couche de PNIPAM adsorbée diffuse obtenue dans des conditions de bon solvant ( $A_2$  positif comparable à celui du PAM à 25 °C) (Figure IV.15).

Lorsque la température est élevée de 20 à 27 °C, le profil de concentration s'écarte sensiblement de celui obtenu à 20 °C dans le sens d'une augmentation de l'adsorption. La couche diffuse à 20 °C s'est transformée en couche dense car la qualité du solvant pour le polymère est abaissée (Figure IV.15). Rappelons que l'augmentation de la quantité de polymère adsorbée est alors due à l'épaississement de la zone proximale riche en polymère et également à la densification de la zone centrale.

Toujours à 27 °C, l'addition de SDS à une concentration intermédiaire entre la CAC et la CMC provoque une transformation majeure du profil de concentration en PNIPAM. La

zone proximale est réduite et la zone centrale tend à se confondre avec celle obtenue à 20 °C sans SDS. Autrement dit, nous retrouvons une couche de polymère diffuse alors que la qualité du solvant pour le polymère est abaissée (Figure IV.15). Cette transformation de la couche ne se fait pas à quantité de polymère adsorbée constante,  $\Gamma_p$  ayant diminué en raison de l'interaction avec le SDS.

Le gonflement de la couche à 27 °C en présence de tensioactifs ne peut s'expliquer que par la présence de micelles de SDS dans la couche de PNIPAM adsorbée. Il est en effet probable que des micelles chargées soient liées aux queues et aux boucles de polymère et que les répulsions électrostatiques entre ces objets chargés écartent les segments de polymère les uns des autres. Sans micelles chargées en son sein, rien n'empêcherait la couche de polymère adsorbée d'être dense et relativement mince.

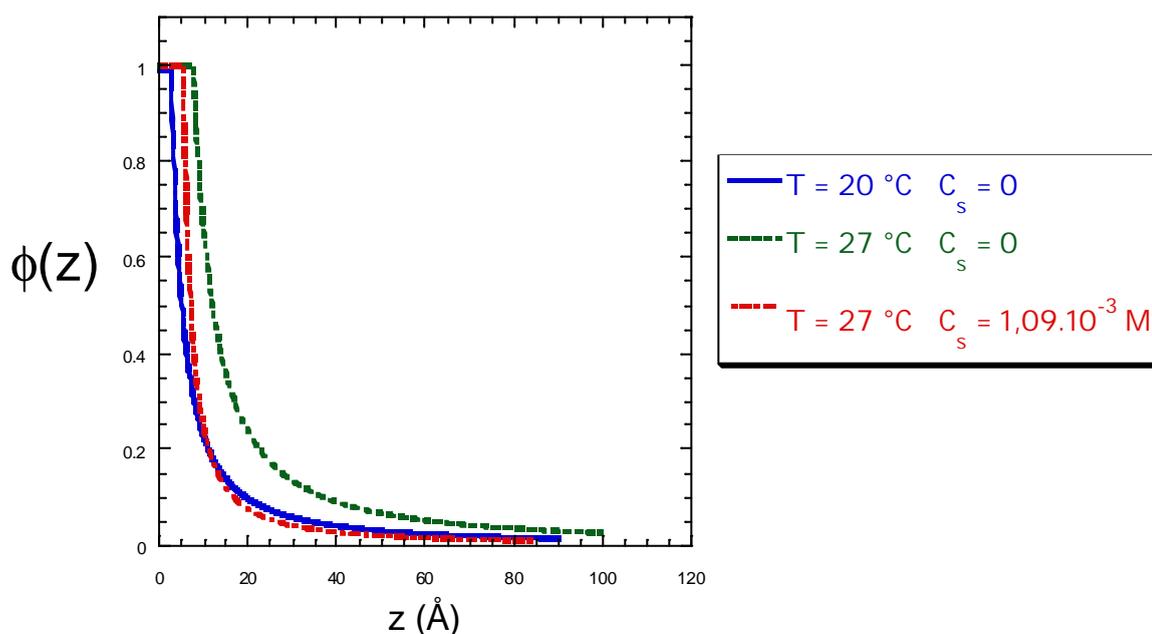


Figure IV.14 : Effets de la température et du SDS sur le profil de concentration d'une couche de PNIPAM à l'interface eau-air.

*Ces trois exemples illustrent la possibilité de contrôler la structure de la couche de PNIPAM adsorbée en jouant à la fois sur la température et sur la concentration en SDS. Pour augmenter l'adsorption et obtenir une couche dense, il suffit d'augmenter la température. Pour conserver une couche diffuse à température élevée, il suffit d'ajouter du SDS.*

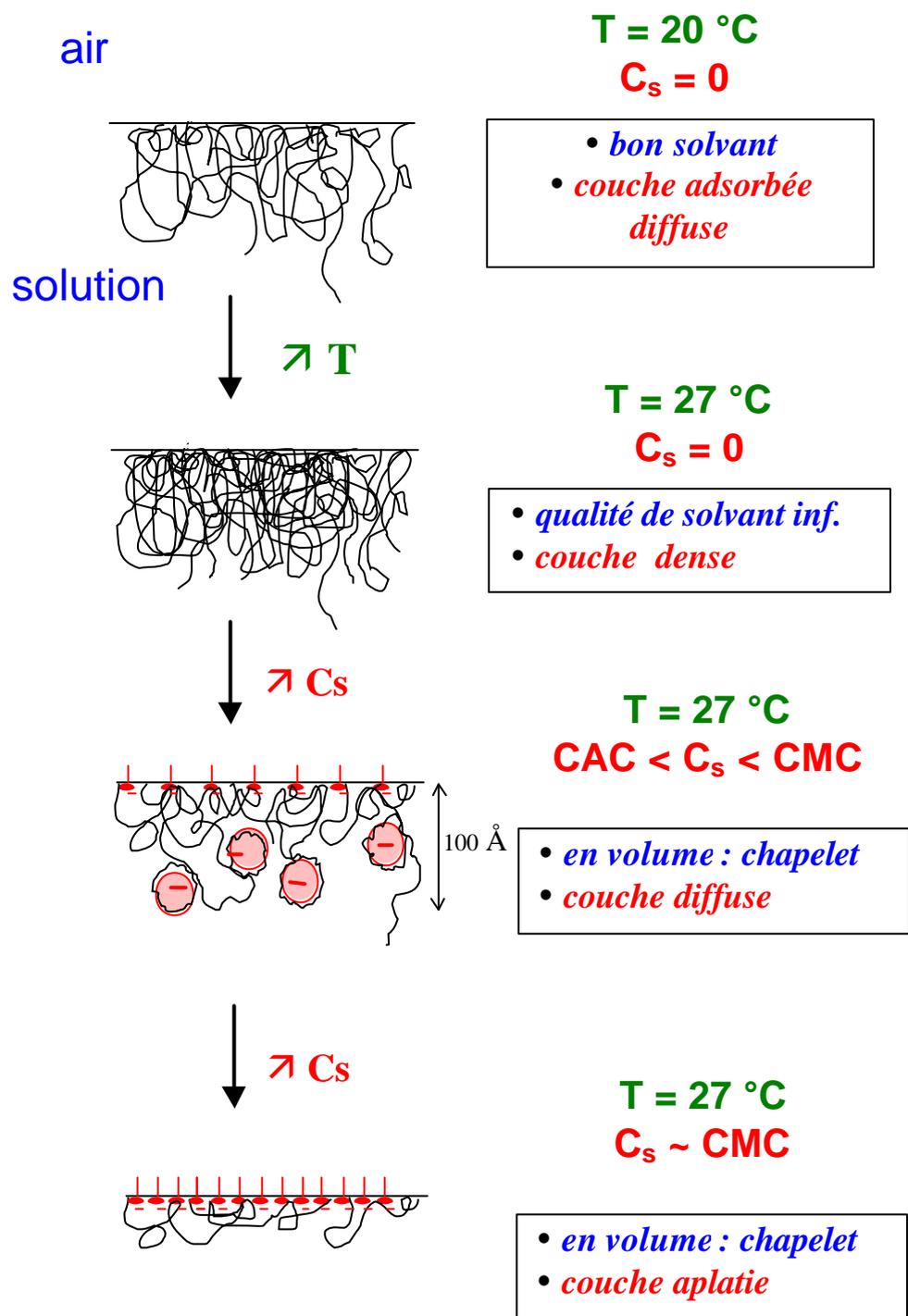


Figure IV.15 : Effets combinés de la température et du SDS sur la couche de PNIPAM adsorbée.

*Conclusion partielle sur l'évolution de la structure de la couche de PNIPAM adsorbée.*

*La présence de SDS à une concentration inférieure à la CAC n'affecte pas l'adsorption du PNIPAM. En revanche, ce tensioactif anionique provoque de forts changements de la structure de la couche de PNIPAM adsorbée quand sa concentration dépasse la CAC. Rappelons quelques-uns des effets les plus prononcés :*

- *L'interaction en volume retire des chaînes de polymère de la surface. On passe alors pour  $C_s < CAC$  d'une couche adsorbée «classique » composée de trains, boucles et queues à une couche aplatie sur la surface pour  $C_s > CMC$ . Aux concentrations en SDS intermédiaires entre la CAC et la CMC, on trouve à l'interface des chaînes de PNIPAM portant quelques micelles. Lorsque ces chaînes sont saturées de SDS, elles quittent la surface,*
- *Aux concentrations en SDS intermédiaires entre la CAC et la CMC, la zone centrale du profil de concentration en PNIPAM est probablement « gonflée » par la présence de micelles de tensioactifs liées aux boucles et aux queues de polymère. La présence d'objets chargés dans la couche permet de résister à l'effondrement intramoléculaire des chaînes quand la température augmente et s'approche du point  $q$ . Ainsi, l'interaction à la surface s'oppose à la densification de la couche avec la température. L'augmentation de la quantité adsorbée avec la température est ainsi amoindrie et décalée vers les plus hautes températures,*
- *Des chaînes de PNIPAM subsistent à l'interface même pour des concentrations en SDS élevées (au moins jusqu'à  $C_s = 0,01 M$ ). Ceci est le signe d'une interaction spécifique des chaînes de PNIPAM avec la monocouche de tensioactifs,*
- *Une grande flexibilité de la structure de la couche de PNIPAM adsorbée est possible en jouant à la fois sur la température et sur la concentration en SDS.*

## IV.2.6 Réflectivité du SDS

### IV.2.6.1 Contraste favorable au SDS

La réflectivité des neutrons permet de distinguer dans le cas d'une couche interfaciale mixte les structures des deux composés. Nous avons montré dans le paragraphe précédent l'évolution de la couche de polymère quand nous ajoutons progressivement du SDS. Nous allons maintenant nous intéresser à la structure du tensioactif à l'interface. Ces résultats complémentaires nous permettront de préciser la structure de la couche mixte.

Pour cela, il faut éteindre le signal du polymère et obtenir un contraste favorable à l'observation du SDS. Le système retenu est composé de SDS deutéré, noté SDS-d, et de PNIPAM protoné dans un solvant constitué d'un mélange H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O en proportions 80/20 en volume. Le Tableau IV.4 regroupe les densités de longueurs de diffusion du solvant ainsi que du polymère et du tensioactif dans ce solvant.

Tableau IV.4 : Densité de longueur de diffusion des constituants du système PNIPAM/SDS/solvant favorable à l'étude du tensioactif

Composé	Densité de longueur de diffusion Nb (10 <sup>-6</sup> Å <sup>-2</sup> )
H <sub>2</sub> O/D <sub>2</sub> O 80/20 vol.	0,83
SDS-d	6,73
PNIPAM-p	0,90

Les densités de longueur de diffusion du PNIPAM protoné dans le solvant et du solvant sont donc très proches et celles du SDS-d et du solvant très différentes. Le contraste  $\Delta Nb = 4\pi [Nb(\text{espèce}) - Nb(\text{solvant})]$  est donc négligeable pour le PNIPAM et très favorable au SDS-d. On vérifie expérimentalement que les courbes obtenues à l'interface air/solvant pur et air/(PNIPAM + solvant) se superposent, ce qui prouve que le signal du polymère est bien éteint. Dans ce système, la présence de molécules tensioactives à l'interface est signalée par

des valeurs de la réflectivité supérieures à la réflectivité de Fresnel, c'est-à-dire par un rapport  $R/R_f > 1$ .

#### IV.2.6.2 Courbes de réflectivité et ajustements

Pour étudier l'adsorption du tensioactif dans notre système mixte, nous avons mesuré le signal de réflectivité à la surface de solutions de concentration variable en SDS-d, d'une part en absence de polymère et d'autre part en présence de PNIPAM à une concentration fixe,  $C_p$ , égale à 1 mg/ml.

##### Résultats

Les résultats en présence de PNIPAM pour différentes concentrations en SDS sont donnés en représentation  $R = f(Q)$  sur la Figure IV.16.a) et en représentation normalisée sur la Figure IV.16.b). Les courbes de réflectivité s'écartent nettement de la réflectivité de Fresnel ce qui montre qu'il y a adsorption de tensioactif à l'interface. Qualitativement, le signal de réflectivité, et par conséquent l'adsorption de tensioactif, augmente avec la concentration en SDS.

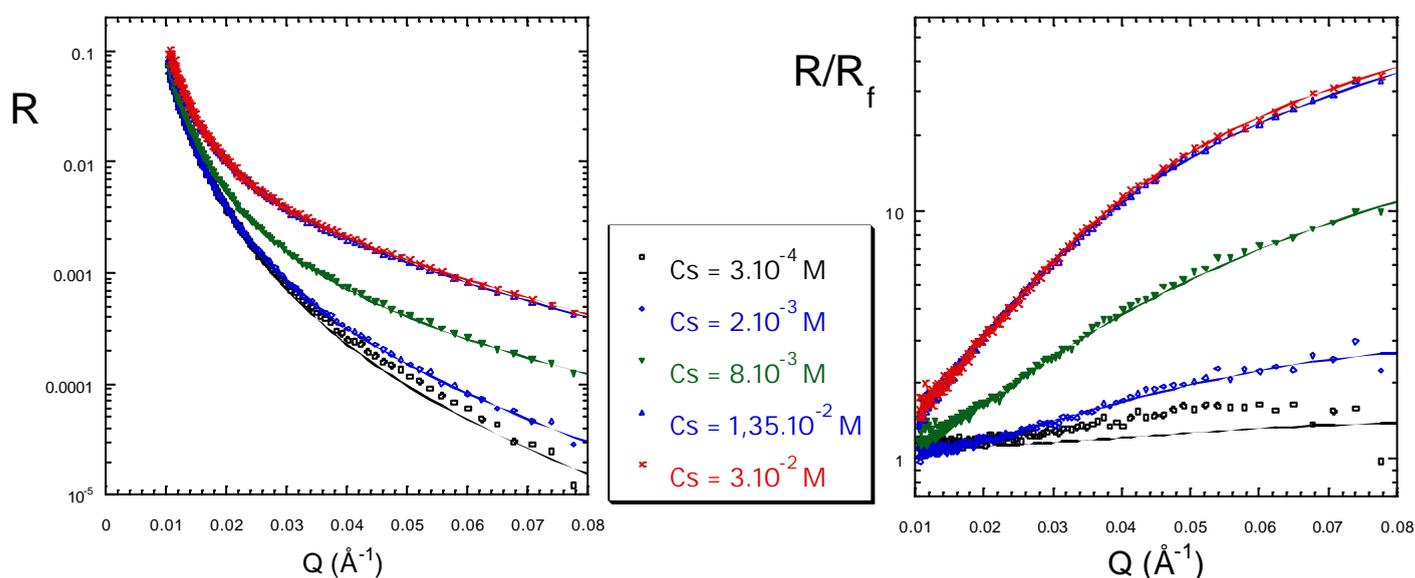


Figure IV.16: Réflectivité des neutrons (a) et réflectivité normalisée (b) à la surface de solutions de PNIPAM et de SDS pour différentes concentrations en SDS. Contraste favorable à l'observation du SDS. Concentration en PNIPAM fixée à  $C_p = 1$  mg/ml. La température est de 20 °C et l'angle d'incidence de 1,01 °. Les lignes continues proviennent des ajustements des courbes par le modèle à une couche.

### *Ajustements*

Pour interpréter ces données de façon quantitative, nous avons utilisé un modèle de profil de concentration en SDS à une couche. Cette couche est définie par son épaisseur,  $e$ , sa densité de longueur de diffusion moyenne,  $Nb$ , ainsi que par les rugosités  $r_0$  et  $r_1$  respectivement aux interfaces air-couche et couche-solvant. Cette couche modélise la monocouche de tensioactif. Nous avons donc imposé à l'épaisseur  $e$  d'être inférieure ou égale à la longueur d'une molécule de SDS soit  $e \leq 20 \text{ \AA}$ . Toutes les courbes de réflectivité obtenues dans les conditions définies au paragraphe IV.2.6.1 ont pu être ajustées à l'aide de ce modèle à une couche. L'ajout d'une seconde couche n'améliore pas la qualité de l'ajustement. Cela ne signifie pas que le SDS adsorbé soit localisé uniquement au sein d'une monocouche interfaciale mais que les molécules de tensioactifs appartenant à la couche mixte et situées à une distance  $z > 20 \text{ \AA}$  ne sont pas présentes en quantité suffisante pour donner un signal de réflectivité important.

Les lignes continues sur la Figure IV.16 correspondent aux réflectivités théoriques calculées à partir du modèle de profil de concentration à une couche. La bonne superposition avec les points expérimentaux montre la bonne qualité de l'ajustement sauf pour la mesure à  $C_s = 3.10^{-4} \text{ M}$ . Pour cette concentration, l'adsorption du SDS est très faible et ne permet pas d'avoir une bonne statistique de mesure en conservant un temps de comptage raisonnable. En conséquence, l'ajustement est mauvais. Les résultats des ajustements des courbes de réflectivité par ce modèle sont présentés dans le Tableau IV.5 pour le SDS seul et dans le Tableau IV.6 en présence de PNIPAM. Ces tableaux donnent également la densité d'adsorption du SDS,  $\Gamma_{SDS}$  en  $\text{mol/cm}^2$ , obtenue par intégration du profil de concentration. Dans le cas d'un profil à une couche,  $\Gamma_{SDS}$  est simplement donné par

$$\Gamma_{SDS} = \frac{Nb \times e}{b \times N_A} \quad \text{Eq. IV-7}$$

avec  $b$  la longueur de diffusion du SDS-d et  $N_A$  le nombre d'Avogadro.

Tableau IV.5 : Adsorption du SDS-d seul. Résultats des ajustements par un modèle à une couche à  $T = 20\text{ °C}$

$C_s$ (mol/l)	Nb couche ( $10^{-6}\text{ Å}^{-2}$ )	e (Å)	A (Å <sup>2</sup> )	$\Gamma_{\text{SDS}}$ ( $10^{-10}\text{ mol/cm}^2$ )
$9,9 \cdot 10^{-4}$	2.81	18.40	53.38	3.11
$4 \cdot 10^{-3}$	3.72	17.60	42.16	3.94
$8 \cdot 10^{-3}$	4.13	18.60	35.93	4.62
$1,6 \cdot 10^{-2}$	4.11	18.27	36.76	4.52
$2,4 \cdot 10^{-2}$	4.22	17.60	37.16	4.47

Tableau IV.6 : Adsorption de SDS-d en présence de PNiPAM4p à  $C_p = 1\text{ mg/ml}$ . Résultats des ajustements par un modèle à une couche.  $T = 20\text{ °C}$

$C_s$ (mol/l)	Nb couche ( $10^{-6}\text{ Å}^{-2}$ )	e (Å)	A (Å <sup>2</sup> )	$\Gamma_{\text{SDS}}$ ( $10^{-10}\text{ mol/cm}^2$ )
$3 \cdot 10^{-4}$	1.26	20.00	109.52	$1.52 \pm 0.2$
$1 \cdot 10^{-3}$	1.47	18.20	103.16	1.61
$2 \cdot 10^{-3}$	1.51	20.00	91.39	1.82
$3,14 \cdot 10^{-3}$	1.50	19.95	92.23	1.80
$5 \cdot 10^{-3}$	1.72	18.30	87.69	1.89
$8 \cdot 10^{-3}$	2.25	19.35	63.39	2.62
$8 \cdot 10^{-3}$	2.36	19.80	59.07	2.81
$1,02 \cdot 10^{-2}$	3.10	19.00	46.86	3.54
$1,35 \cdot 10^{-2}$	4.30	17.90	35.86	4.63
$2 \cdot 10^{-2}$	4.12	19.40	34.53	4.81
$2,96 \cdot 10^{-2}$	4.15	19.30	34.46	4.82

Ces résultats sont décrits dans le paragraphe suivant.

#### IV.2.6.3 Isothermes d'adsorption

Les ajustements permettent d'obtenir les isothermes d'adsorption du SDS, c'est à dire la variation de la quantité de SDS adsorbée dans la monocouche interfaciale,  $\Gamma_{\text{SDS}}$ , en fonction de la concentration totale en SDS,  $C_s$ , en présence et en absence de PNIPAM. Les résultats sont présentés sur la Figure IV.17.

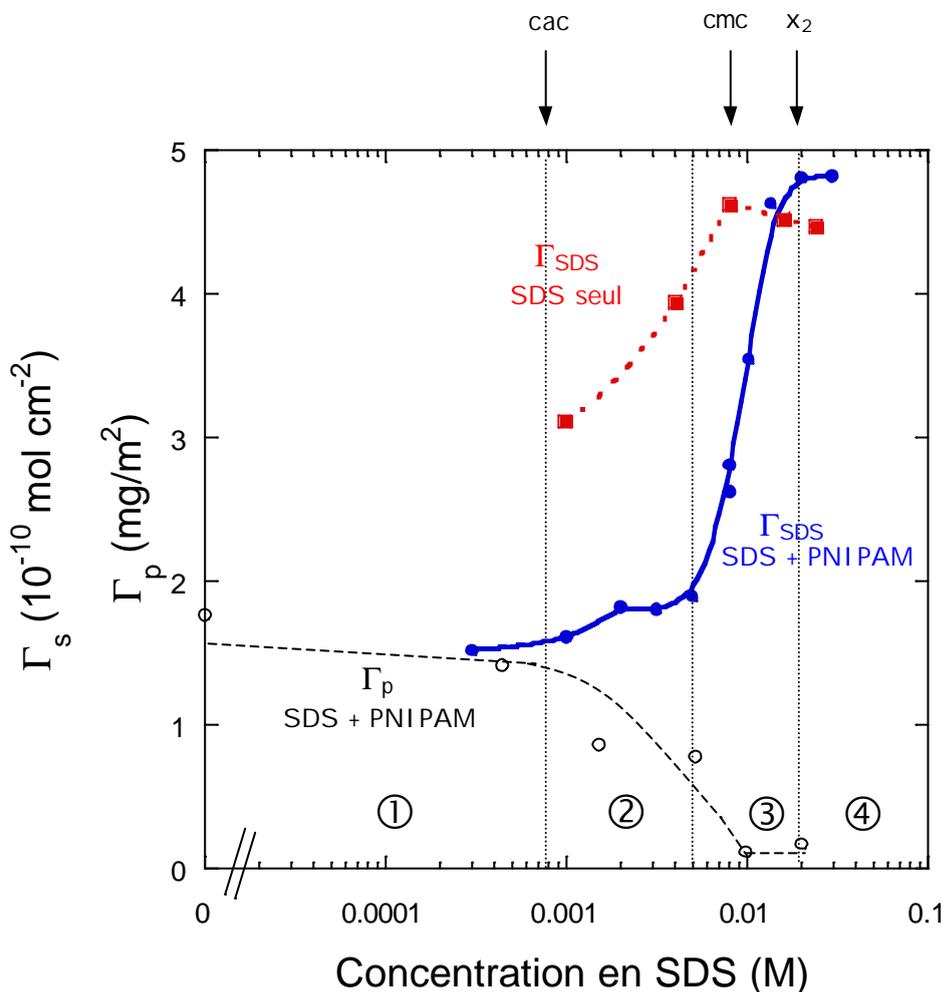


Figure IV.17 : Isotherme d'adsorption du SDS-d à l'interface eau-air : SDS seul (carrés rouges), en présence de PNIPAM à une concentration  $C_p = 1.10^{-3} \text{ g/ml}$  (cercles bleus) et adsorption du PNIPAM en fonction de la concentration en SDS (cercles noirs). Les lignes n'ont pas de signification physique.

### ***Isotherme d'adsorption du SDS seul***

L'isotherme d'adsorption du SDS seul donné sur la Figure IV.17 présente de façon classique une augmentation de  $\Gamma_{\text{SDS}}$  avec  $C_s$  suivie d'un plateau peu avant la CMC située à 8 mM. Avant la CMC, les molécules de SDS s'adsorbent à l'interface eau-air pour minimiser le contact entre les queues hydrophobes et l'eau et  $\Gamma_{\text{SDS}}$  croît avec  $C_s$ . Lorsque l'interface est saturée,  $\Gamma_{\text{SDS}}$  reste constant. A partir de la CMC, peu après la saturation, les molécules de SDS s'associent pour former des micelles en volume.

Nous avons comparé nos mesures de  $\Gamma_{\text{SDS}}$  provenant d'expériences de réflectivité avec celles obtenues par Mysels par tensiométrie [Mysels 1986]. Nos valeurs sont systématiquement plus élevées que celles de Mysels qui font figure de référence. Ceci est certainement dû à la présence d'impuretés hydrophobes, probablement du dodécanol issu de l'hydrolyse du SDS. Nos mesures de tension de surface sur des solutions de SDS (Figure IV.4) révèlent en effet clairement la présence de dodécanol qui se traduit par un minimum à la CMC. Notre isotherme d'adsorption du SDS-d présente un plateau à  $4,5 \cdot 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ , ce qui correspond à une aire par molécule de  $36,9 \text{ \AA}^2$  à comparer avec l'aire de  $39,5 \text{ \AA}^2$  obtenue par Mysels avec du SDS pur. Le dodécanol agit à l'interface comme un co-tensioactif : entre deux molécules de SDS il favorise l'interaction attractive entre chaînes, ce qui permet de rapprocher les molécules de tensioactif. La densité d'adsorption augmente donc en présence de dodécanol, ce qui correspond à une diminution de l'aire par molécule.

Pour supprimer ce problème d'impuretés, nous avons purifié du SDS par recristallisation dans l'éthanol. Des mesures de tension de surface à partir de solutions fraîchement préparées avec du tensioactif purifié présentent un minimum nettement atténué, ce qui montre que le dodécanol a en grande partie disparu. Cependant, si nous laissons vieillir la solution pendant une heure, le minimum de tension de surface réapparaît. Les temps de comptage en réflectivité des neutrons sont longs, de l'ordre de 10 h. En conséquence, pour ce type d'expérience, nous n'avons pas purifié le SDS car l'hydrolyse semble bien plus rapide que la durée de mesure.

En dehors des problèmes d'impuretés, la valeur de l'excès de surface dépend de la technique utilisée. Lu *et al* [Lu 1995] ont déterminé l'excès de surface  $\Gamma_{\text{SDS}}$  par réflectivité des neutrons et par tension de surface à partir de solutions de SDS purifié. La réflectivité donne des valeurs de  $\Gamma_{\text{SDS}}$  plus grandes que la tension de surface ce qui amène les auteurs à penser que la réflectivité qui suppose une couche uniforme dans le plan de la surface surestime l'excès de surface de SDS.

### ***Isotherme d'adsorption du SDS en présence de PNIPAM***

L'isotherme d'adsorption du SDS est fortement modifiée par la présence de PNIPAM (Figure IV.17). Les courbes avec et sans polymère se croisent à une concentration  $C_s = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ . Donc par rapport à la situation sans polymère, l'adsorption du SDS en présence de PNIPAM est diminuée pour  $C_s < 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  et augmentée pour  $C_s > 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ .

Plus précisément, la courbe obtenue en présence de polymère peut se décomposer en quatre régions distinctes représentées sur la Figure IV.17. A basse concentration en SDS, l'adsorption de ce tensioactif est faible. La quantité de SDS adsorbée augmente ensuite légèrement puis très fortement avant de rejoindre un plateau. Ces différentes régions que nous allons maintenant détailler se distinguent par une évolution de l'affinité pour la surface de chacun des composants et par la formation d'agrégats.

**Région ① :  $C_s \leq CAC = 8.10^{-4} M$**

Pour de faibles concentrations en SDS, l'excès de surface du tensioactif est faible. Dans cette gamme de concentration, comme le montrent les courbes de tension superficielle (Figure IV.4), la pression de surface du SDS est faible et bien inférieure à celle du polymère. C'est donc le PNIPAM qui va s'adsorber préférentiellement à l'interface eau-air en ne laissant que peu de surface disponible au SDS.

**Région ② :  $8.10^{-4} M \leq C_s \leq 5.10^{-3} M$**

Dans cette gamme de concentration, la courbe montre que la quantité de SDS adsorbée est toujours très faible et bien inférieure au cas du SDS seul. Dans cette région, l'interaction polymère-tensioactif a lieu puisque la concentration en SDS est supérieure à la CAC. En conséquence le PNIPAM quitte la surface comme le montre la diminution de  $\Gamma_p$ . Donc, malgré la désorption du polymère, le tensioactif ne s'adsorbe que peu à l'interface. Deux effets compatibles peuvent expliquer ce phénomène :

D'une part, même si l'adsorption du PNIPAM diminue, peu de place est libérée à la surface car la zone proximale conserve sa forte densité et son épaisseur (Figure IV.12). Dans cette gamme de concentration en SDS, c'est majoritairement la zone centrale qui voit sa densité en PNIPAM diminuée.

D'autre part, une grande partie du SDS ajouté entre  $8.10^{-4} M$  et  $5.10^{-3} M$  est consommé pour former en volume des micelles liées au polymère et ne peut donc pas se retrouver à la surface.

**Région ③ :  $5.10^{-3} M \leq C_s \leq 2.10^{-2} M$**

Cette région présente une brusque élévation de l'excès de surface de SDS. Une grande partie du polymère a maintenant quitté la surface et la fraction de surface en PNIPAM est devenue faible (Figure IV.18). Beaucoup de place est donc libérée à la surface ce qui permet

une adsorption massive de SDS. Cette forte adsorption du SDS est corrélée avec une chute de la tension de surface du système mixte comme le montre la Figure IV.18.

**Région ④ :  $C_s \approx 2.10^{-2} M$**

Nous observons à nouveau un plateau d'adsorption au-delà de  $C_s = 2.10^{-2} M$ . Comme dans le cas du SDS seul, ce plateau correspond à la saturation de la monocouche de tensioactifs. Les molécules de SDS ajoutées au-delà de cette concentration critique sont toutes consommées pour former des micelles libres en volume. La comparaison avec le cas du SDS seul révèle deux points importants :

- (i)- le seuil du plateau d'adsorption est situé à une concentration plus élevée en présence de polymère ( $C_s = 2.10^{-2} M$ ) que dans le cas du SDS seul ( $C_s = 8.10^{-3} M = CMC$ )
- (ii)- la valeur de l'excès de surface du SDS au plateau est plus élevée en présence de PNIPAM ( $\Gamma_{SDS} \text{ plateau} = 4,8.10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ ) que sans ( $\Gamma_{SDS} \text{ plateau} = 4,5.10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ ).

Le point (i) est typique de l'interaction polymère-tensioactif qui induit un décalage de la formation de micelles libres vers les plus hautes concentrations en tensioactif (Cf POE-SDS ou PVP-SDS). Cette caractéristique se retrouve sur la courbe de tension de surface du système mixte : nous observons un plateau de tension de surface au-delà d'une concentration critique appelée  $x_2$  environ égale à  $2.10^{-2} M$  (Figure IV.4). Les mesures de réflectivité permettent donc de préciser la valeur de  $x_2$  que nous prendrons égale à  $2.10^{-2} M$ .

Le point (ii) est plus étonnant. Il montre que même à forte concentration en SDS, la présence de PNIPAM intervient sur l'adsorption du SDS en augmentant sa densité d'adsorption à saturation. Autrement dit, la présence de polymère permet de diminuer l'aire par molécule de SDS dans la monocouche saturée. Le PNIPAM semble donc jouer ici un rôle de cotensioactif qui réduit l'aire par molécule de SDS de  $36,9 \text{ \AA}^2$  à  $34,6 \text{ \AA}^2$ . Nous expliquons ce phénomène de la façon suivante :

Les expériences de réflectivité nous ont montré que pour une concentration en SDS de  $2.10^{-2} M$  une couche de PNIPAM adsorbée persistait sous la forme de macromolécules étalées sur la surface. Cette adsorption du polymère peut se faire par ancrage des groupements isopropyl entre les queues de SDS tournées vers l'air ou éventuellement par interaction hydrophile de la partie amide avec les têtes polaires. Quelle que soit son origine, il existe une attraction entre le PNIPAM et le SDS à la surface qui abaisse le potentiel chimique du SDS en surface et favorise donc une adsorption de SDS supplémentaire.

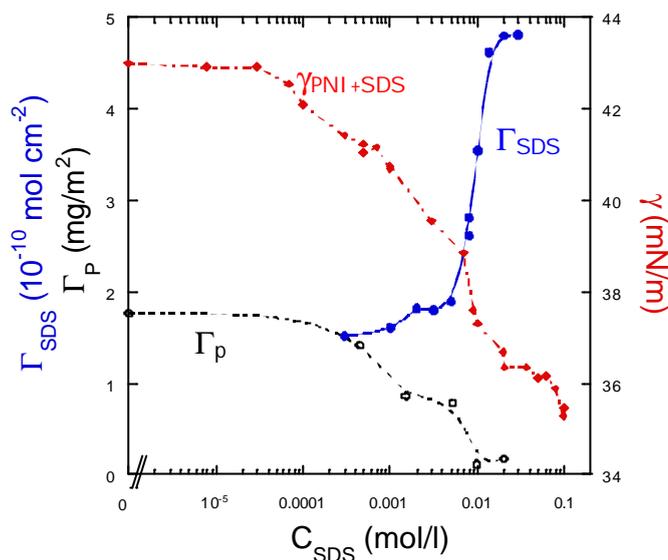


Figure IV.18: Isothermes d'adsorption et tension de surface de solutions de SDS et de PNIPAM à une concentration  $C_p = 1.10^{-3}$  g/ml. Adsorption du SDS (ronds bleus) ; adsorption du PNIPAM (ronds noirs ouverts) et tension de surface du mélange (diamants rouges).  $T = 20$  °C. Les lignes n'ont pas de signification physique.

#### Comparaison avec les systèmes « classiques »

Penfold *et al.* ont étudiés les interactions PVP-SDS et POE-SDS par réflectivité des neutrons à l'interface eau-air [Lu 1996, Purcell 1998, Cooke 1998 a) et b)]. Nous avons reporté sur la Figure IV.19 leurs résultats sur l'excès de surface de SDS avec et sans polymère ainsi que nos propres résultats en présence de PNIPAM.

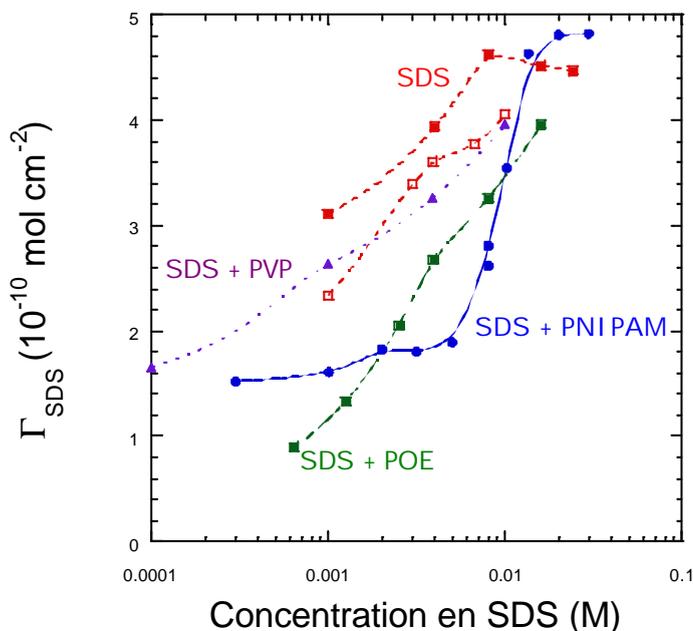


Figure IV.19: Isothermes d'adsorption du SDS : SDS seul (mesures de Lu : carrés vides, et les nôtres : carrés pleins), en présence de PVP à  $C_p = 0,5$  % de POE à  $C_p = 0,1$  % et de PNIPAM à  $C_p = 0,1$  %. D'après [Lu 1996, Purcell 1998, Cooke 1998 a) et b)].

En présence de POE ou de PVP, l'adsorption du SDS augmente régulièrement avec  $C_s$  et ne présente pas de discontinuité à la CAC, comme c'est le cas sur les courbes de tension de surface (figure I.9). La comparaison des courbes de la Figure IV.19 montre clairement que le comportement du système PNIPAM-SDS à l'interface eau-air diffère assez largement de celui des systèmes PVP-SDS et POE-SDS. Pour ces deux derniers couples, le polymère a totalement quitté la surface lorsque la CAC est atteinte.

*De façon exceptionnelle, le PNIPAM reste farouchement adsorbé sur la surface sur une très grande gamme de concentration en SDS dépassant largement la CAC. Le polymère empêche ainsi l'adsorption du tensioactif. Ce n'est seulement que lorsque la majorité du PNIPAM a été désorbée que les petites molécules amphiphiles prennent sa place à l'interface. La désorption importante du PNIPAM n'intervient que lorsque les chaînes de polymère sont quasiment saturées de micelles de SDS chargées. Même à forte concentration en SDS, quelques macromolécules sont conservées à l'interface et ont pour effet d'augmenter la compacité de la couche de SDS adsorbée. Ce phénomène de rigidification de la monocouche peut se révéler intéressant car il est recherché pour améliorer la stabilité de mousses*

*La comparaison avec les systèmes POE-SDS et PVP-SDS montrent qu'il ne suffit pas de caractériser la force de l'interaction pour comprendre le comportement d'un système mixte à l'interface. Il est également nécessaire de caractériser le type d'interaction et de connaître par exemple le degré de pénétration du polymère dans la région hydrophobe interfaciale ou l'interaction avec la partie ionique de la couche de tensioactifs adsorbée. L'activité de surface du polymère seul joue également un grand rôle. A ce titre, le cas du PNIPAM est très différent de celui du POE ou du PVP car ce polymère abaisse la tension de surface de l'eau de 30 mN/m contre 10 mN pour le POE et le PVP.*

### IV.3 Système mixte en mauvais solvant

Nous avons vu au chapitre III que dans le cas du PNIPAM seul, l'élévation de la température au-delà de la LCST conduisait à une adsorption massive de polymère à l'interface eau-air. La couche de PNIPAM adsorbée est latéralement continue et se décompose en une première zone immédiatement à la surface constituée de polymère pur sur une trentaine d'angströms suivie par une zone très épaisse de fraction volumique en polymère autour de 0,6.

Dans cette partie, nous allons étudier l'effet du SDS sur la couche de PNIPAM lorsque la température est supérieure à la LCST du polymère pur. Nous utiliserons la réflectivité des neutrons en éteignant le signal du SDS et en observant par conséquent le PNIPAM à l'interface. La situation en volume est connue (chapitre I), rappelons-la brièvement :

#### *Rappel de la structure en volume*

En volume, au-delà de la LCST du PNIPAM pur, l'addition de SDS permet la ressolubilisation des macromolécules précipitées [Lee 1997]. Suivant les valeurs du rapport massique SDS sur PNIPAM,  $R$ , deux types de structures sont observées. Pour  $R$  compris entre 0,2 et 0,4, une dispersion turbide de particules colloïdales de PNIPAM stabilisées par des monomères de tensioactifs est obtenue [Ricka 1990 ; Lee 1997]. Par ailleurs, la taille de ces colloïdes diminue lorsque  $R$  augmente [Lee 1997]. Pour des valeurs de  $R$  supérieures à 0,4, la solution claire est constituée de chapelets chargés.

Nous allons décomposer les résultats suivant les valeurs de  $R$  et l'aspect de l'échantillon. Nous considérerons tout d'abord des échantillons pour lesquels  $R = 0,2$  et  $R = 0,34$  qui sont des dispersions turbides homogènes en volume et ensuite des échantillons clairs avec  $R = 1,57$ .

#### IV.3.1 Dispersions turbides en volume : $R = 0,2$ et $R = 0,34$

#### Courbes de réflectivité

*Dans tout ce qui suit, la composition isotopique du mélange est telle que nous observons uniquement le PNIPAM.*

Expérimentalement, la solution contenant le PNIPAM et le SDS est introduite dans la cuve à température ambiante puis chauffée jusqu'à la température désirée avant de lancer la mesure de la réflectivité. La concentration en polymère est fixée autour de 1 mg/ml. Le Tableau IV.7 donne la composition des échantillons et la température à laquelle ils ont été étudiés.

Tableau IV.7 : composition des échantillons turbides étudiés par réflectivité des neutrons.

	$C_p$ (mg/ml)	R	$C_s$ (mol/l)	Température (°C)
P+S02	1,23	0,2	$8.10^{-4}$	37, 40, 43,6
P+S034	1	0,34	$1.10^{-3}$	37, 40

Nous allons dans un premier temps présenter les données obtenues à 40 °C ce qui nous permettra une comparaison avec la situation en absence de tensioactifs. Nous reviendrons ensuite aux résultats à 37 et 43 °C.

Les Figure IV.20.a) et b) présentent les courbes de réflectivité obtenues à 40 °C à l'interface entre l'air et les solutions P+S-0,2 et P+S-0,34 et une solution de PNIPAM seul, respectivement en représentation  $R=f(Q)$  et en représentation normalisée.

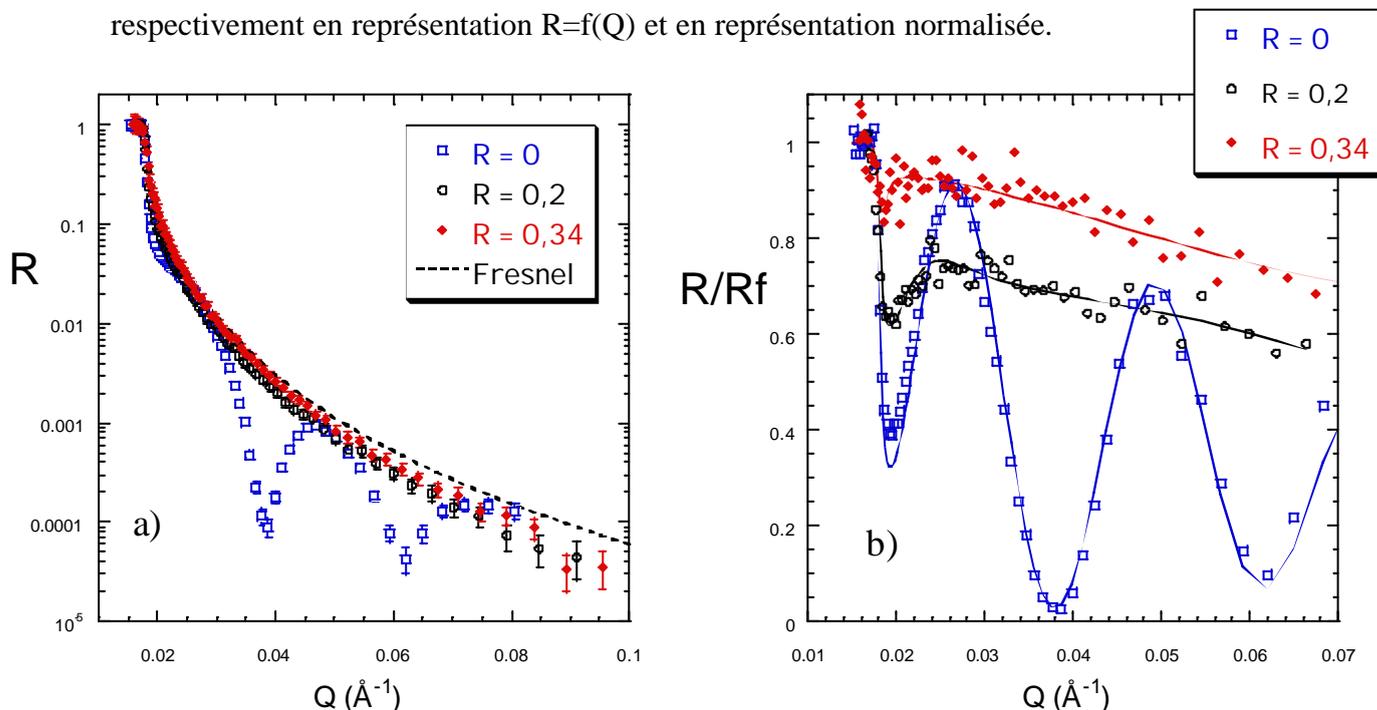


Figure IV.20 : : Réflectivité des neutrons (a) et réflectivité des neutrons normalisée (b) du PNIPAM à la surface des solutions P+S-0,2 et P+S-0,34 et d'une solution de PNIPAM seul à 40 °C.  $C_p = 1$  mg/ml. Contraste favorable à l'observation du PNIPAM. La ligne pointillée est la réflectivité de Fresnel. Les lignes continues proviennent des ajustements des courbes par un modèle à deux couches.

Contrairement aux oscillations observées pour le PNIPAM seul à 40 °C, le signal de réflectivité du polymère en présence de SDS décroît de façon continue pour les deux valeurs de R (Figure IV.20.a)). En présence de tensioactif, l'écart par rapport à la réflectivité de Fresnel est également bien moindre, ce qui est la signature d'une adsorption réduite. L'adsorption est plus importante pour  $R = 0,2$  que pour  $R = 0,34$ . La quantité de polymère adsorbée en mauvais solvant décroît donc quand la concentration en tensioactif augmente. Pour  $R = 0,2$  et  $R = 0,34$ , la représentation normalisée présente un minimum qui reflète une inflexion dans la courbe de réflectivité à ne pas confondre avec une oscillation.

### **Profils de concentration**

Nous avons essayé d'ajuster les spectres de réflectivité des échantillons P+S-0,20 et P+S-0,34 avec le modèle de profil de concentration en loi de puissance. Un ajustement correct n'est possible qu'à la condition de prendre une valeur inférieure à 0,4 pour l'exposant  $\mu$ . Une telle valeur n'a pas de signification physique. Nous avons donc opté pour un modèle à deux couches qui permet d'ajuster correctement les données. Comme son nom l'indique, ce modèle divise la couche de polymère adsorbée en deux sous-couches, chacune caractérisée par une épaisseur et une densité de longueur de diffusion (autrement dit une fraction volumique en polymère). Il comprend également les rugosités aux interfaces air-couche 1, couche 1-couche 2 et couche 2-solvant. Les Tableau IV.8 et III.9 donnent les valeurs des différents paramètres des deux couches obtenues ainsi que la densité d'adsorption du polymère totale pour chaque valeur de R.

De façon a priori surprenante, il n'a pas été possible d'obtenir des ajustements corrects pour une fraction de surface ( $\phi$  de la couche 1) égale à l'unité comme c'était le cas pour le polymère seul. Pour les deux valeurs de R, la fraction de surface donnant le meilleur ajustement est égale à  $\phi = 0,12$ . Cela signifie que nous ne sommes pas en présence d'une monocouche de polymère continue à l'interface mais qu'au contraire la couche adsorbée contient beaucoup d'eau. Autrement dit, la surface n'est plus entièrement couverte de polymère.

Tableau IV.8: Adsorption du PNIPAM à la surface de l'échantillon P+S-0,2 à  $T = 40$  °C. Résultats de l'ajustement par un modèle à 2 couches.

P+S-0,2	Nb ( $10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ )	$\phi$	épaisseur ( $\text{\AA}$ )	rugosité	$\Gamma_p$ ( $\text{mg/m}^2$ )
Couche 1	5,69	0,12	72,5	9,6	2,54
Couche 2	5,96	0,069	214,5	36,5	

Tableau IV.9 : Adsorption du PNIPAM à la surface de l'échantillon P+S-0,34 à  $T = 40$  °C. Résultats de l'ajustement par un modèle à 2 couches.

P+S-0,34	Nb ( $10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ )	$\phi$	épaisseur ( $\text{\AA}$ )	rugosité	$\Gamma_p$ ( $\text{mg/m}^2$ )
Couche 1	5,71	0,12	36	9,6	1,47
Couche 2	6,21	0,018	517	36,5	

Ces paramètres permettent de tracer les profils de concentration en PNIPAM pour les deux rapports tensioactif sur polymère à 40 °C (Figure IV.21.a)) et de les comparer avec le profil obtenu sans SDS à la même température (Figure IV.21.b))

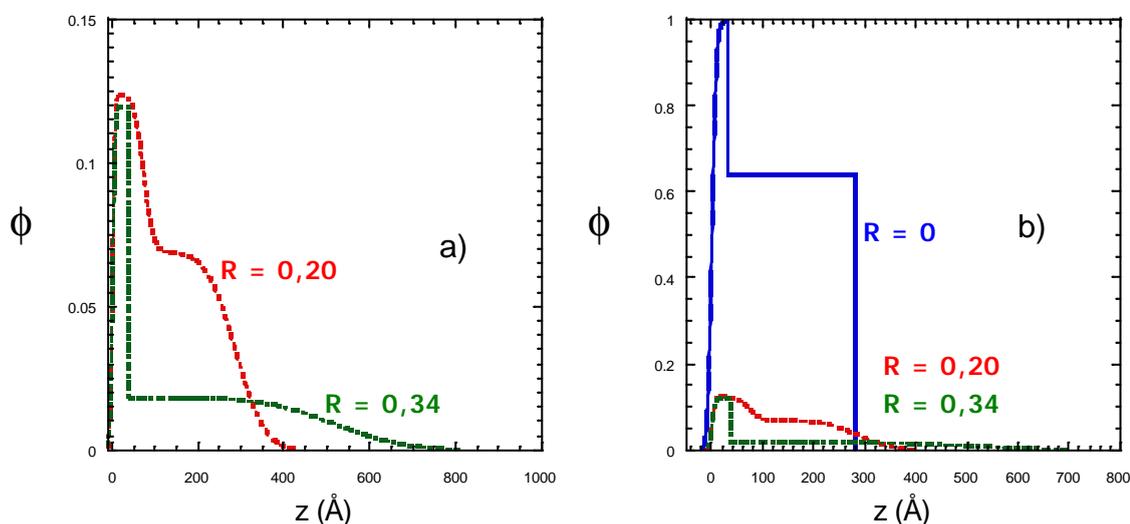


Figure IV.21.a) et b) : Profils de concentration de la couche de PNIPAM adsorbée à 40 °C pour différents rapports massiques SDS sur PNIPAM :  $R = 0,2$  (pointillés rouges)  $R = 0,34$  (trait-point vert)  $R = 0$  (ligne continue).

### Description des profils et quantité de polymère adsorbée

Dans la première couche, la fraction volumique ( $\phi = 0,12$ ) est la même pour les deux valeurs de R mais son extension est divisée par deux pour  $R = 0,34$ . Dans la seconde couche, la fraction volumique pour  $R = 0,2$  ( $\phi = 0,069$ ) est en revanche beaucoup plus importante que pour  $R = 0,34$  ( $\phi = 0,018$ ). L'extension totale du profil (somme des épaisseurs) est du même ordre de grandeur qu'en absence de tensioactif pour  $R = 0,2$  ( $L \sim 280 \text{ \AA}$ ). Pour  $R = 0,34$ , l'extension est très grande, autour de  $550 \text{ \AA}$ . L'intégration du profil de concentration donne la quantité de PNIPAM adsorbée. Les résultats montrent que la quantité de PNIPAM adsorbée est considérablement réduite en présence de tensioactifs. Elle passe de  $20,45 \text{ mg/m}^2$  sans SDS à  $2,54 \text{ mg/m}^2$  pour  $R = 0,2$  et à  $1,47 \text{ mg/m}^2$  pour  $R = 0,34$ . Ces données ont été reportées sur la Figure IV.22 en fonction de la concentration en SDS où elles sont comparées aux valeurs déjà présentées dans la Figure IV.7 pour des températures inférieures à la LCST du PNIPAM seul.

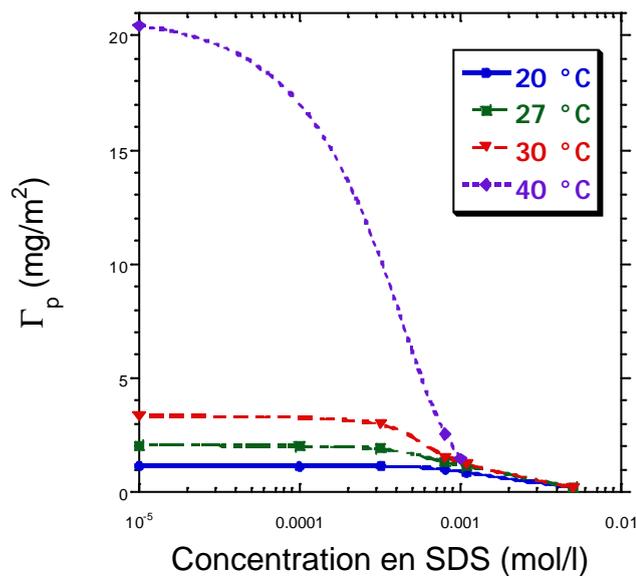


Figure IV.22: Effet du SDS sur la densité d'adsorption du PNIPAM ( $C_p = 1 \text{ mg/ml}$ ) à différentes températures.

Le Tableau IV.10 compare les rapports des densités d'adsorption en absence et en présence de SDS à 20 et à 40 °C.

Tableau IV.10 : rapport des quantités de PNIPAM adsorbées avec et sans SDS à 20 et 40 °C.

R	$\Gamma_p \text{ seul} / \Gamma_p$ en présence de SDS à 20 °C	$\Gamma_p \text{ seul} / \Gamma_p$ en présence de SDS à 40°C
0,2	1,15	8
0,34	1,36	13,9

De la même façon qu'en bon solvant ( $T = 20 \text{ °C}$ ), l'addition de SDS en mauvais solvant ( $T = 40 \text{ °C}$ ) entraîne la désorption du PNIPAM. Cependant, la Figure IV.22 et le Tableau IV.10 montrent clairement que pour les deux valeurs de R (où de Cs) considérées, l'effet du SDS sur l'adsorption du PNIPAM est bien plus dramatique en mauvais solvant qu'en bon solvant. A  $40 \text{ °C}$ , la désorption du polymère est très forte entre  $R = 0$  et  $R = 0,2$ , c'est à dire dans des conditions où il n'y a pas assez de SDS pour solubiliser tout le polymère sous forme de chapelets.

### **Structure de la couche**

Expérimentalement, la solution contenant le PNIPAM et le SDS est déposée dans la cellule de mesure à température ambiante. A cette température et pour  $R = 0,2$  et  $0,34$ , le polymère est adsorbé à l'interface air-solution sous la forme d'une couche diffuse qui contient peu de molécules de SDS. En volume nous avons des chaînes de polymère portant peu de micelles de SDS. Lorsque la température est ensuite élevée jusqu'à  $40 \text{ °C}$ , le polymère tend à précipiter mais la présence de SDS permet de le disperser sous forme de particules colloïdales stabilisées par des molécules de SDS adsorbées à leur surface.

A l'aide des profils de concentration et du protocole de fabrication de la couche nous allons essayer de déterminer quelle est la structure interfaciale la plus probable. L'interprétation des profils à deux couches en termes de structure n'est pas triviale. En effet, la réflectivité spéculaire permet d'obtenir une fraction volumique *moyenne* dans le plan (xy) pour chaque couche. Ainsi, une couche de faible fraction volumique moyenne  $\phi$  peut-elle être le reflet de plusieurs structures :

- une couche de polymère diffuse, homogène et continue de fraction volumique  $\phi$ ,
- une dispersion à deux dimensions d'agrégats polymères de fraction volumique supérieure à  $\phi$  séparés par du solvant pur ou par des chaînes de PNIPAM de fraction volumique inférieure à  $\phi$ .

Compte tenu des conditions de formation de la couche, pour expliquer la structure interfaciale observée nous allons supposer qu'elle a été fabriquée à partir de colloïdes de PNIPAM stabilisées par du SDS.

### **R = 0,2**

Pour  $R = 0,2$ , à  $40\text{ °C}$ , le polymère en volume est sous la forme de colloïdes denses de fraction volumique environ égale à  $0,4$ . Ces colloïdes sont stabilisés par des monomères de SDS adsorbés à leur surface et leur rayon de giration moyen est de  $102\text{ Å}$  (Lee 1997). Ces particules de polymère sont hydrophobes et interagissent avec le SDS. Elles peuvent donc s'adsorber à l'interface eau-air (directement à l'interface ou par interaction avec la monocouche diluée de tensioactifs).

Supposons donc que pour  $R = 0,2$  la première couche soit constituée de ces agrégats de PNIPAM de fraction volumique  $0,4$  éloignés les uns des autres. Pour respecter l'épaisseur mesurée de la couche, nous pouvons imaginer une déformation des agrégats à la surface de sphères en galettes de  $72\text{ Å}$  d'épaisseur. Si le volume est conservé, alors le rayon des galettes est de  $136\text{ Å}$ . De plus, pour avoir une fraction volumique moyenne de  $0,12$ , la distance moyenne entre ces galettes doit être de  $440\text{ Å}$  en considérant un arrangement carré dans le plan<sup>1</sup>.

L'épaisseur de la deuxième couche est à peu près égale au diamètre des colloïdes. Nous pouvons supposer que cette couche est constituée d'un arrangement carré des agrégats colloïdaux sphériques qui se trouvaient dans le volume et sont venus s'adsorber. Pour respecter une fraction volumique de  $0,069$  la distance entre ces particules doit être de  $350\text{ Å}$ .

Une structure possible et cohérente avec le profil de concentration de la Figure IV.21 pour  $R = 0,2$  est schématisé sur la Figure IV.23. Il s'agit d'une structure schématique idéale qui ne tient, entre autre, pas compte de la polydispersité en taille des colloïdes présents dans le volume.

---

<sup>1</sup> Remarque: Si la distance entre les galettes est une vraie distance caractéristique répétée, alors une façon de vérifier son existence dans le plan (xy) serait de mesurer la réflectivité hors-spéculaire. Cette mesure nécessiterait de plus l'utilisation des rayons X car le signal hors-spéculaire en neutrons est très faible pour notre système.

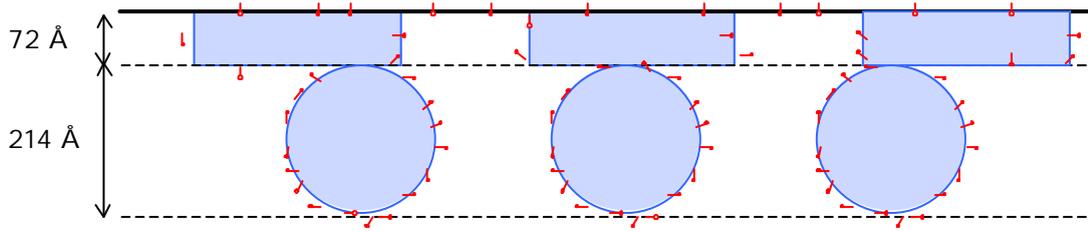


Figure IV.23 : Une structure schématique idéale possible de la surface de la solution P+S-0,2 à 40 °C.

Une représentation plus réaliste est celle de la Figure IV.24 qui présente une rangée unique de colloïdes de tailles variées adsorbés sur la surface.

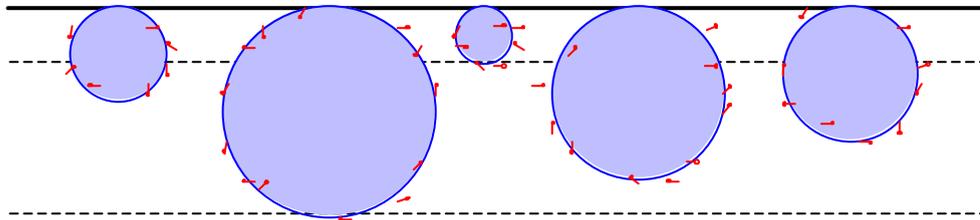


Figure IV.24 : Une autre structure schématique plus réaliste de la surface de la solution P+S-0,2 à 40 °C.

### **R = 0,34**

Pour  $R = 0,34$ , La couche de surface doit également refléter la situation en volume et être constituée de colloïdes adsorbés. La différence avec  $R = 0,2$  est que les colloïdes sont maintenant plus petits et moins nombreux car ils coexistent avec des chapelets. L'adsorption est donc moins importante et très diffuse.

*A 40 °C, température à laquelle le PNIPAM seul précipite, et pour  $R = 0,2$  et  $0,34$ , la structure observée en volume [Ricka 1991, Lee 1997] de colloïdes riches en PNIPAM stabilisés par des monomères de SDS se retrouve à l'interface eau-air. En conséquence, la couche à la surface n'est plus continue latéralement mais probablement constituée d'un arrangement à deux dimensions de colloïdes polydisperses.*

## Extension aux températures autour de 40 °C

La courbe de réflectivité de l'échantillon P+S-0,2 à 43,6 °C est sensiblement identique à celle obtenue à 40 °C. Il en est de même pour l'échantillon P+S-0,34 à 37 et 40 °C. Au-delà de la LCST, les structures et quantités de polymère adsorbées dépendent donc peu de la température dans la gamme considérée. Cette invariance se traduit sur la Figure IV.25 par un plateau d'adsorption à partir de la LCST pour  $R = 0,2$  et  $R = 0,34$ . Contrairement au cas du polymère seul pour lequel la structure évolue au-delà de la LCST, la présence de SDS fige les structures interfaciales qui deviennent insensibles à la température. La formation de colloïdes chargés empêche une précipitation massive en surface.

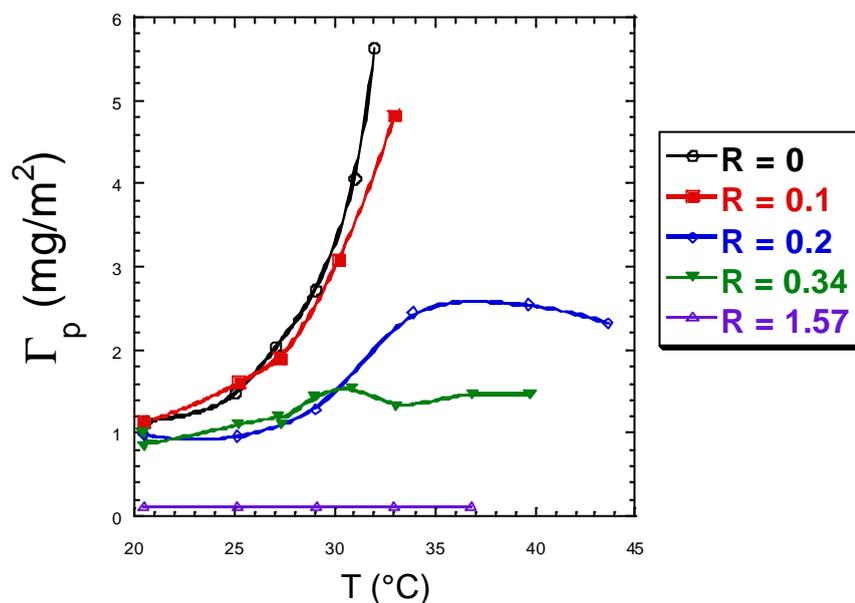


Figure IV.25 : Effet de la température sur l'adsorption du PNIPAM en présence de SDS :  $R = 0$  (cercles noirs) ;  $R = 0,1$  (Carrés pleins rouges) ;  $R = 0,2$  (diamants bleus) ;  $R = 0,34$  (Triangles pleins verts) ;  $R = 1,57$  (triangles violets).

### IV.3.2 Solution claire de chapelets : $R = 1,57$

Intéressons nous maintenant, toujours à 40 °C, à l'adsorption du PNIPAM à la surface de la solution P+S-1,57 dont la composition est donnée dans le Tableau IV.11. Cette solution claire est constituée de chapelets chargés solubilisés.

Tableau IV.11 : composition de la solution claire P+S-1,57

P+S-1,57	$C_p$ (mg/ml)	R	$C_s$ (mol/l)
	1	1,57	$5 \cdot 10^{-3}$

**Courbe de réflectivité du PNIPAM**

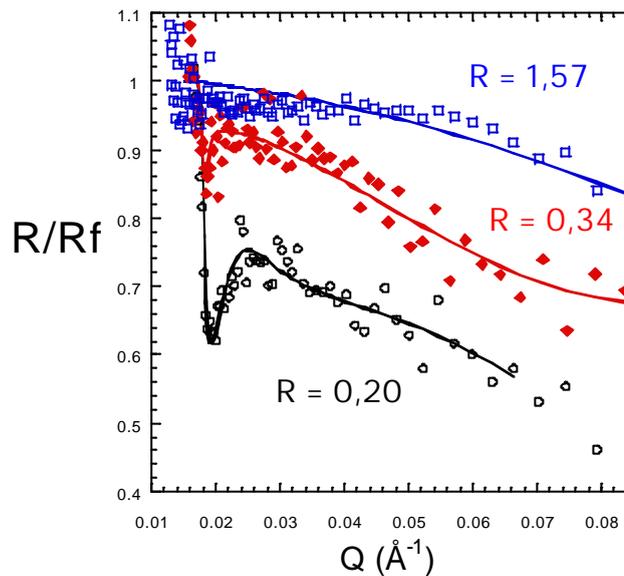


Figure IV.26 : Effet du SDS sur la réflectivité du PNIPAM en mauvais solvant.  $C_p = 1$  mg/ml.  $R = 0,20$   $T = 40$  °C ;  $R = 0,34$   $T = 37$ °C ;  $R = 1,57$   $T = 37$  °C

La réflectivité normalisée de l'échantillon P+S-1,57 à 37 °C est tracée sur la Figure IV.26 et comparée aux courbes obtenues pour P+S-0,20 à 40 °C et P+S-0,34 à 37 °C.

La déviation par rapport à 1 pour  $R = 1,57$  à 37 °C est peu importante ce qui rend compte d'une adsorption faible mais mesurable. Il est possible d'ajuster cette courbe par un modèle à une seule couche dont les paramètres sont donnés dans le Tableau IV.12.

Tableau IV.12 : Ajustement de la réflectivité de l'échantillon P+S-1,57 par une couche.

P+S-1,57	Nb ( $10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ )	$\phi$	épaisseur (Å)	rugosité	$\Gamma_p$ (mg/m <sup>2</sup> )
Couche 1	5.96	0,082	14	9,6	0,12

Il s'agit d'une couche de polymère très diffuse de faible épaisseur c'est-à-dire aplatie sur la surface. L'intégration de cette couche donne une quantité de PNIPAM adsorbée égale à  $0,12 \text{ mg/m}^2$ .

La diffusion des neutrons aux petits angles montre que, quelle que soit la température entre 20 et 40 °C, la structure en volume pour un rapport R égal à 1,57 est celle de chapelets chargés solubilisés [Lee 1997]. Seule la distance entre deux micelles consécutives sur une chaîne diminue quand la température augmente. Ces chapelets chargés sont des objets très hydrophiles qui ont peu d'affinité pour la surface. De plus, la présence de monomères de SDS chargés à l'interface eau-air de même signe que les chapelets induit une répulsion électrostatique. Ceci explique donc la faible adsorption du PNIPAM à l'interface en présence d'une grande quantité de tensioactifs. Nous pouvons supposer que la monocouche diffuse et mince de PNIPAM adsorbée est constituée de chaînes qui interagissent avec la monocouche de tensioactifs. Cette interaction se retrouve sur la courbe de tension de surface du système mixte qui est abaissée par rapport à celle du SDS seul à forte concentration en SDS et sur l'augmentation de l'adsorption du SDS par rapport au cas sans polymère.

### *Effet de la température*

Les courbes de réflectivité du PNIPAM à la surface libre de la solution P+S-1,57 à 20, 25, 29, 33 et 37 °C se superposent. Pour plus de clarté, seules les courbes à 20, 29 et 37 °C sont présentées sur la Figure IV.27. A cette concentration forte en SDS, la structure couche de polymère semble donc insensible à la qualité du solvant de la même façon que la structure de chapelets existant en volume.

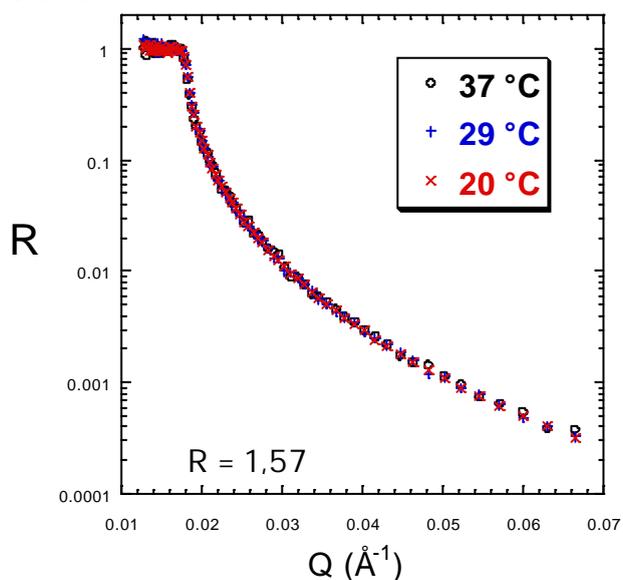


Figure IV.27: Effet de la température sur la réflectivité à la surface de l'échantillon P+S-1,57.

A cette concentration en SDS, le point de trouble du système mixte est repoussé vers 60 °C. Tant que cette température n'est pas dépassée, l'adsorption est faible et indépendante de la température.

#### **IV.4 Résumé de l'évolution de la structure de la couche mixte**

En guise de résumé, la page suivante présente l'évolution de la structure d'une couche de PNIPAM à l'interface eau-air en fonction de la température et de la concentration en SDS. Les schémas proposés sont issus des profils de concentration du PNIPAM et du SDS obtenus sous différentes conditions. Ce diagramme montre la grande diversité des structures permise par les propriétés d'adsorption exceptionnelle du PNIPAM, son caractère thermosensible à l'interface et son interaction forte avec le SDS. Il apparaît que pour les températures inférieures à la LCST du PNIPAM, la structure en volume de macromolécules décorées de micelles de tensioactifs n'est que partiellement conservée à l'interface lorsque la concentration en SDS est intermédiaire entre la CAC et  $\bar{x}_2$ . Toutefois, comme nous l'avons montré, c'est bien l'interaction en volume qui régit la désorption du PNIPAM par le SDS. En mauvais solvant, la structure en solution de colloïdes riches en PNIPAM stabilisés par des molécules de SDS se retrouve à la surface.

# Température

20 °C

27 °C

31 °C

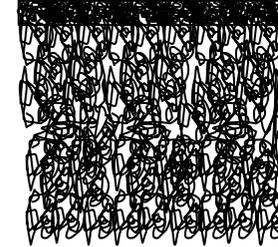
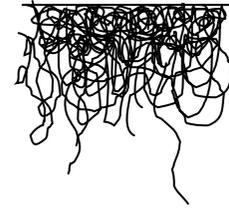
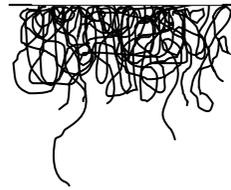
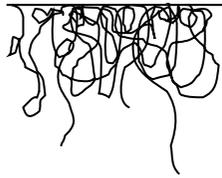
40 °C

bon solvant

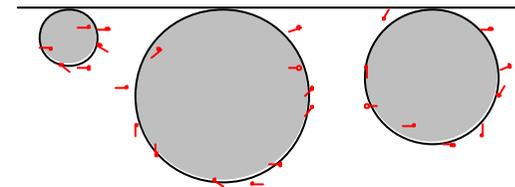
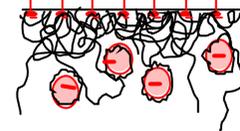
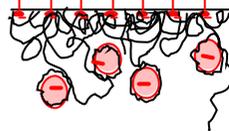
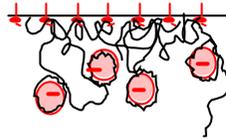
solvant  $\theta$

mauvais solvant

0



CAC



$C_{SDS}$

$X_2$



## V. Films minces de mousses

Dans les deux chapitres précédents, nous avons caractérisé la couche de PNIPAM à l'interface libre de la solution en fonction de la température et de la présence de tensioactifs. Les résultats montrent que, selon les conditions, des structures extrêmement diverses et parfois originales peuvent être obtenues. L'idée du présent chapitre est de voir si ces différentes structures que nous pouvons contrôler peuvent s'appliquer à la maîtrise de la stabilisation ou de la déstabilisation de mousses. En effet, les propriétés des mousses sont en grande partie gouvernées par les propriétés des films minces qui les constituent et qui sont eux-mêmes formés de deux interfaces en regard. Nous allons donc dans ce qui suit étudier des films minces de mousse formés à partir de solution de PNIPAM en absence et en présence de SDS. Nous essaierons en particulier d'établir des corrélations entre les structures observées à l'interface libre et la stabilité des films minces.

### *Généralités sur les mousses*

Les mousses sont utilisées dans un grand nombre d'applications industrielles comme la flottation de minerai, la lutte contre l'incendie, le recyclage du papier, la récupération assistée du pétrole et également dans les domaines de l'hygiène et de l'alimentaire. Dans cette dernière catégorie, comme l'écrivent Evans et Wennerström, la mousse qui inspire le plus les scientifiques est celle de la bière. Dans d'autres procédés, une mousse peut se créer alors qu'elle n'est pas désirée et entraîner de nombreux problèmes. L'étude de la stabilité des mousses, de leur mécanisme de formation et de destruction, est donc d'une grande importance [Prud'homme 1996, Evans 1999, Salager 1999].

Une mousse est formée d'une dispersion de bulles de gaz dans un milieu liquide continu, le plus souvent aqueux. Ces bulles sont séparées par des films liquides connectés d'épaisseur variable. Même si les mousses ne sont pas thermodynamiquement stables, les molécules tensioactives introduites dans le système vont se placer aux interfaces et permettre une stabilisation à plus ou moins long terme (métastabilité). L'inévitable destruction de la mousse interviendra après diffusion gazeuse interbulle (phénomène de mûrissement d'Ostwald) et/ou rupture des films. L'étude des films minces est pertinente en ce qui concerne

ce deuxième aspect de rupture des films et fournit donc de précieuses informations sur la stabilité des mousses.

### ***Destruction des mousses***

Précisons le mécanisme qui régit la rupture des films. Il se divise en trois étapes (Figure V.1) :

- rapprochement des surfaces,
- nucléation d'un trou dans le film,
- croissance du trou.

**Première étape.** Le rapprochement des surfaces ou drainage du film a au départ comme force motrice la succion capillaire dans le bord de Plateau (réservoir de solution autour du film) qui s'écrit  $\Delta P = P_c = \frac{2\gamma}{r}$  où  $r$  est le rayon de courbure dans le bord de Plateau et  $\gamma$  la tension superficielle. Lorsque le film est suffisamment mince, entrent en jeu les forces répulsives fournies par les interactions entre les espèces adsorbées aux interfaces ou situées dans le film qui vont ralentir le drainage. Le film atteint un équilibre métastable quand les forces dans le film (ou pression de disjonction) s'opposent exactement à la pression capillaire. Si les forces répulsives sont trop faibles pour contrebalancer la pression capillaire, le film continue à s'amincir et les forces attractives de van der Waals vont alors causer une transition vers un film noir de Newton [Mysels 1961, Bêlorgey 1991] ou bien un effondrement du film.

**Deuxième étape.** Les fluctuations spatiales et de densité tendent à dénuder localement les surfaces qui vont s'attirer et former un trou dans le film. Il y a formation d'un pore qui met en contact les bulles dans le cas des mousses ou les gouttelettes dans le cas des émulsions qui étaient initialement dispersées. Le coût énergétique de cette deuxième étape peut être estimé par l'augmentation d'enthalpie libre de surface :

$$\Delta G = (\gamma_0 - \gamma)A \qquad \text{Eq. V-1}$$

où  $\gamma_0$  est la tension de surface de l'eau pure et  $\gamma$  la tension de surface de la solution de tensioactifs ou de polymère.

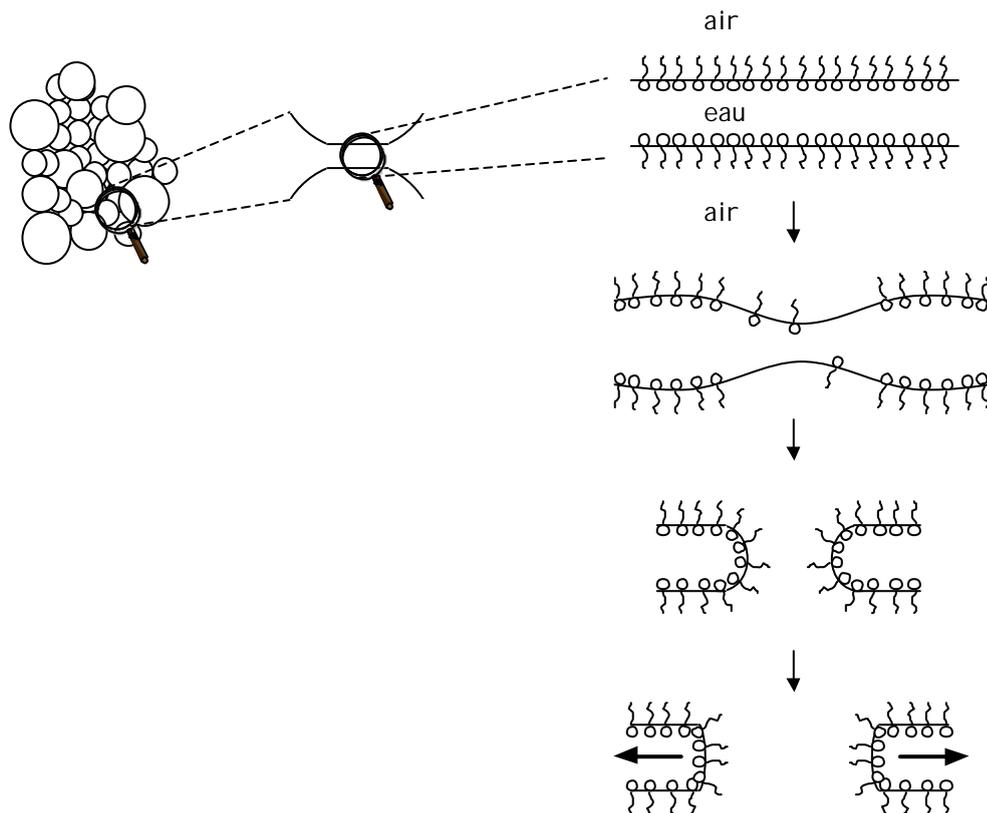


Figure V.1 : Rupture des films de mousses ou d'émulsions. Quand les interfaces du film sont suffisamment proches, les fluctuations de concentration entraînent la nucléation d'un pore suivie de sa croissance.

**Troisième étape.** La dernière étape du mécanisme de rupture est la croissance du pore qui met en connexion la phase dispersée. Le coût énergétique du processus de croissance tient compte du gain lié à la diminution de l'aire de la partie plate du film et de la perte due à l'aire et à la courbure de la partie latérale [Derjaguin 1961, Kashchiev 1980, Kalbanov 1996].

*Ces trois étapes sont autant de barrières énergétiques à franchir pour déstabiliser le film de mousse ou d'émulsion.*

### **Introduction de polymères dans les mousses**

Les mousses les plus étudiées et les plus utilisées sont formulées à partir de petites molécules tensioactives [Prud'homme 1996]. Cependant, il a été remarqué depuis longtemps que l'addition de chaînes de polymère dans les systèmes permettait d'améliorer la stabilité des mousses. L'introduction de macromolécules a en effet des conséquences multiples :

*Effet viscosifiant.* L'addition de polymères solubles augmente la viscosité du milieu ce qui va ralentir tous les phénomènes hydrodynamiques de drainage des films épais ou minces. Cette méthode est très utilisée dans les mousses alimentaires avec des polymères comme la carboxy-méthyl cellulose ou des protéines comme l'albumine [Salager 1999].

*Effet répulsif.* En s'adsorbant sur les interfaces du film, les chaînes de polymère possédant des propriétés tensioactives comme les copolymères blocs POE-POP vont développer des forces répulsives d'origine entropique à des portées suffisamment grandes pour stabiliser les films de mousse [Klein 1982, Mondain-Monval 1999].

*Effet mécanique.* L'adsorption de grandes quantités de polymère à la surface des films minces peut engendrer une forte augmentation de la viscosité superficielle et recouvrir les surfaces d'une couche rigide. On peut ainsi obtenir un blocage mécanique de la diffusion gazeuse [Lionti-Addad 1992].

L'introduction de polymères peut également présenter divers inconvénients : en particulier, plus le liquide sera visqueux et plus il sera difficile de former la mousse par agitation mécanique car le transport du tensioactif sera inhibé.

On trouve dans la littérature quelques études de films minces ou de mousses comprenant un polymère et des tensioactifs qui interagissent. Lionti-Addad et di Meglio [Lionti-Addad 1992] ont effet montré que l'addition de POE à des films minces de SDS modifiait les propriétés hydrodynamiques du système. Ils montrent en particulier que ces modifications ne sont pas uniquement dues à l'augmentation de la viscosité en solution ou à un comportement non-Newtonien en volume mais aux interactions entre les deux espèces. Goddard et Hannan [Goddard 1976] ont montré que l'interaction entre le polymère JR-400 (dérivé cationique d'un éther de cellulose) et le SDS à l'interface eau-air stabilisait la mousse formée à partir de ces deux constituants. Or, ce dernier couple présente d'intéressantes similarités de comportement interfacial avec le couple PNIPAM-SDS. Folmer et Kronberg ont également observé des changements de la stabilité de mousses et de films de SDS lorsqu'ils ajoutent la PVP au système [Folmer 2000].

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, le PNIPAM est un polymère particulièrement tensioactif dont nous savons moduler les propriétés d'adsorption en jouant sur la température et la concentration en SDS. Ce polymère est donc potentiellement un bon candidat pour former des films minces métastables dont nous pouvons espérer faire varier les propriétés avec la température et/ou l'addition de tensioactif. En particulier, l'interaction entre

le PNIPAM et le SDS peut conférer des propriétés stabilisantes aux films minces et aux mousses en modifiant par exemple la viscoélasticité de surface et les propriétés en volume.

## V.1 Matériel et méthodes

Il existe principalement trois techniques de mesures de forces dans des films fins. Dans chaque cas, on cherche à connaître la variation de la force avec la distance entre les surfaces.

L'*appareil de forces de surface* (SFA) mis au point par Israelachvili [Israelachvili 1992] permet d'obtenir la loi de force entre deux surfaces de mica lisses à l'échelle moléculaire. Les deux surfaces sont dans une configuration de cylindres croisés équivalente localement à une sphère près d'une surface plane. Les forces sont mesurées par des ressorts de différentes raideur et la distance entre les surfaces par interférométrie. Cette technique a permis d'identifier et de quantifier un grand nombre d'interactions entre surfaces dans différents milieux liquides. Les études avec le SFA se limitent cependant au régime des interactions fortes et sont restreintes au cas des surfaces solides.

La technique des *émulsions magnétiques* développée récemment par Mondain-Monval *et al.* permet de mesurer de forces entre interfaces liquides [Mondain-Monval 1996]. Une huile magnétique constituée d'octane dans lequel sont dispersées des particules de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est utilisée pour créer une émulsion monodisperse de gouttelettes dans l'eau. L'émulsion est stabilisée par des molécules de tensioactif ou des polymères hydrosolubles. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, les gouttelettes s'alignent et forment des chaînes de direction parallèle au champ. Les chaînes ainsi formées diffractent la lumière permettant de mesurer la distance entre gouttelettes. La force entre les gouttelettes est déduite de la valeur du champ.

Enfin, la méthode du plateau poreux ou *Thin Film Balance* donne la variation force-distance dans le cas de films minces liquides suspendus dans l'air [Mysels 1966, Bergeron 1992, Claesson 1996]. Un film liquide mince est formé au milieu d'un trou percé dans un fritté rempli de la solution à étudier. Ce film est enfermé dans une cellule de pression qui permet d'imposer sur ses parois une pression donnée. Un équilibre est atteint lorsque les forces dans le film compensent la pression imposée. L'épaisseur du film est alors mesurée par

une méthode interférométrique et la pression, c'est-à-dire la force, par un capteur de pression. Une caméra montée sur un microscope permet une observation visuelle du film.

C'est cette dernière technique que nous avons utilisée. Nous en donnons une description plus détaillée au V.1.2.

### V.1.1 Définitions de la pression de disjonction

Le concept de *pression de disjonction* est traditionnellement employé dans le cadre des systèmes fluides comme les mousses ou les émulsions. Il est analogue aux *forces de surfaces* qui caractérisent les interactions dans les films minces liquides entre deux phases solides.

Introduite et mise en évidence expérimentalement par Derjaguin et Obuchov [Derjaguin 1936], la pression de disjonction,  $\Pi_d$ , est l'excès de pression normal aux interfaces du film. Elle permet de quantifier les interactions moléculaires qui se développent quand ces interfaces sont rapprochées. La pression de disjonction est donc la pression qui s'oppose aux forces externes. Puisque ces interactions qui contrôlent la stabilité du film dépendent de la distance entre les interfaces,  $h$ , la pression de disjonction est mesurée en fonction de cette grandeur. On obtient ainsi ce qu'on appelle un isotherme de pression de disjonction. Selon les systèmes, la pression de disjonction est positive lorsque les forces d'interaction sont répulsives ou négative dans le cas d'une attraction.

#### **Définition mécanique :**

La définition mécanique de la pression de disjonction a été donnée par Derjaguin et Churaev : à l'équilibre mécanique, la pression de disjonction est égale à la différence entre la composante  $P_{zz}$  du tenseur de pression dans le film et la pression  $P_L$  du réservoir à partir duquel le film a été formé [Derjaguin 1978], ce qui s'écrit :

$$\Pi_d(h) = P_{zz} - P_L \quad \text{Eq. V-2}$$

$P_{zz}$  est égal à la pression normale à l'interface,  $P_N$ , qui conserve la même valeur à l'intérieur et à l'extérieur du film.  $P_N$  est donc égale à la pression du gaz autour du film,  $P_G$ .

La pression de disjonction est donc finalement définie par la différence de pression entre le gaz et le réservoir (Figure V.2), soit :

$$\Pi_d(h) = P_G - P_L \quad \text{Eq. V-3}$$

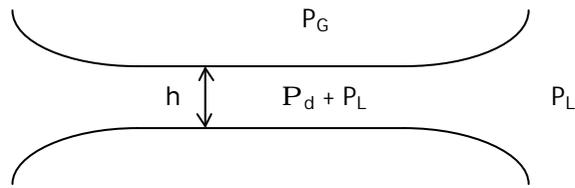


Figure V.2 : Pressions dans un film mince

### Définition thermodynamique

Il est également possible de définir la pression de disjonction d'un point de vue thermodynamique [Derjaguin 1987]. Le travail par unité de surface requis pour faire varier l'épaisseur  $h$  du film de  $dh$  à température, pression, aire et nombre de moles constants, est égal au produit de la pression de disjonction par l'incrément d'épaisseur  $dh$  soit :

$$dW = -\Pi(h)dh \quad \text{Eq. V-4}$$

Ce travail doit être égal à la variation d'enthalpie libre du système au cours de la transformation. On a donc :

$$\Pi_d = - \left( \frac{\partial(G/A)}{\partial h} \right)_{T,P,A,N_i} \quad \text{Eq. V-5}$$

La pression de disjonction est le reflet macroscopique de forces intermoléculaires d'origines diverses. Il est d'usage de supposer que les différentes contributions à la pression de disjonction sont additives ce qui permet d'écrire :

$$\Pi_d = \Pi_{vdW} + \Pi_{\text{élec}} + \Pi_{\text{ent}} + \Pi_{\text{supra}} + \dots \quad \text{Eq. V-6}$$

Dans l'équation IV-6,  $\Pi_{vdW}$  représente les forces attractives de van der Waals,  $\Pi_{\text{élec}}$  les forces répulsives d'origine électrostatique,  $\Pi_{\text{ent}}$  les forces de confinement entropique et  $\Pi_{\text{supra}}$  les interactions issues d'une structuration supramoléculaire.

Le lecteur intéressé trouvera une description détaillée de ces forces d'interaction par exemple dans les ouvrages de Derjaguin, d'Israelachvili et d'Ivanov [Derjaguin 1987, Israelachvili 1992, Ivanov 1988]. Nous nous contenterons plus loin dans le texte de brefs rappels se limitant aux forces éventuellement mises en jeu dans notre système lorsque nous évoquerons les mécanismes de stabilisation et de déstabilisation des films.

### V.1.2 Système expérimental (Thin Film Balance)

Les mesures sur les films minces ont été effectuées en utilisant une version modifiée [Bergeron 1992, Claesson 1996] de la méthode du plateau poreux développée initialement par Mysels et Jones [Mysels 1966]. Le principe consiste à maintenir un équilibre entre les forces capillaires et les forces dans le film mince. Cet appareil est ainsi appelée *Thin Film Balance* et noté TFB. Il permet de mesurer la pression de disjonction,  $\Pi_d$ , c'est-à-dire la somme des forces dans le film qui s'opposent aux forces externes appliquées, et l'épaisseur,  $h$ , du film. Grâce aux mesures de TFB, on accède à l'isotherme de pression de disjonction,  $\Pi_d = f(h)$ .

L'élément de base est un disque de verre fritté percé d'un trou de taille millimétrique sur lequel on a soudé un capillaire. Ce plateau poreux est plongé dans la solution à étudier qui va l'imbriser jusqu'à saturation et remplir le capillaire d'une colonne de liquide (la solution passe continûment du fritté au capillaire). Lorsque le plateau poreux est ressorti de la solution, un ménisque de liquide reste suspendu au milieu du trou (Figure V.3). Le fritté portant le ménisque est ensuite enfermé dans une cellule en plexiglas hermétique avec l'extrémité du capillaire exposée à une pression de référence,  $P_{\text{réf}}$ .

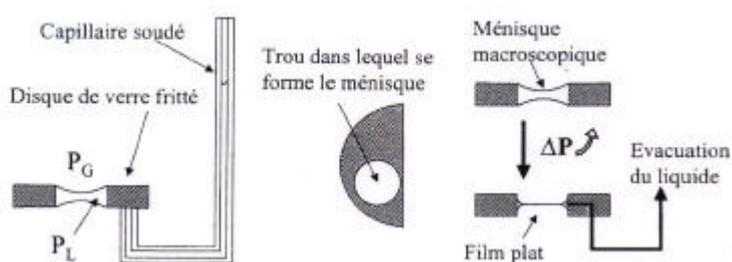


Figure V.3 : Schéma du fritté soudé au capillaire, du fritté vu de dessus et de l'obtention d'un film plat à partir d'un ménisque par augmentation de pression. D'après [Théodoly 1999].

Le contrôle de la température est assuré grâce à une double enveloppe. Un excès de solution est placé à l'intérieur de la cellule pour assurer un équilibre de pression de vapeur qui empêche l'évaporation du film. Cette cellule de pression est reliée à une seringue qui permet de faire varier la pression de gaz,  $P_G$ . En manipulant la seringue on peut ainsi augmenter  $P_G$  de façon à amincir le ménisque et à former un film plat quand les deux interfaces entrent en interaction (Figure V.4). L'excédent de liquide est évacué vers le fritté et le capillaire.

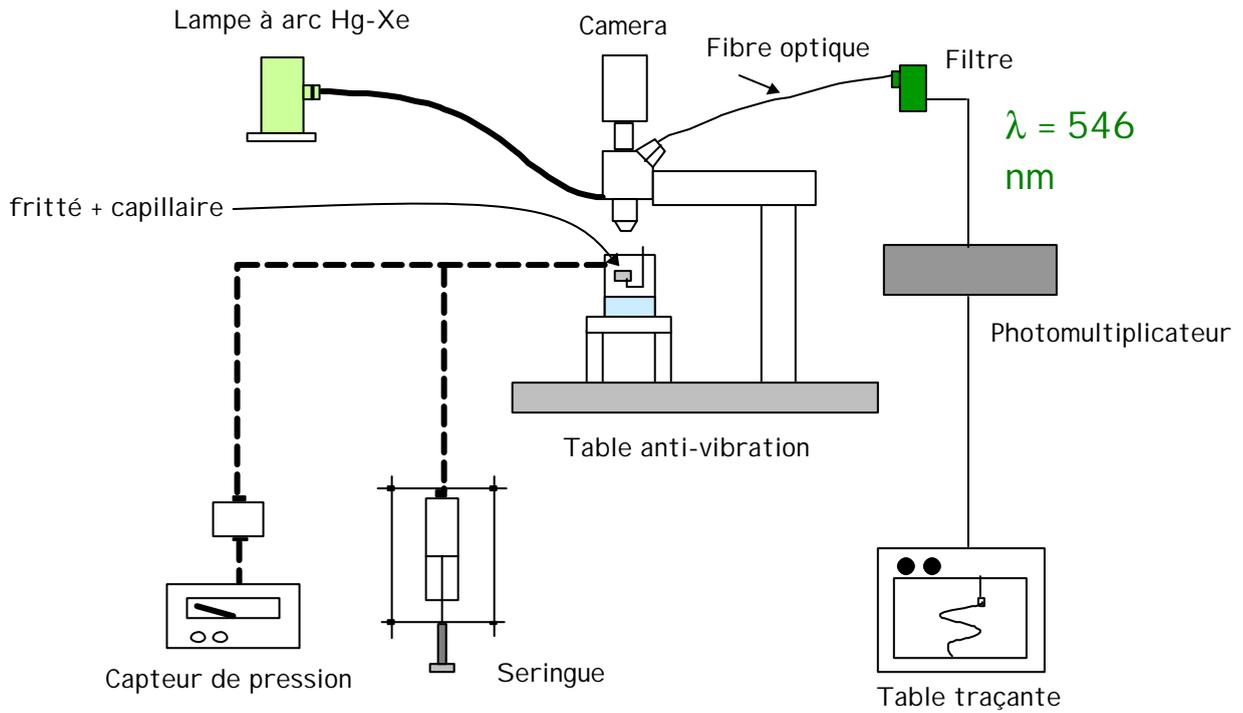


Figure V.4 : Schéma du montage de Thin Film Balance

### Mesure de la pression de disjonction

Un capteur de pression mesure la différence de pression,  $P_G - P_{\text{réf}}$ , entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule. A l'équilibre pour un film plat, la pression de disjonction,  $\Pi_d$ , est égale à la pression capillaire,  $P_c$ .  $P_c$  est définie par la différence entre la pression de gaz autour du film et la pression de liquide  $P_L$  dans le réservoir de solution autour du film appelé bord de Plateau. Nous avons donc :

$$\Pi_d = P_c = P_G - P_L \quad \text{Eq. V-7}$$

$P_L$  peut s'exprimer en fonction de  $P_{\text{réf}}$  en tenant compte du saut de pression entre l'air et la solution dans le tube capillaire et de la pression imposée par la colonne de liquide dans le capillaire. On a ainsi :

$$\Pi_d = P_G - P_{\text{réf}} + \frac{2\gamma}{r_{\text{cap}}} - \Delta\rho g h_{\text{cap}} \quad \text{Eq. V-8}$$

où  $\gamma$  est la tension de surface de la solution,  $r_{\text{cap}}$  le rayon du tube capillaire,  $\Delta\rho$  la différence de densité entre la solution et le gaz,  $g$  la constante gravitationnelle et  $h_{\text{cap}}$  la hauteur de la colonne de liquide dans le capillaire au-dessus du film [Bergeron et Radke

1992]. Toutes les valeurs dans le membre de droite de l'équation IV-8 peuvent être mesurées indépendamment et fournissent la valeur de  $\Pi_d$ .

### *Mesure de l'épaisseur du film*

Une méthode interférométrique due à Scheludko [Scheludko 1967] est utilisée pour mesurer l'épaisseur du film. Une source de lumière blanche éclaire le film par le haut. Après réflexion par le film en incidence normale, la lumière est transmise d'une part à une caméra vidéo reliée à un magnétoscope et d'autre part à une fibre optique située dans l'oculaire du microscope. La lumière collectée dans la fibre optique est filtrée pour ne retenir que la longueur d'onde  $\lambda = 546$  nm et son intensité est mesurée par un photomultiplicateur et enregistrée sur un traceur. En supposant le film homogène avec un indice de réfraction  $n$  constant égal à l'indice de l'eau ( $n = 1,33$ ), on peut calculer l'épaisseur d'eau équivalente  $h_e$  du film par l'équation :

$$h_e = \left( \frac{\lambda}{2\pi n} \right) \arcsin \sqrt{\frac{\Delta}{1 + (4R(1-\Delta)/(1-R))^2}} \quad \text{Eq. V-9}$$

$$\text{avec } R = \left( \frac{n-1}{n+1} \right)^2 \text{ et } \Delta = \frac{I^r - I_{\min}}{I_{\max} - I_{\min}}$$

Dans l'expression de  $\Delta$ ,  $I^r$  est l'intensité réfléchie par le film et  $I_{\min}$  et  $I_{\max}$  respectivement les intensités réfléchies minimales (en absence de film) et maximales.

Précisons que lorsqu'un film épais hétérogène est éclairé en lumière blanche, un jeu d'interférences entre les rayons de différentes longueurs d'onde réfléchis par les faces du film provoque l'apparition de couleurs. A chaque couleur correspond une épaisseur de film donnée. Toutefois, lorsque l'épaisseur des films devient inférieure à environ 1000 Å pour un film aqueux, il n'y a plus de séparation des couleurs et les épaisseurs différentes se distinguent par des niveaux de gris allant du blanc pour  $h = 1026$  Å au noir pour  $h = 0$ .

*A l'aide de ce montage expérimental de Thin Film Balance, nous pouvons donc former un film mince à une pression donnée, mesurer son épaisseur et le visualiser. Ce dernier point permet en particulier de tirer des renseignements sur l'homogénéité du film, de vérifier par exemple sa planéité et donne des informations sur sa dynamique.*

## V.2 Films minces formés à partir de solutions de PNIPAM seul

Notre premier objectif était de répondre aux questions suivantes : est-il possible d'obtenir un film mince métastable à partir d'une solution de PNIPAM et si oui dans quelles conditions ? Existe-t-il une corrélation entre les propriétés structurales des couches de PNIPAM adsorbées et la stabilité des films minces ?

Nous avons donc testé à l'aide du montage de Thin Film Balance l'influence de la masse molaire, de la concentration en polymère et de la température sur la stabilité de films minces de PNIPAM. Ces mesures ont été effectuées à une pression imposée faible et constante égale à 50 Pa. Nous avons testé trois masses molaires, 90 000, 190 000 et 1 000 000, fait varier la concentration en PNIPAM,  $C_p$ , entre  $1.10^{-4}$  et 0,01 g/ml et la température entre 20 °C et 30 °C. Il n'a pas été possible de former un film mince à une température supérieure ou égale à la LCST. Les agrégats de polymère entraînent probablement une rupture immédiate du film.

Il apparaît que, selon les conditions de masse molaire, de concentration et de température, il est possible d'obtenir un film mince, homogène et métastable dont l'épaisseur à l'équilibre est mesurable, ou bien un film hétérogène, instable qui se rompt au cours du drainage. Nous nous intéresserons dans un premier temps aux films métastables avant de discuter des films instables.

### V.2.1 Films minces métastables

#### V.2.1.4 Conditions de stabilité et aspect des films fins

En respectant les conditions suivantes concernant les solutions utilisées pour former les films minces, il est possible d'obtenir avec une pression imposée de 50 Pa un film homogène et métastable à l'échelle de l'heure :

① :  $M_w = 90\ 000$  ou  $190\ 000$  et  $24\ ^\circ\text{C} < T < 28\ ^\circ\text{C}$  quelle que soit  $C_p$

ou

② :  $M_w = 1.10^6$ ,  $T < 23\ ^\circ\text{C}$  et  $C_p \leq 1.10^{-3}$  g/ml

Un film obtenu dans les conditions ① est présenté sur la Figure V.5. Ce film est remarquable pour plusieurs raisons :

- son aspect est homogène et sa couleur est uniforme. Cela signifie que ce film est d'épaisseur constante, c'est à dire parfaitement plat. Cette uniformité est la signature d'une pression constante à travers tout le film et laisse supposer qu'un état d'équilibre local est atteint.

- son épaisseur est exceptionnellement grande puisqu'elle se situe autour de  $1100 \text{ \AA}$ . Pour donner un point de comparaison, un film noir commun formé dans les mêmes conditions à partir d'une solution de SDS a une épaisseur autour de  $150 \text{ \AA}$ . Rappelons également que dans ces conditions, le rayon de giration d'une chaîne de ce polymère est d'environ  $80 \text{ \AA}$ .

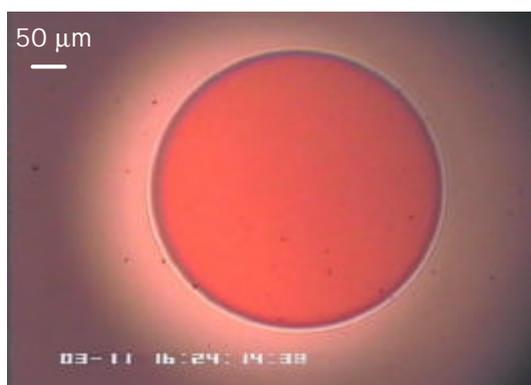


Figure V.5 : Photo d'un film mince formé à partir d'une solution de PNIPAM de masse  $M_w = 90\,000$ , de concentration  $C_p = 1 \text{ mg/ml}$  à  $T = 24,5 \text{ }^\circ\text{C}$ . L'épaisseur de ce film est  $h \sim 1100 \text{ \AA}$ .

Avant d'aborder la question de l'origine de cette uniformité et de cette grande épaisseur, nous allons maintenant décrire l'influence de la masse molaire, de la température et de la concentration sur l'épaisseur des films.

#### V.2.1.5 Effets de la masse, de la température et de la concentration en polymère sur l'épaisseur des films.

##### ***Remarques préliminaires sur l'équilibre***

Dans les conditions définies précédemment, la stabilité du film est assez grande pour permettre une mesure de son épaisseur. La question se pose de savoir si cette épaisseur

correspond à une épaisseur d'équilibre. Dans certains cas, il a été possible de mesurer une même valeur de l'épaisseur du film obtenue soit après le drainage, soit après un épaissement du film. L'équilibre est alors atteint avec certitude.

Une autre façon de faire est de vérifier la reproductibilité de la mesure sur un même film. Pour cela, on mesure l'épaisseur après un premier drainage puis, sans rompre le film, on diminue la pression jusqu'à zéro pour revenir à l'état de ménisque avant d'imposer à nouveau une pression de 50 Pa. On mesure alors l'épaisseur suite à un second drainage du film. Si les valeurs des épaisseur mesurées après chacun des deux drainages sont identiques, alors l'épaisseur ne dépend pas de l'histoire du film et le film a atteint un état métastable.

Il est envisageable de prendre comme critère d'équilibre la mesure d'une épaisseur constante pendant un certain temps. Toutefois, ce temps peut être très long, en particulier quand il s'agit de la première formation du film après avoir rempli le fritté. Dans le cas d'une interface simple, les mesures de tension de surface montrent que l'équilibre (mésoéquilibre) est atteint en moins de 30 minutes. Dans le cas des films, ce temps est vraisemblablement beaucoup plus important.

Seuls les deux premiers critères ont été retenus pour nos expériences.

### ***Effet de la température et de la masse molaire sur l'épaisseur des films***

A l'aide de la Thin Film Balance, nous avons mesuré l'épaisseur de films formés à partir de solutions de PNIPAM à différentes températures et pour différentes masses molaires. La concentration en PNIPAM a été fixée à 1 mg/ml et la pression capillaire à 50 Pa. Décrivons les résultats présentés sur la Figure V.6.

Les épaisseurs de film mesurées se situent autour de 1300 Å. Même si la pression imposée est faible, il s'agit d'épaisseurs étonnamment grandes. Rappelons que dans ces conditions, le rayon de giration des chaînes est de l'ordre de 100 à 200 Å.

Les mesures pour les masses 90 K et 190 K montrent une augmentation nette de l'épaisseur du film avec la température et de façon moins marquée avec la masse molaire. Les conditions de stabilité ① et ② ne permettent pas de comparer les épaisseurs pour les trois masses molaires à une même température. Toutefois, l'épaisseur obtenue pour  $M_w = 1000$  K à 22,5 °C est très importante ( $h = 1949$  Å) et bien supérieure aux épaisseurs pour  $M_w = 90$  K

et 190 K à 24 °C. Cette remarque va donc également dans le sens d'une augmentation de l'épaisseur avec la masse molaire.

Notons que la variation de l'épaisseur d'un film de PNIPAM avec la température,  $h = f(T)$ , suit la même tendance que la variation de la quantité de PNIPAM adsorbée à l'interface libre avec la température,  $\Gamma_p = f(T)$ .

### *Histoire thermique du film*

Un film obtenu à partir d'une solution de PNIPAM de masse 90 K à 27 °C a été refroidi à 22,5 °C. L'épaisseur mesurée à 22,5 °C après refroidissement est comparable à l'épaisseur obtenue à 27 °C (point marqué d'un astérisque sur la Figure V.6). Ce phénomène d'hystérésis, qui n'est pas observé dans le cas de l'interface libre, est une manifestation de la cinétique lente de relaxation des chaînes dans l'espace confiné du film.

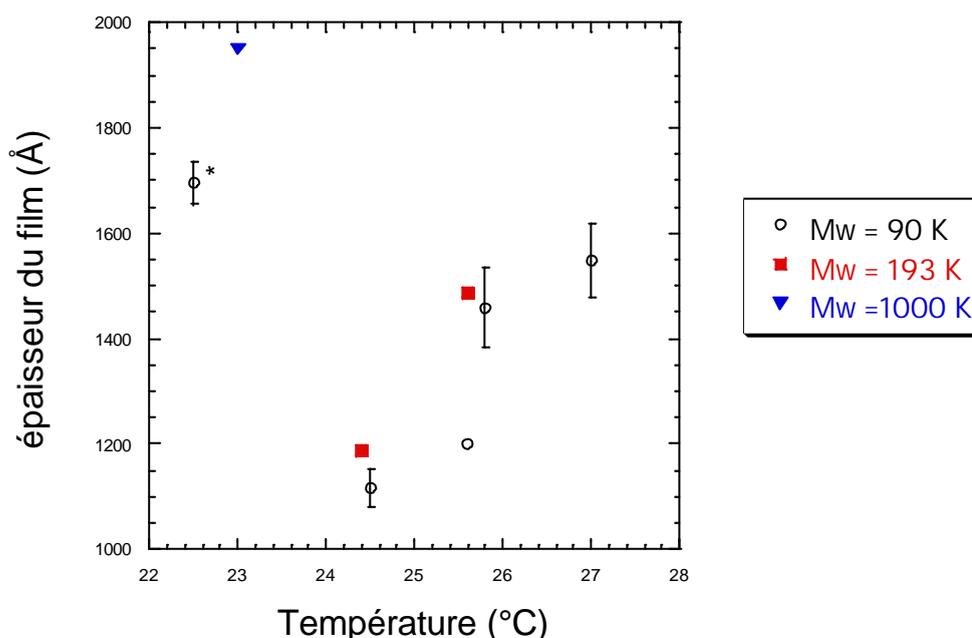


Figure V.6 : Epaisseur des films obtenus à partir de solutions de PNIPAM.\* : film refroidi de 27 à 22,5 °C.

### *Effet de la concentration en polymère*

Comme le montre la Figure V.7, l'épaisseur des films à pression constante est peu sensible à la concentration en polymère dans la gamme étudiée, c'est à dire sur deux ordres de grandeur en concentration.

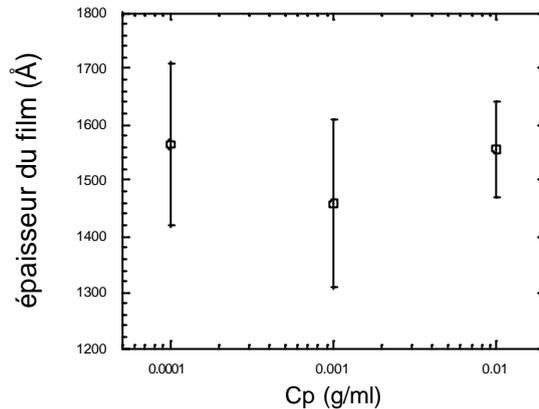


Figure V.7 : Effet de la concentration en PNIPAM sur l'épaisseur des films.  $M_w = 90 \text{ K}$ ,  $T = 25,6 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Nous avons déjà vu que, dans le cas de l'interface libre, la quantité de polymère adsorbée était également insensible à la concentration en polymère. Ceci tend à montrer que l'épaisseur des films est régie par les couches de polymère adsorbées sur leurs surfaces.

*Nous obtenons donc à partir de solutions de PNIPAM, sous certaines conditions, des films remarquablement uniformes, plats et épais dont l'épaisseur augmente avec la longueur des chaînes et la température. L'épaisseur des films augmente donc avec la quantité de polymère adsorbée. La question est maintenant de savoir quelles sont les forces qui induisent cette stabilité et ces grandes épaisseurs.*

### V.2.2 Forces dans les films métastables

Nous avons vu que l'épaisseur des films de PNIPAM obtenus pour une pression imposée de 50 Pa est étonnamment élevée. Pour donner une idée des différentes échelles nous avons schématisé sur la Figure V.8 une coupe du film de la Figure V.5. Ce schéma n'est toutefois pas une représentation de la structure réelle du film. En effet, les couches de polymère représentées ont les caractéristiques des couches obtenues à l'interface libre et la pelote ses dimensions en volume. Les contraintes de confinement peuvent entraîner une situation dans le film différente.

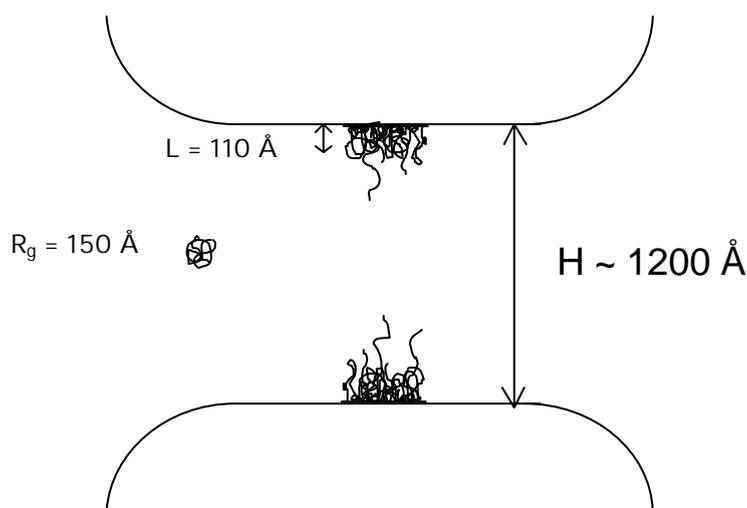


Figure V.8 : Coupe schématique d'un film formé à partir d'une solution de PNIPAM.

Cette grande épaisseur des films formés à partir de solutions de polymère neutre doit être le reflet des interactions se produisant dans le film lorsque les surfaces du film sont rapprochées. Nous allons envisager différents mécanismes, c'est-à-dire différents types d'interactions répulsives, permettant de stabiliser des films de PNIPAM et d'obtenir de grandes épaisseurs et discuter de leur validité en fonction des résultats expérimentaux.

### ***Répulsion électrostatique***

Même si le PNIPAM est un polymère neutre, une stabilisation électrostatique du film est envisageable. En effet, il a été montré que des forces de répulsion électrostatique dites de double couche sont à l'origine de la stabilité de films obtenus à faible concentration en tensioactif *non-ionique* de type alkyl glucoside [Bergeron 1997, Waltermo 1997]. L'origine moléculaire des charges interfaciales est communément attribuée à un excès d'ions OH<sup>-</sup> à l'interface eau-air (la charge de surface est réduite à bas pH). Cependant, l'addition d'électrolyte peut augmenter la charge de surface et l'augmentation du pH n'est pas toujours suivie d'une élévation de la charge interfaciale. Evans et Wennerström évoquent l'adsorption d'impuretés ioniques fortement apolaires comme des acides gras à longue chaîne en quantités submicromolaires [Evans 1999]. L'explication de ces effets est donc encore débattue.

Pour tester cette hypothèse de forces électrostatiques, nous avons ajouté 9,7 mM NaCl dans la solution de polymère. La force ionique correspondant à cette concentration en sel donne une longueur de Debye,  $\kappa^{-1}$ , égale à 30 Å. Or, l'addition de sel n'induit qu'un faible changement de l'épaisseur du film alors qu'une diminution dramatique due à l'abaissement

important de la longueur de Debye est attendue dans le cas d'une stabilisation électrostatique. Nous en concluons que les films de PNIPAM ne sont pas stabilisés de façon électrostatique.

### ***Forces structurales et supramoléculaires***

Dans le cas de solutions de tensioactifs de concentration bien supérieures à la CMC, c'est à dire quand existe un grand nombre de micelles, se développent dans le film des forces oscillantes à longue portée ( $> 50$  nm) [Bergeron 1992]. Ces forces sont attribuées à une organisation des micelles en strates parallèles aux surfaces du film. Des minima d'énergie sont ainsi obtenus quand le film est aminci d'un nombre entier de strates et des maxima pour un nombre demi-entier. Ce phénomène se traduit par des sauts d'épaisseur dans les films qui reflètent la structuration. Les isothermes de pression de disjonction sont alors composés de branches.

Ces effets de structuration se retrouvent également dans le cas de solutions de tensioactifs non-ioniques, de latex chargés ou neutres et de polyélectrolytes associés ou non à des tensioactifs.

Dans le cas des films formés à partir de solutions de PNIPAM, aucun saut d'épaisseur n'a été observé dans la gamme de pression étudiée. Il n'y a donc pas, *a priori*, de structuration au sein des films de PNIPAM et la stabilisation des films n'est probablement pas le résultat de forces oscillantes à longue portée.

### ***Piégeage au sein du film***

D'après les théories sur l'adsorption de polymère (Cf. Chapitre II), au-delà de l'épaisseur  $L$  de la couche adsorbée, la fraction de polymère  $\phi(z)$  décroît rapidement pour atteindre sa valeur en volume pour  $z \sim 2L$ . Par conséquent, une formation du film par rapprochement infiniment lent des deux interfaces couvertes de polymère sans aller jusqu'au recouvrement des couches devrait conduire à une concentration en polymère au milieu du film égale à la concentration de la solution étudiée. En pratique, le rapprochement des interfaces s'effectue hors équilibre. Il est alors envisageable de piéger des chaînes de polymère au milieu du film de façon à ce que la concentration y soit localement supérieure à la concentration de la solution mère dans le bord de Plateau. L'égalité du potentiel chimique dans le plan médian n'étant plus respectée, il y a augmentation de la pression osmotique au sein du film et les interfaces du film vont alors s'éloigner.

S'il y a piégeage dans nos films de PNIPAM, alors vraisemblablement la quantité de polymère piégée doit augmenter avec la concentration volumique en macromolécules. En conséquence, si la pression osmotique de solutions de PNIPAM varie fortement avec la concentration en polymère, alors l'épaisseur du film mince contenant les macromolécules piégées doit être très sensible à la concentration volumique de la solution mère.

Nous avons calculé à partir de données de la littérature [Kubota 1990, Nagahama 1994], la pression osmotique de solutions de PNIPAM. Les résultats de ces calculs sont présentés sur la Figure V.9 pour différentes masses molaires. Ces courbes montrent que pour la masse molaire  $M_w = 90000$  la pression osmotique est multiplié par 100 quand la concentration en PNIPAM passe de 0,1 à 10 mg/ml. Si le mécanisme de piégeage a lieu alors, alors l'effet de la concentration en polymère sur l'épaisseur doit être important.

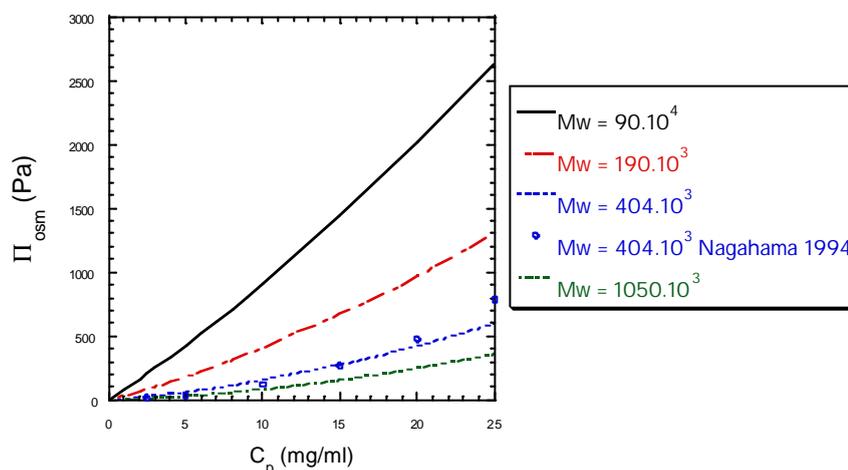


Figure V.9 : variation de la pression osmotique avec la concentration en PNIPAM.

Or, d'après la Figure V.7, l'épaisseur des films est très peu sensible à la concentration dans cette gamme. Finalement, même s'il convient de modérer la dernière remarque car l'effet d'une augmentation de la pression osmotique d'un facteur 100 ne conduit pas nécessairement à une augmentation importante de l'épaisseur, la pression osmotique ne semble pas être la force déterminant la stabilité de films de PNIPAM.

Deux autres arguments plaident également contre le piégeage. D'une part, si des macromolécules étaient emprisonnées dans le film, alors celui-ci présenterait certainement des défauts de surface. Or les films sont d'une très grande uniformité. D'autre part, contrairement à ce qui serait attendu s'il y avait du piégeage, l'épaisseur des films métastables n'est pas sensible à l'histoire du film et en particulier à la vitesse de compression.

### *Stabilisation entropique*

#### Origine de la force répulsive

Considérons maintenant un type de force spécifique aux chaînes de polymères adsorbées sur des surfaces.

Deux surfaces en vis à vis couvertes de polymère se voient à travers les segments de chaînes les plus éloignés de la surface. Quand les surfaces se rapprochent, les chaînes adsorbées commencent à se recouvrir pour des épaisseurs de film de l'ordre de deux fois le rayon de giration. En pratique, ces distances de l'ordre de 100 à 1000 Å sont suffisamment grandes pour que l'effet des forces de van der Waals et des forces de double couche entre les surfaces nues soit négligeable. Ce sera donc le recouvrement polymère-polymère qui fournira la contribution dominante à la force.

En bon solvant, la couche de polymère adsorbée s'étend loin de la surface vers le volume pour gagner en entropie configurationnelle. Quand les chaînes adsorbées sur une couche rencontre les chaînes émanant de la seconde surface, le nombre de configurations permises est réduit, l'entropie diminue et l'enthalpie libre augmente. Ce mécanisme génère donc une force de répulsion entre les surfaces ( $\Pi_d > 0$  d'après l'équation IV.5) (Figure V.10). Les dimensions de la couche déterminent l'étendue de la force et les configurations qui s'étendent loin de la surface, c'est à dire les queues de polymère dans la description classique de Scheutjens et Fleer (Cf. Chapitre III), jouent un rôle particulièrement important dans la détermination du seuil de la force répulsive.

A titre d'exemple, des chaînes de POE adsorbées dans l'eau en bon solvant sur des surfaces de mica induisent des forces répulsives à des distances bien plus grandes que  $2 R_g$ , prouvant ainsi l'importance des queues qui plongent loin vers le volume [Klein 1982].

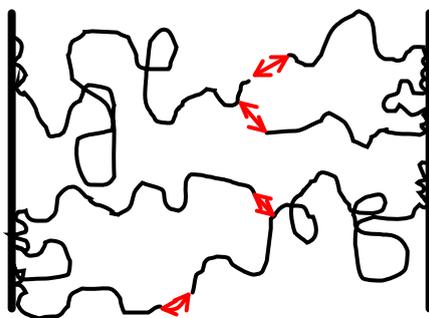


Figure V.10 : Schéma des restrictions de configuration entre chaînes de polymères adsorbées sur deux surfaces en regard à l'origine des forces de répulsion entropiques.

L'amplitude de cette force augmente, comme le rayon de giration, avec la masse molaire. Bien qu'elle soit d'origine entropique, cette force répulsive est communément appelée répulsion stérique.

#### Lois force-distance théorique

Semenov *et al.* ont développé une théorie décrivant différents profils pression-distance entre deux parois couvertes de polymère [Semenov 1997]. Dans le cas d'une adsorption forte, réversible et en conditions de bon solvant, ces auteurs prédisent deux types de comportements en fonction du régime force-distance. Des forces répulsives obéissant à des fonctions en loi de puissance sont attendues aux petites distances, c'est-à-dire pour des forces élevées. A ces faibles épaisseurs, ce sont les boucles qui dominent le profil de concentration en polymère et qui sont à l'origine des forces répulsives. Au-delà d'une distance donnée, la contribution des queues de polymère devient dominante et la force répulsive se transforme d'une loi de puissance en une fonction exponentielle avec une portée proportionnelle au rayon de giration.

Expérimentalement, Mondain-Monval *et al.* ont étudié les profils force-distance entre des surfaces couvertes d'un copolymère statistique hydrophile-hydrophobe poly(vinyl alcool-vinyl acétate) par Thin Film Balance et par la technique des gouttelettes d'émulsion magnétique [Mondain-Monval 1998, Espert 1998]. Ces auteurs ont vérifié la décroissance exponentielle et la proportionnalité de la portée au rayon de giration dans le cas de solutions diluées dans le régime des forces faibles et des distances élevées.

#### ***Stabilisation entropique dans les films de PNIPAM ?***

La stabilisation de films formés à partir de solutions de PNIPAM par des forces répulsives d'origine entropique est bien entendu envisageable. Cependant, il est nécessaire de confirmer si ce mécanisme est compatible avec les grandes épaisseurs observées. L'idée retenue est une forte contribution des queues de polymère.

Considérons un film mince formé à partir d'une solution de PNIPAM de masse  $M_w = 190$  K et de concentration  $C_p = 1$  mg/ml à 24,4 °C. Ce film d'aspect homogène, métastable pour une pression appliquée de 50 Pa, a une épaisseur égale à 1190 Å. Il est constitué de 2 couches de polymère adsorbées en regard (Figure V.1). Supposons que ces deux couches soient similaires à la couche unique adsorbée à l'interface air-solution dans les mêmes conditions de masse molaire, de concentration et de température. D'après les résultats

de réflectivité des neutrons (cf. chapitre III) l'épaisseur de cette couche est de 110 Å. De façon *a priori* surprenante, cette épaisseur multipliée par deux est largement inférieure à l'épaisseur  $h$  du film. Il faut alors se rappeler que la réflectivité des neutrons n'est pas sensible à la présence des queues de polymères qui s'étendent très loin de la surface car leur concentration est très faible. L'extension de la couche donnée par cette technique,  $L$ , se rapproche de l'extension des plus grandes boucles (Figure V.11).

Scheutjens et Fleer [Scheutjens 1980, Fleer 1993] ont développé une théorie de champ moyen qui permet de calculer numériquement le profil  $\phi(z)$  d'une couche de polymère adsorbée à partir de la longueur des chaînes et de la fraction volumique en polymère. En particulier, ces auteurs peuvent calculer la longueur moyenne des boucles et des queues de polymère. Un de leurs résultats pour des solutions diluées en bon solvant est que les queues de polymère s'étendent 2 à 3 fois plus loin vers le volume que les boucles. Nous pouvons donc estimer que la longueur des queues de PNIPAM adsorbées à la surface par une de leurs extrémités est  $L_{\text{queue}} = 2,5 \times L = 275 \text{ \AA}$ . La valeur de  $L_{\text{queue}}$  est ainsi un peu plus proche de la demi-épaisseur  $h/2 = 595 \text{ \AA}$  mais encore insuffisante pour expliquer la stabilité de ce film.

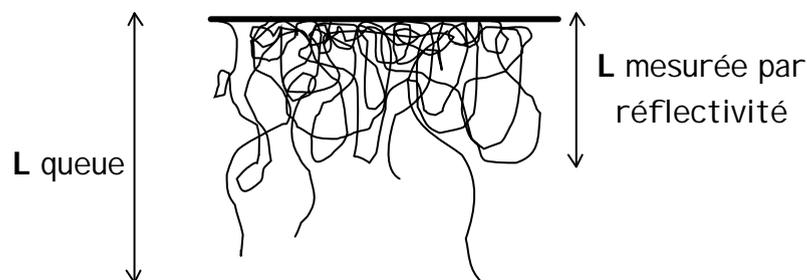


Figure V.11 : Schéma d'une couche de polymère adsorbée. Les mesures de réflectivité donnent la longueur des plus grandes boucles.

Nous pouvons généraliser la comparaison entre  $L_{\text{queue}}$  estimée égale à  $2,5 \times L$  et  $h/2$  aux trois masses étudiées (Tableau V.1).

Tableau V.1 : Comparaison des différentes tailles dans le film.  $L$  a été mesurée par réflectivité des neutrons.  $L_{\text{queue}}$  est estimée d'après Scheutjens et Fleer égale à  $2,5 \cdot L$ .  $h_{\text{film}}$  a été mesuré par TFB.

$M_w$ (g/mol)	T (°C)	$R_g$ (Å)	L (Å)	$L_{\text{queue}}$ (Å)	$h_{\text{film}}/2$ (Å)
90 K	24,4	83	80	200	555
190 K	24,4	152	110	275	595
1000 K	22,5	405	400	1000	975

Pour la masse  $M_w = 1000$  K, l'accord entre  $L_{\text{queue}}$  et  $h/2$  est très bon. Dans ce cas, la répulsion entropique due au recouvrement des queues de polymère est donc vraisemblablement le mécanisme qui stabilise le film à une grande épaisseur.

Pour les deux plus petites masses molaires, la différence entre la taille des queues de polymère et la demi-épaisseur du film est grande, ce qui ne permet pas *a priori* d'attribuer la stabilité du film aux forces de recouvrement. Rappelons toutefois que la polydispersité de ces deux échantillons est grande ( $I = 3$  pour  $M_w = 90$  K et  $I = 2,7$  pour  $M_w = 190$  K) et bien supérieure à celle de l'échantillon de masse 1000 K ( $I = 2$ ). On s'attend donc à trouver au sein de ces deux échantillons de très longues chaînes de dimensions bien supérieures à la dimension moyenne des chaînes (Cf. courbes de distribution en masse au chapitre I). Ces macromolécules de grande taille, même si elles sont rares, peuvent jouer un rôle prépondérant dans la stabilisation du film et expliquer la grande épaisseur obtenue.

### ***Variation de l'épaisseur des films avec la température***

La Figure V.6 montre que pour une masse molaire donnée, l'épaisseur du film de PNIPAM augmente avec la température. Cette observation est-elle compatible avec une stabilisation des films par des répulsions entre queues de polymère ? L'élément clé pour répondre à cette question est le fait que la quantité de polymère adsorbée augmente fortement avec la température. Scheutjens et Fleer ont montré par leur théorie numérique que dans une couche de polymère adsorbée, la contribution respective des boucles et des queues varie à la fois avec la quantité de polymère adsorbée et avec la qualité du solvant [Scheutjens 1980]. Ainsi, à quantité de polymère adsorbée  $\Gamma_p$ , fixe, quand la qualité du solvant passe de bon

solvant à solvant  $\theta$ , la longueur des boucles augmente et la longueur des queues diminue légèrement. Ces auteurs montrent aussi que quand  $\Gamma_p$  augmente, alors la longueur des boucles augmente et celle des queues s'élève fortement.

Quand on chauffe une couche de PNIPAM adsorbée de 20 °C (bon solvant) à 31 °C (solvant  $\theta$ ), les queues de polymère vont avoir tendance à se rétracter mais nous avons montré que la quantité adsorbée augmentait fortement ce qui va dans le sens d'un allongement des queues. Des deux effets, c'est l'augmentation forte de la longueur des queues quand  $\Gamma_p$  augmente qui va l'emporter sur la légère contraction due à l'élévation de température.

L'augmentation de l'épaisseur des films de PNIPAM avec la température est donc totalement compatible avec une stabilisation des films par les queues de polymère.

*En résumé, les films formés à partir de solutions de PNIPAM dans les conditions ① et ② sont certainement stabilisés par des répulsions d'origine entropique entre les objets adsorbés de plus grande taille, c'est-à-dire les longues queues de polymère. L'épaisseur des films est donc gouvernée par des événements rares. Ce mécanisme de stabilisation est compatible avec une augmentation de l'épaisseur avec la température.*

### ***Perspectives ?***

Une stabilisation par ces forces d'origine entropique devrait donner une variation de l'épaisseur du film en puissance de la masse molaire. En pratique cette loi n'est pas vérifiable pour deux raisons : nous ne disposons pas des épaisseurs pour les trois masses molaires à une même température (pour cause de conditions de stabilité décalées en température) et la polydispersité des échantillons est trop élevée.

Nous avons également envisagé de construire un isotherme de pression de disjonction complet de façon à vérifier si la variation de  $\Pi_d$  avec  $h$  est compatible avec le modèle de répulsion par les queues de Semenov. Cependant, comme nous allons le voir au paragraphe V.2.3, toutes nos tentatives se sont révélées infructueuses car les films métastables pour une pression imposée de 50 Pa ne résistent pas à une augmentation de pression et se rompent systématiquement.

### V.2.3 Rupture des films

En respectant les conditions ① et ② sur la température et la masse molaire définies précédemment et en imposant une faible pression égale à 50 Pa, nous formons, après une période de drainage, un film uniforme métastable dont nous pouvons mesurer l'épaisseur. Une augmentation de la pression au-delà de cette valeur conduit à un amincissement asymétrique du film : on assiste à une réduction importante de l'épaisseur au centre (traduite par un noircissement) qui s'atténue fortement quand on s'approche du bord de Plateau. Nous observons donc un gradient d'épaisseur du centre vers le bord allant grossièrement de 500 à 1000 Å (Figure V.12).

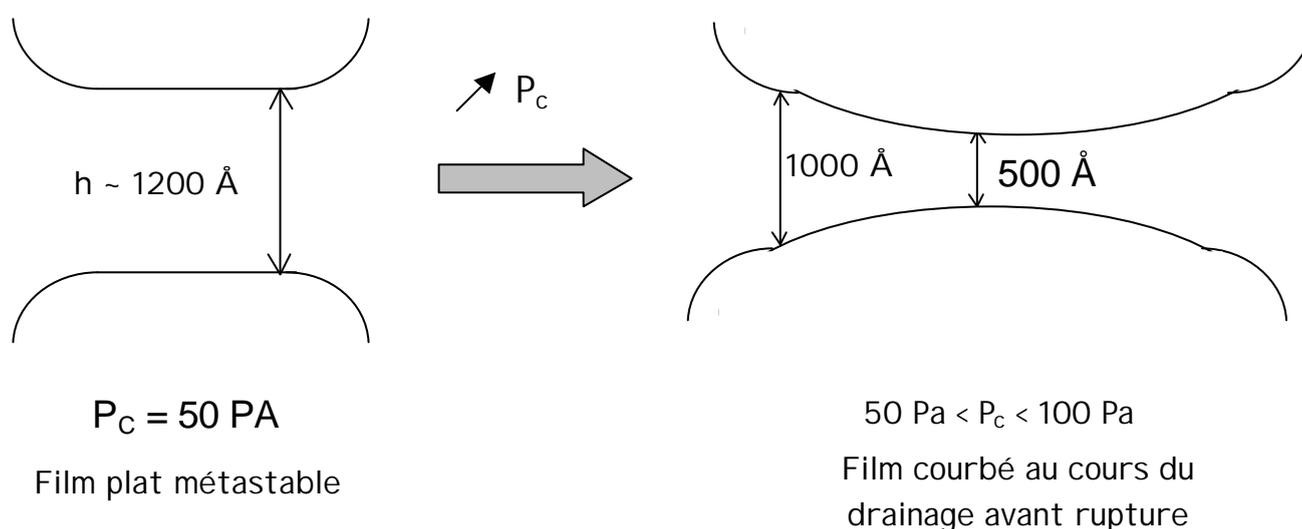


Figure V.12 : Effet de l'augmentation de la pression imposée au-delà de 50 Pa sur les films formés à partir de solutions de PNIPAM.

Au cours de cet amincissement se produit dans tous les cas une rupture du film pour une pression capillaire inférieure ou égale à 100 Pa. Cette pression de rupture reste très faible. A titre comparatif, on peut imposer une pression de plusieurs centaines de pascals sur un film de copolymères neutres et de 10000 Pa sur un film noir de SDS avant de le rompre [Mysels 1966, Mondain-Monval 1998, Bergeron 1992].

La forme courbée du film au cours du drainage consécutif à l'augmentation de pression semble indiquer que la répulsion entre les couches est affaiblie. Autrement dit, la pente de la courbe de la pression de disjonction s'affaiblit quand on va vers les petites épaisseurs.

La rupture peut s'envisager de deux façons : elle est limitée ou bien par le rapprochement des interfaces (décomposition spinodale) ou bien par la nucléation et la croissance de trou. Nous allons décrire ces deux interprétations dans le cas de petites molécules tensioactives chargées.

### ***Rapprochement des surfaces***

Dans le cas où la recombinaison des interfaces a un faible coût énergétique, c'est le rapprochement des interfaces qui gouverne la rupture.

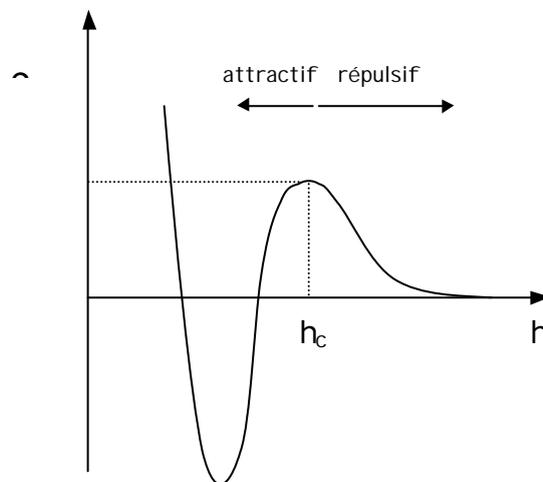


Figure V.13 : Isotherme de pression de disjonction schématique (Théorie DLVO+ répulsion stérique).

La phase de rapprochement se caractérise par un maximum dans l'isotherme de pression de disjonction marquant la limite entre un régime répulsif à droite et attractif à gauche (Figure V.13). A cette barrière sont donc associées une pression et une épaisseur critiques respectivement  $\Pi_{d,c}$  et  $h_c$ . Dans le cas de films de grande taille ou mal couverts par les molécules tensioactives, la rupture peut avoir lieu avant l'épaisseur critique en raison des fluctuations spatiales et de densité interfaciale (Figure V.14). Ces fluctuations, conséquence de la fluidité des interfaces, ont pour effet de modifier fortement la barrière.

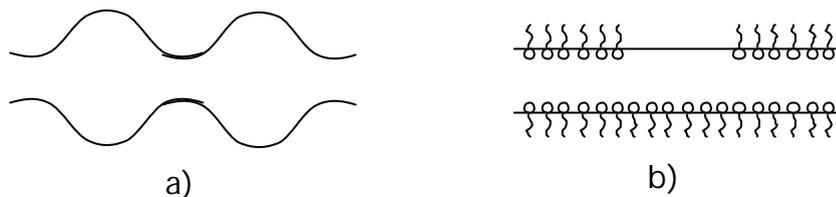


Figure V.14 : représentation schématique de fluctuations spatiales (a) et de fluctuations de densité (b) dans des film minces de savon.

La probabilité d'une fluctuation spatiale dépend de l'énergie nécessaire à la créer. Vance Bergeron a montré à partir des travaux de Vrij qu'en présence de tensioactifs cette énergie dépendait non seulement de la tension de surface mais également du module dilatationnel de surface,  $\epsilon$  [Bergeron 1997]. Plus le module de surface est grand et plus les fluctuations spatiales sont atténuées.

En ce qui concerne les fluctuations de densité, la probabilité d'obtention d'une surface nue dépend de l'élasticité de Gibbs,  $\epsilon_0$ , qui est la limite à fréquence infinie de la partie élastique du module de surface. Il existe donc un lien fort entre fluctuations spatiales et de densité dans les films et le module dilatationnel de surface. En conséquence, nous nous sommes intéressés à cette dernière quantité à l'interface air-solution de PNIPAM et nous avons mené des expériences pour la mesurer à l'aide d'un tensiomètre à bulle. La technique et les résultats obtenus sont décrits en annexe.

### ***Nucléation et croissance de pores***

Il existe des cas où le rapprochement des faces du film conduit à un équilibre local, c'est à dire à un film mince métastable. Dans ce cas, c'est la nucléation et la croissance de trous qui régit la rupture du film.

#### **Mécanisme de Derjaguin et Gutop et Kashschiev et Exerowa : croissance d'un trou limitée par la tension de ligne**

Derjaguin et Gutop et Kashschiev et Exerowa [Derjaguin 1961, Kashschiev 1980] ont proposé un mécanisme de rupture de films minces par nucléation d'un trou de taille  $a$  dans une monocouche. Le coût énergétique associé à la création du défaut est la somme de deux termes :

Le moteur (gain énergétique) de la création du trou est la diminution de l'aire du film qui introduit un terme d'énergie de surface négatif proportionnel à  $a^2$  où  $a$  est la taille du trou.

Le frein à la croissance est un terme de ligne positif favorisant la cicatrisation des défauts et proportionnel à  $a$ .

Dans ce mécanisme, moins les interfaces du film sont couvertes par les molécules tensioactives et moins la tension de ligne est importante, donc plus la nucléation et la croissance d'un trou sera facile.

### Mécanisme de Kalbanov et Wennerström : croissance d'un pore limitée par la courbure

Selon Kalbanov et Wennerström [Kalbanov 1996], le coût énergétique du processus de croissance tient compte du gain lié à la diminution de l'aire de la partie plate du film et de la perte due à l'aire de la partie latérale et à sa courbure (Figure V.1).

Dans les deux cas, la nucléation et la croissance des défauts sont également liées aux fluctuations spatiales et de densité.

*Les films de PNIPAM métastables sous une pression imposée de 50 Pa ne résistent pas à élévation de pression au-delà de cette valeur. même s'il permet d'obtenir des films remarquablement uniformes, l'équilibre local pour  $P_c = 50$  Pa est fragile. Toute tentative pour diminuer l'épaisseur en augmentant la pression se solde par l'entrée dans un régime d'instabilité où les fluctuations spatiales et de densité causent la rupture du film. Il n'est toutefois pas possible de préciser quel mécanisme de rupture (décomposition spinodale ou nucléation de pore) s'applique dans notre cas.*

#### V.2.4 Films instables

Les conditions ③ et ④ définies ci-dessous conduisent pour une pression imposée de 50 Pa à des films instables qui se rompent sans jamais avoir atteint d'équilibre local.

③  $M_w = 1000$  K et  $T > 23$  °C

④  $T > 29$  °C quelle que soit la masse molaire

#### *Aspect et caractéristiques des films*

##### *Conditions ③*

Un exemple de film obtenu dans les conditions ③ est présenté sur la Figure V.15. Eclairé en lumière blanche, ce film est multicolore et à chaque couleur correspond une épaisseur différente. Il y a donc de très larges hétérogénéités d'épaisseur à travers le film. Au contraire des films métastables (Figure V.5), ce film n'est pas plat mais constitué de creux et de bosses et une coupe schématique est tracée sur la Figure V.16.

Lorsque les chaînes de polymère sont longues, nous obtenons donc un film hétérogène d'épaisseur moyenne supérieure à 2000 Å avec de petites zones bien plus épaisses

probablement riches en PNIPAM. La taille de ces régions concentrées en polymère est comprise entre 10 et 40  $\mu\text{m}$ .

Le drainage du film est extrêmement lent reflétant une forte viscosité de surface y compris dans les régions un peu moins concentrées en polymère. L'aspect et les propriétés du film révèlent que nous sommes en présence d'une structure figée de type gel interfacial dans laquelle sont piégés des agrégats macroscopiques de PNIPAM. Ces agrégats sont très semblables à ceux observés par Bergeron *et al.* [Bergeron 1996] et Théodoly [Théodoly 1999]. Dans le premier cas, les agrégats étaient constitués de complexes polyélectrolyte anionique – tensioactif cationique et dans le second issus de la précipitation de surface à forte concentration en sel de polystyrène sulfonate. Nous sommes dans notre cas en présence d'agrégats neutres issus de l'agrégation des chaînes de grande masse molaire légèrement hydrophobes.

#### *Conditions* ④

Lorsque la température est proche de la LCST, quelle que soit la masse molaire, le film obtenu présente les irisations caractéristiques des films épais hétérogènes éclairés en lumière blanche. Les zones les plus épaisses riches en PNIPAM occupent cette fois une grande surface du film avec une taille comprise entre 100 et 150  $\mu\text{m}$  et une épaisseur supérieure à 1  $\mu\text{m}$ . En conséquence, la majeure partie du polymère est contenue dans ces régions et il y a donc peu de polymère entre les îlots concentrés. Lorsque la température est élevée vers le point  $\theta$ , le contour du film (ligne de contact entre le film et le bord de Plateau) perd sa forme circulaire pour devenir irrégulier. Cette dernière remarque montre que les îlots concentrés en PNIPAM sont piégés dans le film et présente un caractère solide. Ils ont pour origine l'augmentation forte de la quantité de PNIPAM adsorbée à l'approche de la température de transition décrite précédemment dans le cas de l'interface simple. Dans le cas deux interfaces en regard, d'après Schmitt *et al.*, la LCST pour chaque couche de PNIPAM adsorbée à l'interface est de 28 °C contre 32 °C en volume [Schmitt 1998]. Les auteurs expliquent cette observation par la mobilité réduite des chaînes adsorbées qui restreint le nombre de conformations disponibles. Ceci permettrait la formation d'une couche plus dense qu'en volume réduisant ainsi la température à laquelle l'effondrement se produit. L'aspect des films obtenus à 30 °C est en accord avec cette réduction de la LCST pour la couche adsorbée puisque les zones riches en PNIPAM observées ressemblent à des agrégats précipités à la surface.

Cet effet est à rapprocher de la cinétique extrêmement lente d'évolution de la couche de polymère adsorbée en condition de mauvais solvant révélée par la réflectivité des neutrons (Lee 1999). Les interprétations possibles de cette cinétique lente sont l'existence d'un état vitreux dans la couche adsorbée ou d'un gel interfacial. Si un de ces deux états existe à l'interface libre alors il est fort probable qu'il se retrouve dans l'espace confiné du film.

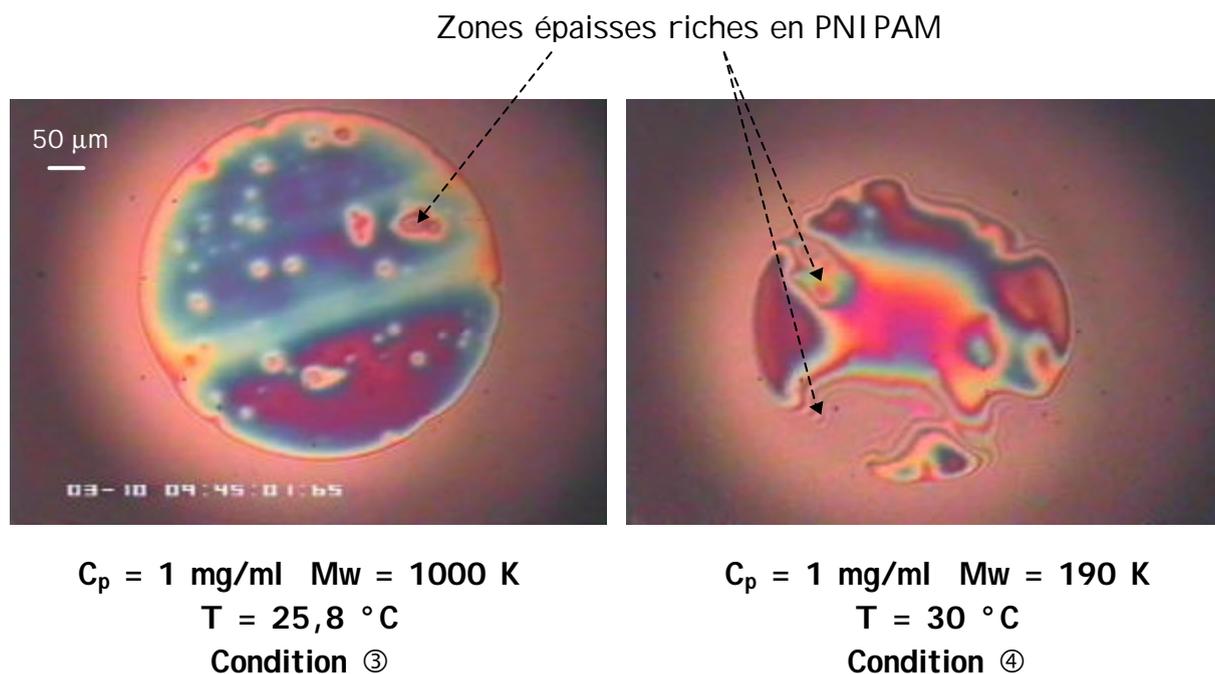


Figure V.15 : Images de films minces formés à partir d'une solution de PNIPAM

### ***Remarques sur l'équilibre***

Bien que les caractéristiques générales de ces films soient très reproductibles, il faut préciser que les structures formées ne sont pas à l'équilibre. En particulier, contrairement aux films homogènes, la vitesse de formation et l'histoire du film influent sur leurs formes et leurs propriétés. Dans ces conditions de température, la quantité de chaînes adsorbées est grande et lorsque l'on forme le film, les chaînes n'ont pas le temps de se réarranger pour atteindre leur configuration d'équilibre. Elles restent ainsi piégées dans le film et forment un réseau irrégulier d'enchevêtrements avec la couche en regard.

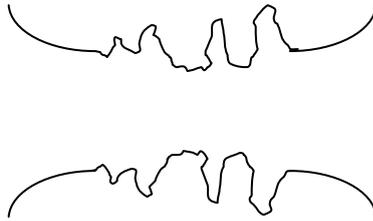


Figure V.16 : Coupe schématique du film de gauche de la Figure V.15.

### ***Rupture des films***

Les films obtenus dans les conditions ④ se rompent après un « temps de vie » court de l'ordre de la minute. Une fois le film formé, un drainage rapide se produit dans les zones pauvres en polymère entre les îlots riches en PNIPAM qui eux conservent leur épaisseur. Cet amincissement inhomogène conduit à la rupture (Figure V.17).

Dans les conditions ③, la rupture intervient de la même façon mais à des temps plus longs. Cette stabilité prolongée est compatible avec le fait que dans ces conditions, la différence de concentration entre zones riches et zones pauvres en polymère est moins marquée, c'est à dire que le polymère est réparti de façon plus homogène dans tout le film. Le drainage dans les régions les plus pauvres en PNIPAM est donc plus lent dans les conditions ③ que dans les conditions ④.

Dans les deux cas, la rupture peut être due à la présence d'agrégats riches en polymère piégés dans les films. Ces agrégats sont des objets hydrophobes qui peuvent être considérés comme des particules antimousses. Le schéma de la Figure V.18 donne le principe d'action d'un antimousse existant au sein du film. Au cours du drainage l'épaisseur du film devient égale à la taille de la particule antimousse. Il y a alors création d'une instabilité capillaire par pontage et pincement du film au point de contact des trois phases. La rupture intervient alors par démouillage du film pour éviter le contact entre la solution et la surface hydrophobe. Ce mécanisme de démouillage est gouverné par l'angle de contact. L'évolution du film formé à 30 °C présentée sur la Figure V.17 est compatible avec le mécanisme de destruction du film en présence d'une particule hydrophobe. Ces films hétérogènes présentent évidemment un grand nombre de défauts susceptibles de faciliter la nucléations de trous dans le film.

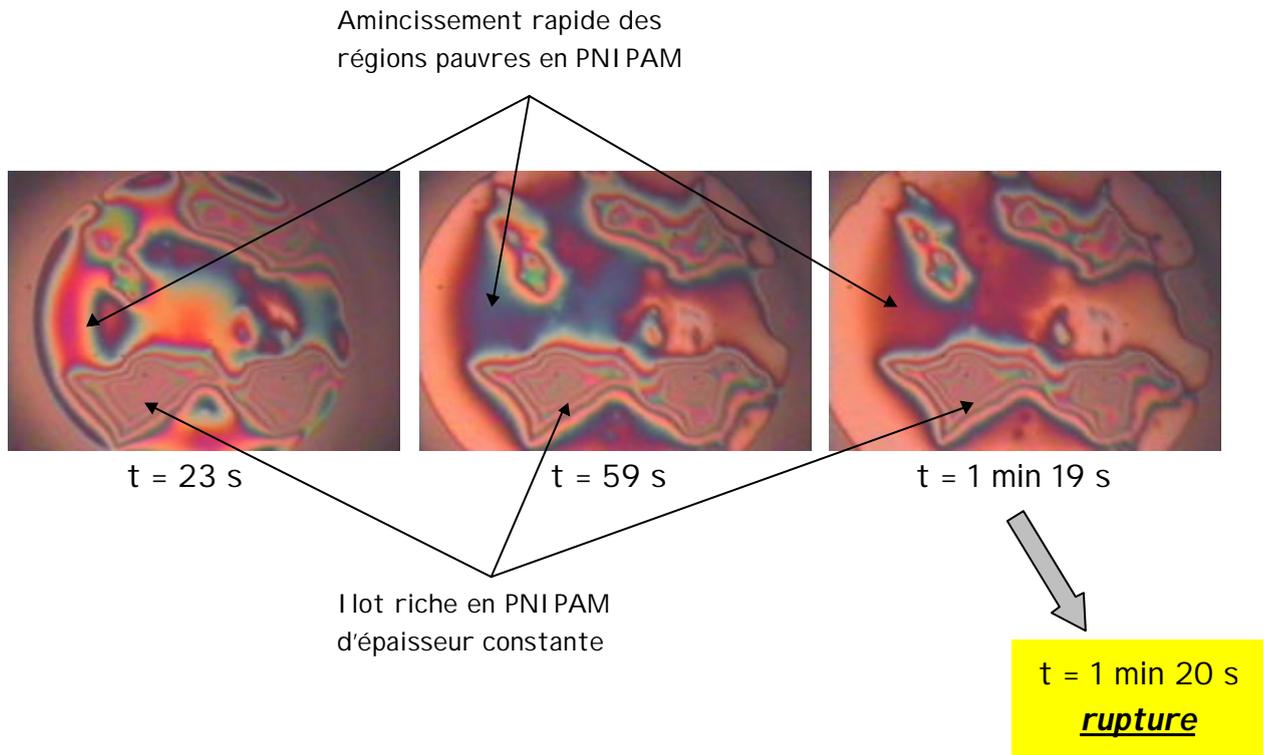


Figure V.17 : drainage des films de PNIPAM à  $T = 30\text{ °C}$ .

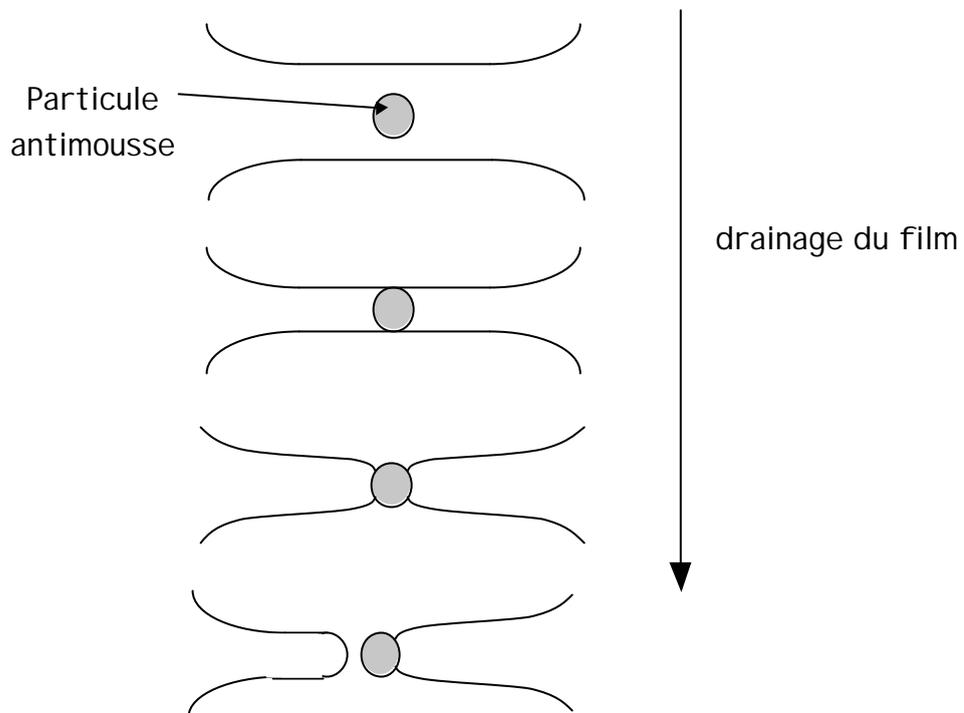


Figure V.18 : Principe d'action d'une particule d'antimousse

## V.3 Interaction PNIPAM-SDS dans les films minces

Bien qu'il soit possible de former des films métastables remarquablement homogène avec du PNIPAM, ces films ne sont obtenus que sous certaines conditions bien définies. On peut supposer que l'addition de molécules tensioactives de SDS dans la solution mère va permettre d'améliorer la situation. De plus, nous avons vu que l'épaisseur des films est gouvernée par la structure de la couche de polymère adsorbée qui se trouve modifiée non seulement par la qualité du solvant mais également par la présence de SDS. Il est donc intéressant de voir quelles seront les conséquences de la présence de SDS sur la stabilité et l'épaisseur des films minces de PNIPAM.

### V.3.1 Effet de la concentration en SDS

Nous allons nous intéresser dans cette partie à l'effet sur les films de mousse de la présence conjointe de PNIPAM et de SDS. Pour cela, nous avons ajouté des quantités croissantes de SDS à des solutions de PNIPAM et nous avons mesuré l'épaisseur et observé l'aspect et la dynamique de films formés à partir de ces solutions pour une pression imposée de 50 Pa. Les solutions de PNIPAM utilisées respectent la condition ① c'est à dire qu'elles permettent d'obtenir des films métastables sans addition de SDS.

Nous allons décrire les résultats obtenus en distinguant différents régimes de concentration en SDS

Le premier effet remarquable de la présence de SDS intervient au cours du drainage des films dont la cinétique croît avec la concentration en tensioactif. Le type de drainage évolue également, symétrique à faible concentration en tensioactif, il devient asymétrique quand la quantité de SDS augmente. L'addition de SDS a donc pour effet de « fluidifier » l'interface en diminuant sa viscosité apparente. Ceci est probablement dû à la diminution de la quantité de polymère adsorbée.

Les Figure V.19 et FigureV.20 montrent respectivement la variation de l'épaisseur du film et l'évolution de son aspect en fonction de la concentration en SDS. Elles révèlent un effet très marqué de la présence de SDS sur le film de polymère. Dans tous les cas, les films sont homogènes et plats.

Pour  $C_s < 2.10^{-4}$  M, l'épaisseur du film est grande et constante, égale à l'épaisseur obtenue en absence de tensioactif. Dans l'intervalle de concentration en SDS  $2.10^{-4} - 0,02$  M, nous observons une très forte diminution de l'épaisseur qui passe de 1200 à 120 Å.

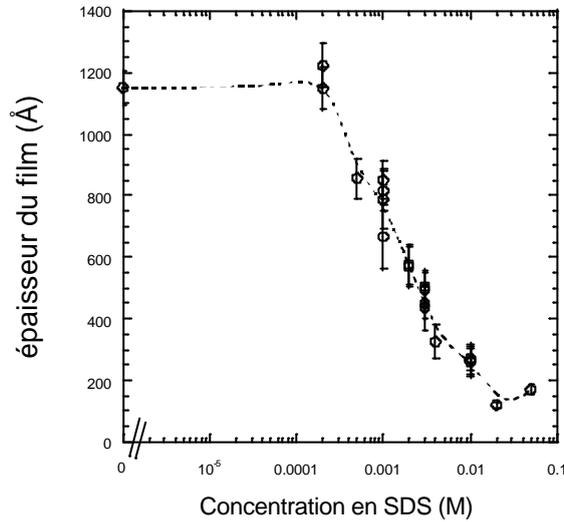


Figure V.19 : Effet du SDS sur l'épaisseur d'un film de PNIPAM.  $M_w = 90000$ ,  $C_p = 1\text{mg/ml}$ ,  $T = 25,5^\circ\text{C}$

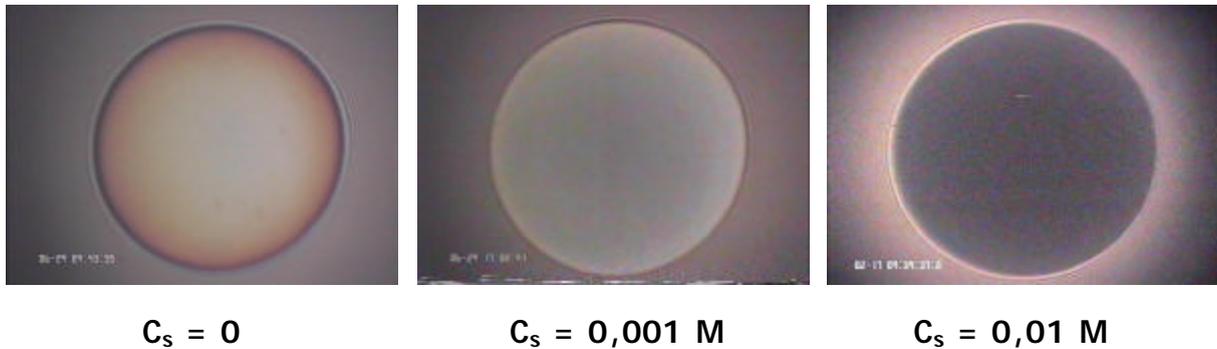


Figure V.20 : Effet du SDS sur un film de PNIPAM.  $M_w = 90\ 000$ ,  $C_p = 1\text{mg/ml}$

Précisons que des films minces formés à partir de SDS seul ne sont pas stables pour  $C_s < 1.10^{-3}$  M. Par ailleurs, pour des concentrations supérieures à ce seuil de métastabilité et inférieures à la CMC ( $8.10^{-3}$  M), les films de SDS seul formés sous une pression imposée de 50 Pa ont des épaisseurs comprises entre 200 et 100 Å bien inférieures à celle mesurée en présence de PNIPAM.

### *Corrélation épaisseur-adsorption*

La diminution de l'épaisseur d'un film de PNIPAM en fonction de la concentration en SDS rappelle la désorption de ce polymère par ce tensioactif à l'interface eau-air (chapitre IV). Nous avons donc tracé sur la même figure l'épaisseur du film et la densité d'adsorption du PNIPAM,  $\Gamma_P$ , en fonction de la concentration en SDS (Figure V.21).

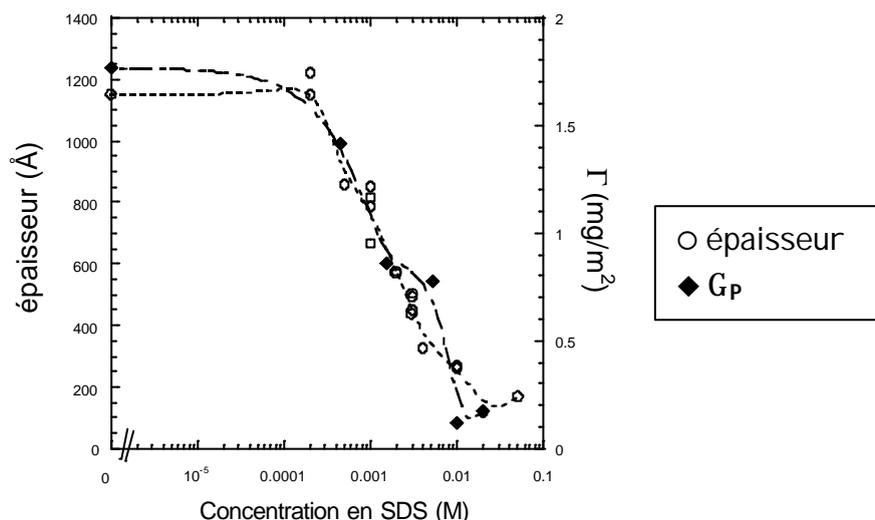


Figure V.21 : Effet du SDS sur l'épaisseur d'un film de PNIPAM et sur l'adsorption de ce polymère à l'interface eau-air.

L'évolution similaire des deux courbes avec la concentration en SDS est remarquable. Elle permet d'affirmer qu'il existe une corrélation entre la quantité de PNIPAM adsorbée à l'interface et l'épaisseur du film. Plus la densité d'adsorption du PNIPAM est faible et plus l'épaisseur du film est petite. Cette relation entre quantité adsorbée et épaisseur sous-tend une corrélation plus fine entre la structure des couches adsorbées et la pression de disjonction. Ce résultat confirme que les très grandes épaisseurs obtenues pour des films de PNIPAM sans SDS sont bien dues à des chaînes de polymère adsorbées puisque l'on perd cette épaisseur quand le SDS retire le polymère de la surface.

L'évolution des forces dans le film lorsque l'on ajoute du SDS n'est pas triviale. L'addition de SDS entraîne une désorption du polymère qui doit induire une modification des forces de répulsions d'origine entropique entre chaînes de polymère. L'intensité et la portée de ces interactions sont ainsi probablement réduites. Parallèlement, le SDS introduit dans le film des objets chargés sous la forme de monomères, de chapelets ou de micelles libres

suivant la concentration en tensioactif. Ces objets chargés conduisent à l'apparition de forces de répulsion électrostatiques qui vont dans le sens d'une stabilisation du film.

### V.3.2 Précisions aux fortes concentrations en SDS

#### *Situation pour $C_s = 0,01M$*

L'épaisseur de film minces formés à partir de solutions de PNIPAM et de SDS de concentrations respectives  $C_p = 1 \text{ mg/ml}$  et  $C_s = 0,01 \text{ M}$  a été mesurée en fonction de la masse molaire du polymère (Figure V.22). Les résultats montrent d'une part que la présence de PNIPAM augmente l'épaisseur du film par rapport à la situation sans polymère et d'autre part que ce phénomène ne dépend pas de la masse molaire. Cet effet peut s'expliquer par la présence sur les deux interfaces du film de quelques chaînes de PNIPAM adsorbées sur la monocouche de SDS. La différence d'épaisseur avec le film de SDS pur étant faible, cette adsorption du polymère ne se fait probablement pas avec de grandes boucles mais plutôt à plat parallèlement à la surface. Cette image est cohérente avec l'insensibilité du phénomène à la masse molaire. Nous avons montré au chapitre III que, dans les mêmes conditions, on conserve à l'interface libre quelques chaînes de PNIPAM adsorbées à la surface de la monocouche de SDS. Ce reste d'adsorption augmente la densité et donc la rigidité de la monocouche de tensioactifs ce qui se traduit par une diminution de la tension de surface. Cet effet coopératif pourrait être à l'origine d'une amélioration de la stabilité du film par rapport à la situation sans polymère. En effet, un moyen d'augmenter la stabilité d'un film de savon chargé est d'augmenter sa rigidité. Pour cela on peut par exemple introduire du sel pour augmenter la densité des monocouches interfaciales par écrantage des répulsions électrostatiques entre les têtes polaires [Salager 1999]. Une alternative à l'introduction de sel pourrait être l'addition de PNIPAM. Cependant, vérifier une augmentation de stabilité n'est expérimentalement pas évident car un film de SDS seul pour  $C_s = 0,01 \text{ M}$  est déjà extrêmement stable.

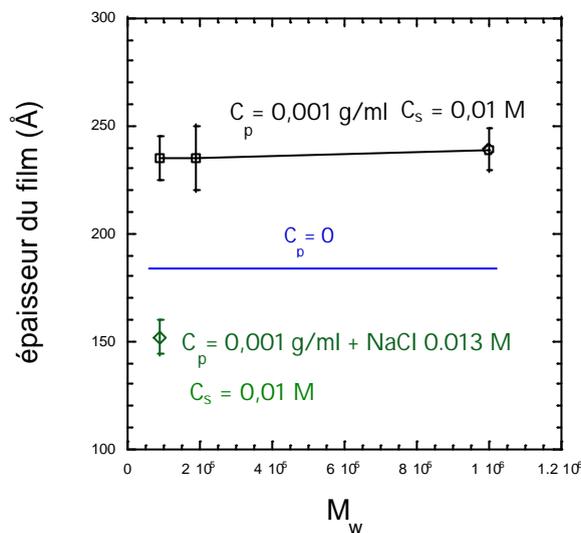


Figure V.22 : Effet du PNIPAM sur l'épaisseur d'un film de SDS à  $C_s = 0,01$  M pour différentes masses molaires.  $C_p = 1$  mg/ml.

L'addition de sel au système (Figure V.22) entraîne une chute de l'épaisseur indiquant un caractère électrostatique des forces de répulsions dans le film. Les films formés à partir de solutions de SDS et de PNIPAM à des concentrations respectives 0,01 M et 1 mg/ml sont donc stabilisés à la fois par des forces de répulsions électrostatiques et des forces de répulsion d'origine entropique et/ou stérique entre résidus de chaînes de PNIPAM adsorbés.

#### ***Situation pour $C_s = 0,02$ M et $C_s = 0,05$ M***

Les films formés à partir de solutions de PNIPAM de concentration  $C_p = 1$  mg/ml et de SDS de concentration 0,02 M et 0,05 M présentent des sauts d'épaisseurs identiques aux films de SDS sans polymère. Pour ces deux concentrations en SDS, c'est donc principalement le SDS qui régit l'épaisseur du film par le développement de forces supramoléculaires liées à la stratification des micelles libres.

#### ***Conclusion partielle***

Pour résumer les résultats sur les films formés à partir de solutions de PNIPAM et de SDS, nous pouvons donner les tendances suivantes :

Au cours de l'addition de SDS, de  $C_s = 0$  à  $C_s = 0,05$  M, les forces en présence dans le film évoluent. Sans SDS, ce sont des forces de recouvrement d'origine entropique qui stabilisent le film. Ces forces dominent sur une grande gamme de concentration en SDS mais leur portée diminue avec la désorption des chaînes de PNIPAM due à l'interaction PNIPAM-SDS au-delà de la CAC. Au-delà de la CMC du SDS ( $C_s = 0,01$  M) il existe à la fois des répulsions électrostatiques entre les interfaces chargées de molécules de SDS et des répulsions entropiques/stériques due à la présence résiduelle de macromolécules adsorbées sur ces interfaces. Enfin, à forte concentration en SDS, on retrouve une stabilisation par des forces supramoléculaires oscillantes.

La stabilité restreinte des films de PNIPAM seul n'est améliorée qu'aux fortes concentrations en SDS. En effet, l'addition de SDS à une concentration inférieure à la CMC n'empêche pas la rupture des films. Quand on ajoute les deux composants, il n'y a pas additivité des forces de répulsion car la portée des différentes forces évolue.

### V.3.3 « Dimpling » spontané

Nous avons observé un curieux et fascinant phénomène dynamique dans le cas de films formés à partir de solutions de PNIPAM à  $C_p = 1$  mg/ml et de SDS à  $C_s = 0,01$  M ou  $0,02$  M et à une température de  $25$  °C. Des zones de couleur blanche et de taille micrométrique nommés en anglais « dimples » apparaissent au milieu du film sombre et se déplacent avec un mouvement brownien du centre vers les bords de Plateau où elles disparaissent. Pendant toute la durée du phénomène qui peut atteindre une dizaine de minutes, de nouveaux points blancs apparaissent constamment au centre du film et suivent le même chemin (Figure V.24). La durée précise de ce phénomène cyclique n'est pas aisément quantifiable. Au bout de 30 secondes à quelques minutes, seuls de petits points blancs de plus en plus difficiles à discerner continuent à se déplacer dans le film.

Dans ces conditions de température et de concentration, le film draine en quelques secondes pour atteindre son épaisseur d'équilibre. Le phénomène de dimpling spontané se produit dans certains cas immédiatement après la formation du film et dans d'autres après un temps mort allant jusqu'à 20 minutes. Dans le premier cas, la taille des dimples et leur densité surfacique qui caractérisent l'intensité du phénomène diminuent au cours du temps alors que leur épaisseur ne semble pas varier. Dans le second cas, l'intensité du phénomène croît puis passe par un maximum avant de diminuer. Les dimples sont de couleur blanche et ont donc

une épaisseur autour de 1000 Å. L'épaisseur moyenne du film mesurée sur un disque de diamètre proche de 50 µm reste quasiment constante et environ égale à 250 Å avant, pendant et après le phénomène.



Figure V.23 : phénomène de dimpling spontané de forte intensité.

Ce phénomène est observé quelle que soit la masse du polymère. Une des conditions nécessaires au développement de ce phénomène dynamique semble concerner le rapport massique SDS sur PNIPAM,  $R$ . En effet, le phénomène a lieu pour  $R = 2,8$  et  $5,4$  mais pas pour  $R = 0,3$  ou  $R = 14$ .

Le dimpling spontané est un phénomène hors d'équilibre difficile à rationaliser. Sa reproductibilité est soumise à des lois inconnues. En dehors des valeurs des concentrations en SDS et en PNIPAM, nous n'avons pas pu mettre en évidence les facteurs déclenchant le phénomène. La présence de PNIPAM est une condition nécessaire puisque aucun effet n'est observé avec les films de SDS seul.

Un phénomène similaire a été observé par Vance Bergeron dans le cas de films très concentrés en tensioactifs [communication personnelle]. Velev *et al.* ont décrit une formation spontanée et cyclique de dimples dans des films d'émulsions c'est à dire des films aqueux entre deux phases huile [Velev 1993]. Après drainage du film jusqu'à son épaisseur d'équilibre, les auteurs observent la formation d'un dimple unique au centre du film qui grossit puis forme un canal avant de se vider dans le bord de Plateau. Immédiatement après, un nouveau dimple se forme, grandit, et ainsi de suite. D'après les auteurs, le moteur du phénomène est la diffusion des tensioactifs non-ioniques initialement dissous dans le film aqueux vers les phases huile de part et d'autre du film. Ce transfert de masse entraîne un mouvement tangentiel des surfaces et un flux de liquide du réservoir vers l'intérieur du film. Il s'agit également d'un phénomène hors d'équilibre qui cesse dès que la phase huile est saturée en tensioactif. Le mécanisme impliqué dans les films d'émulsion est difficilement

envisageable dans notre cas puisqu'un transfert du polymère ou du tensioactif vers l'air est peu plausible.



**t = 0**



**t = 1 min**



**t = 4 min**



**t = 8 min**



**t = 22 min**

*Figure V.24 : Phénomène dynamique de dimpling spontané. Images d'un même film mince au cours du phénomène.*

### *Conclusion sur l'étude des films minces*

*Sous certaines conditions de masse molaire, de température et de pression imposée, il est possible de former des films métastables de grande épaisseur et remarquablement homogènes à partir de solutions de PNIPAM. Ce résultat est en-soi exceptionnel pour un homopolymère neutre. La métastabilité et la grande épaisseur de ces films est la conséquence des interactions répulsives entre queues de polymère adsorbées sur les interfaces du film. La stabilité du film est donc régie par les objets de plus grande dimension et présents en quantités peu importantes. Par ailleurs, l'épaisseur des films augmente avec la quantité de polymère adsorbée. L'instabilité des films en dehors de ces conditions de métastabilité peut être perçue comme un atout dans les cas où l'on souhaite contrôler la rupture. En effet, nous avons montré qu'une petite élévation de température avait des conséquences dramatiques sur la stabilité des films. Ce système permet donc un contrôle du démoussage par la température.*

*L'étude en présence de SDS révèle une corrélation directe entre l'épaisseur du film et la quantité de polymère adsorbée. L'épaisseur des films de PNIPAM et de SDS est en effet fortement diminuée quand le polymère est désorbée suite à l'interaction en volume avec le SDS. Ce résultat renforce l'idée d'une stabilisation du film par les chaînes de polymère adsorbées. Il est ainsi possible de contrôler, dans la limite d'une faible pression imposée, l'épaisseur du film sur une gamme considérable comprise entre 1200 et 120 Å.*

## Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la compréhension des phénomènes interfaciaux dans un système comprenant à la fois des chaînes de polymère et de petites molécules tensioactives. L'idée maîtresse est qu'une connaissance approfondie et éventuellement un contrôle des propriétés aux interfaces serait d'une grande utilité pour concevoir et maîtriser des systèmes appliqués à grand rapport surface sur volume comme les mousses qui sont souvent formulées de manière empirique.

Nous avons appliqué cette idée à l'étude à l'interface eau-air d'un polymère et d'un tensioactif présentant individuellement d'intéressantes propriétés. Ces deux espèces sont capables d'interagir entre elles pour former des complexes polymère-tensioactif et de s'adsorber aux interfaces hydrophile-hydrophobe. Il s'agit du poly(NIPAM), polymère neutre hydrosoluble et thermosensible, et du dodécyl sulfate de sodium. Les deux questions principales qui se posent sont les suivantes. La structure à l'interface de ce système mixte n'est pas triviale et nous avons cherché à la déterminer et à savoir si les structures formées en volume selon les conditions de température et de composition étaient conservées aux interfaces. La seconde grande question concerne l'influence des structures moléculaires interfaciales sur les propriétés comme l'épaisseur ou la stabilité de films minces microscopiques constituant les mousses.

L'étude du PNIPAM seul à l'interface eau-air s'est révélée très intéressante en elle-même et nous lui avons consacré un chapitre. En effet, ce polymère est exceptionnellement tensioactif et abaisse la tension de surface de l'eau pure de 72 à 42 mN/m sur une très grande gamme de concentration. Son caractère thermosensible en volume se reflète à l'interface et une faible variation de la température a des conséquences lourdes sur la structure des couches de PNIPAM. La réflectivité des neutrons nous a permis de montrer que pour des températures inférieures à la LCST (32 °C), la structure de la couche de PNIPAM est extrêmement sensible à la température. En particulier, quand on s'approche de la LCST, la quantité adsorbée diverge et la couche se densifie très fortement. Ces manifestations fortes sont le résultat d'effets intra et intermoléculaires quand la qualité du solvant diminue. En conditions de mauvais solvant ( $T = 40$  °C), nous avons caractérisé une structure de la couche de PNIPAM remarquablement bien définie, très dense et épaisse, résultant d'une précipitation sur la surface de macromolécules effondrées en volume. Entre 20 °C (bon solvant) et 40 °C

(mauvais solvant), la quantité de PNIPAM adsorbée est multipliée par un facteur 15. Dans le même temps, les interactions monomère-monomère passent de répulsives à attractives. Ces effets marqués de la température peuvent permettre de contrôler des systèmes dispersés stabilisés par du PNIPAM.

Après avoir décrit l'adsorption du PNIPAM seul, nous avons étudié l'effet à l'interface de la présence de tensioactifs. La réflectivité des neutrons associée à la deutération sélective s'est avérée une technique particulièrement efficace pour démêler les structures et les compositions de chaque espèce dans la couche mixte. Nous avons montré que l'addition d'un tensioactif non-ionique qui n'interagit pas avec le PNIPAM relève d'un cas d'adsorption compétitive gouvernée par la pression de surface. La situation à l'interface air-solution en présence de PNIPAM et de SDS, qui sont deux espèces à la fois tensioactives et s'associent en volume pour former des chapelets, est riche et complexe. Pour ce système, nous avons exploré une certaine gamme de température et de composition et observé une très grande variété de structures (Figure IV.). Nous avons pu identifier que l'obtention d'une structure donnée dépend globalement de deux éléments clés. Ceci permet d'extrapoler nos résultats à des conditions de température et de concentration non étudiées. Le premier élément clé est la valeur de la température du système par rapport à la nouvelle LCST en présence de SDS. Si l'on se trouve à une température inférieure à la nouvelle LCST, alors le deuxième élément clé est la valeur de la concentration en SDS par rapport à la concentration d'agrégation critique (CAC) et à la nouvelle concentration micellaire critique ( $x_2$ ). Si l'on se trouve à une température supérieure à la LCST, alors le deuxième élément clé est la valeur du rapport massique tensioactif sur polymère, noté R. En jouant sur ces paramètres, nous pouvons obtenir ou bien une couche continue de densité et d'épaisseur variables contenant éventuellement des micelles ou bien une couche discontinue de colloïdes polydisperses.

En condition de solvant meilleure ou égale au solvant  $\theta$ , un des résultats essentiel est que l'addition de SDS provoque la désorption partielle des chaînes de PNIPAM. Le moteur de cette désorption est l'interaction des deux espèces en volume qui retirent des chaînes de polymère de la surface pour former des chapelets en solution. Malgré cette désorption, le PNIPAM présente la particularité de rester adsorbé sur une très grande gamme de concentration en SDS et sa présence à forte concentration en SDS permet de densifier la monocouche de tensioactif saturée.

Aux températures inférieures à la nouvelle LCST, la structure volumique de chapelets chargés n'est conservée à l'interface que dans une gamme de concentration en SDS

intermédiaire entre la CAC et  $x_2$ , et uniquement au sein des zones de la couche interfaciale les plus éloignées de la surface. En revanche, au-delà de la nouvelle LCST, la structure de colloïdes riches en PNIPAM stabilisée par des molécules de SDS rencontrée en volume est conservée à l'interface.

Un dernier point remarquable est que nous avons montré que nous pouvions contrôler la structure de la couche de PNIPAM adsorbée en jouant à la fois sur la température et sur la concentration en SDS. Pour augmenter l'adsorption et obtenir une couche de polymère dense, il suffit d'augmenter la température. Pour conserver une couche diffuse à température élevée, il suffit d'ajouter du SDS. Cette très grande flexibilité est potentiellement intéressante pour des applications spécifiques.

Les propriétés d'adsorption forte du PNIPAM, contrôlables et extrêmement modulables en jouant sur la température et la concentration en SDS, nous ont conduit à envisager ce polymère comme un agent potentiel de contrôle des propriétés de mousses. Nous avons ainsi étudié des films minces constitutifs de ces mousses formés à partir de solutions aqueuses de PNIPAM avec et sans SDS. Nos mesures à l'aide de la Thin Film Balance montrent que, sous certaines conditions de masse molaire, de température et de pression imposée, il est possible de former des films métastables de très grande épaisseur et remarquablement homogènes à partir de solutions de PNIPAM. Ce résultat est en-soi exceptionnel pour un homopolymère neutre. La métastabilité et la grande épaisseur de ces films est la conséquence des interactions répulsives entre queues de polymère adsorbées sur les interfaces du film. La stabilité du film est donc régie par les objets de plus grande dimension et présents en quantités peu importantes. Il est important d'ajouter qu'il existe une corrélation entre l'épaisseur de ces films et l'augmentation de la quantité de PNIPAM adsorbée à l'interface libre quand la température est élevée. En dehors de ces conditions, les films sont instables. Ce phénomène peut être perçu comme un atout dans les cas où l'on souhaite contrôler la rupture. En effet, nous avons montré qu'une petite élévation de température avait des conséquences dramatiques sur la stabilité des films. Ce système permet donc un contrôle du démoussage par la température. L'étude des films minces en présence de SDS révèle une corrélation directe entre l'épaisseur du film et la quantité de polymère adsorbée. La désorption du PNIPAM due à l'interaction avec le SDS entraîne une diminution importante de l'épaisseur des films. Il est ainsi possible de contrôler, dans la limite d'une faible pression imposée, l'épaisseur du film entre 1200 et 120 Å. Ce résultat renforce l'idée d'une stabilisation du film par les chaînes de polymère adsorbées.

D'une façon générale, il existe donc des relations directes entre quantité adsorbée et structure à l'interface libre et propriétés des films minces. Une manière de poursuivre ce travail serait d'une part de quantifier plus précisément les éventuels bénéfices apportés par la présence conjointe de PNIPAM et de SDS sur la stabilité des films par exemple dans le cas où, autour de la concentration  $\chi$ , le PNIPAM rigidifie la monocouche de SDS et se trouve sous la forme de chapelets au sein du film. Il faudrait pour cela poursuivre des mesures de Thin Film Balance et construire des isothermes complets de pression de disjonction. D'autre part, après avoir observé à l'échelle moléculaire les couches adsorbées et à l'échelle microscopique les films minces, il serait intéressant d'étudier cette fois à une échelle macroscopique les mousses formées à partir de solution de PNIPAM et de SDS. Il serait en effet tentant d'essayer d'établir dans ce système fortement interactif des corrélations entre les propriétés aux différentes échelles.

# Annexe : élasticité de surface

## *Introduction*

Les molécules tensioactives utilisées pour former des mousses ou des émulsions ont pour effet de diminuer la tension des interfaces. Toutefois, cette nécessaire réduction de la tension interfaciale n'est pas suffisante pour obtenir une grande stabilité de la dispersion. On attend donc également de la part de ces molécules tensioactives une fonction de stabilisation qui consiste à permettre aux interfaces de résister aux contraintes tangentiels provoquées par l'écoulement de liquide lors du moussage ou de l'émulsification [Benjamins 1998]. Autrement dit, la stabilité à court terme est gouvernée par la rhéologie interfaciale. Une interface couverte de tensioactifs se comporte comme un corps à deux dimensions qui possède ses propres propriétés rhéologiques comme l'élasticité ou la viscosité. Ces propriétés fournissent aux films de liquide séparant des bulles ou des gouttes un mécanisme de stabilisation dynamique qui permet d'éviter la coalescence avant la fin du processus de dispersion.

Nous avons vu au cours de l'étude des films minces l'importance du module dilatationnel de surface. Il intervient en effet dans les équations décrivant la probabilité de fluctuations spatiales et de densité. Sa valeur détermine la stabilité de la dispersion au cours de sa formation. Il semble donc utile de s'intéresser aux propriétés viscoélastiques de l'interface air-solution de PNIPAM pour rechercher des corrélations avec le comportement des films minces de PNIPAM.

Nous allons dans ce qui suit définir le module dilatationnel de surface et présenter comment nous l'avons mesuré. Nous donnerons ensuite les résultats obtenus à l'interface air-solution de PNIPAM.

## *Définitions*

L'élasticité de surface a été définie par Gibbs comme l'augmentation de la tension de surface pour une petite augmentation de l'aire d'un élément de surface :

$$e = \left( \frac{dg}{d \ln A} \right) = \left( \frac{-dp}{d \ln A} \right) \quad \text{Eq. A-1}$$

où  $\gamma$  est la tension de surface,  $\Pi$  la pression de surface et  $A$  l'aire de l'élément de surface. Le module  $\varepsilon$  est une élasticité pure, appelée *élasticité de Gibbs* et notée  $\varepsilon_0$ , dans le cas où il n'y a pas d'échange avec le volume (c'est à dire si le produit  $\Gamma \times A$  est constant) et si de plus la tension de surface acquiert instantanément sa valeur d'équilibre pour la nouvelle adsorption [Benjamins 1998]. Dans ce cas, l'élasticité se déduit de la relation d'équilibre entre la tension de surface et l'adsorption :

$$e_0 = \left( \frac{-d\mathbf{g}}{d \ln \Gamma} \right)_{\text{éq}} \quad \text{Eq. A-2}$$

Expérimentalement, cette valeur limite est obtenue dans le cas de monocouches insolubles [Langevin 2000]

Dans le cas plus général où les processus de relaxation à la surface ou à proximité affectent  $\gamma$  ou  $\Gamma$ , on parle de *module dilatationnel de surface*. Ce module est un module viscoélastique avec une partie élastique qui rend compte de l'énergie stockée récupérable à l'interface et une contribution visqueuse qui reflète la perte d'énergie au cours des processus de relaxation. Une façon de mesurer séparément les contributions élastiques et visqueuses est de soumettre la surface à des oscillations périodiques de faible amplitude à une fréquence angulaire  $\omega$ . Le module dilatationnel de surface  $\varepsilon$  est alors un nombre complexe dont la partie réelle,  $\varepsilon'$ , est l'élasticité,  $\varepsilon_d$ , et la partie imaginaire,  $\varepsilon''$ , est le produit de la viscosité de surface  $\eta_d$  et de la fréquence angulaire  $\omega$ :

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' = \varepsilon_d + i\omega\eta_d \quad \text{Eq. A-3}$$

Expérimentalement, la partie visqueuse du module  $\varepsilon$  se reflète dans une différence de phase  $\phi$  entre la contrainte ( $d\gamma$ ) et la déformation ( $dA$ ). Les contributions élastiques et visqueuses sont donc données par :

$$\begin{aligned} \varepsilon' &= |\varepsilon| \cos \phi \\ \varepsilon'' &= |\varepsilon| \sin \phi \end{aligned} \quad \text{Eq. A-4}$$

### ***Principe et appareil***

Il existe différentes méthodes de mesure de l'élasticité de surface qui se différencient par la gamme de fréquence qu'elles permettent d'explorer. Nous avons choisi d'utiliser un tensiomètre à bulle qui permet d'accéder à une gamme de fréquence comprise entre 0,01 et 1 Hz *a priori* bien adaptée à l'étude de solutions de polymères. Cet appareil offre de plus la possibilité de bien thermostatier l'échantillon.

Nous avons utilisé le tensiomètre à bulle SDT 200 développé par la société IT Concept et exploité par le centre de recherches RHODIA d'Aubervilliers. Cet appareil est décrit au paragraphe III.2.2.2. Il permet de mesurer la tension de surface entre une bulle d'air et une solution par analyse du contour de la bulle grâce à l'équation de Laplace. Le lecteur intéressé trouvera une description plus détaillée de cet appareil dans la référence [Benjamins 1996].

Pour obtenir les composantes élastiques et visqueuses du module dilatationnel de surface, on impose à l'aide du moteur qui asservit la seringue des oscillations sinusoïdales du volume de la bulle d'amplitude  $\Delta V$  à une fréquence angulaire  $\omega$ .  $\Delta V$  est en général inférieur à 15 % du volume initial de la bulle. Au cours de ces oscillations, l'appareil calcule et enregistre simultanément les variations de volume, d'aire et de tension de surface. La Figure A- 1 montre un exemple de réponse au cours du temps de la tension superficielle à l'interface entre la bulle d'air et une solution de PNIPAM à des oscillations sinusoïdales du volume de la bulle. Précisons que la bulle formée à  $t = 0$  est immédiatement soumise aux oscillations. L'encart sur cette figure montre la variation sinusoïdale du volume et la réponse également sinusoïdale de la tension de surface. Une analyse des données par transformée de Fourier donne les valeurs du module  $\epsilon$ , des contributions élastiques et visqueuses  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ , de la phase  $\phi$  et de la tension de surface en fonction du temps. Par ailleurs, comme nous l'avons vu au chapitre III, cet appareil permet de mesurer la tension de surface en fonction du temps,  $\gamma = f(t)$ . Par conséquent, à partir des courbes  $\epsilon' = f(t)$  et  $\gamma = f(t)$ , nous pouvons construire des courbes  $\epsilon' = f(\Pi)$ , où  $\Pi$  est la pression de surface définie par  $\Pi = \gamma_0 - \gamma$  (Figure A- 2).

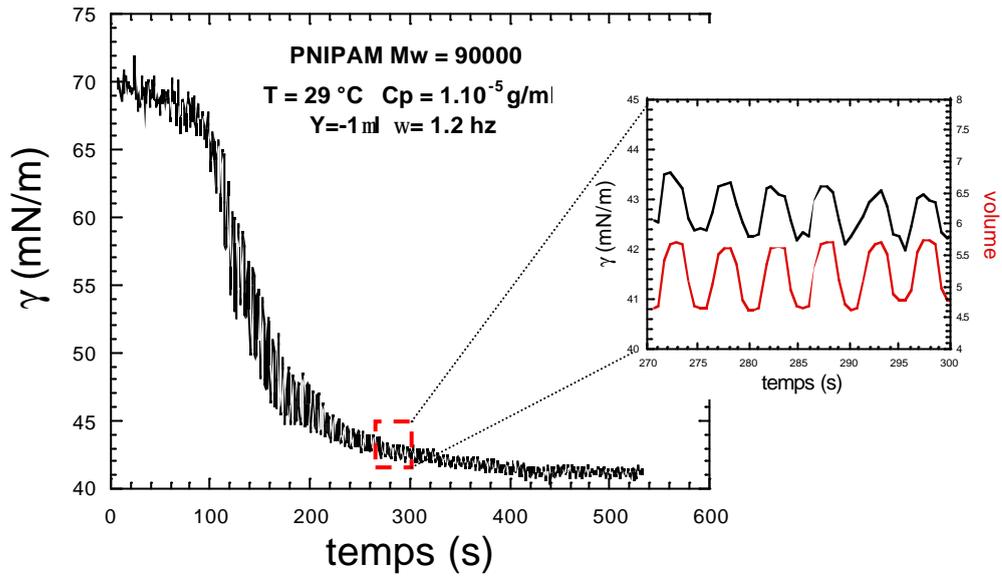


Figure A- 1: Réponse au cours du temps de la tension superficielle à l'interface entre la bulle d'air et une solution de PNIPAM à des oscillations sinusoïdales du volume de la bulle. la bulle est formée à  $t = 0$  et les oscillations immédiatement imposées. L'encart présente la variation sinusoïdale du volume et la réponse également sinusoïdale de la tension de surface à cette sollicitation.

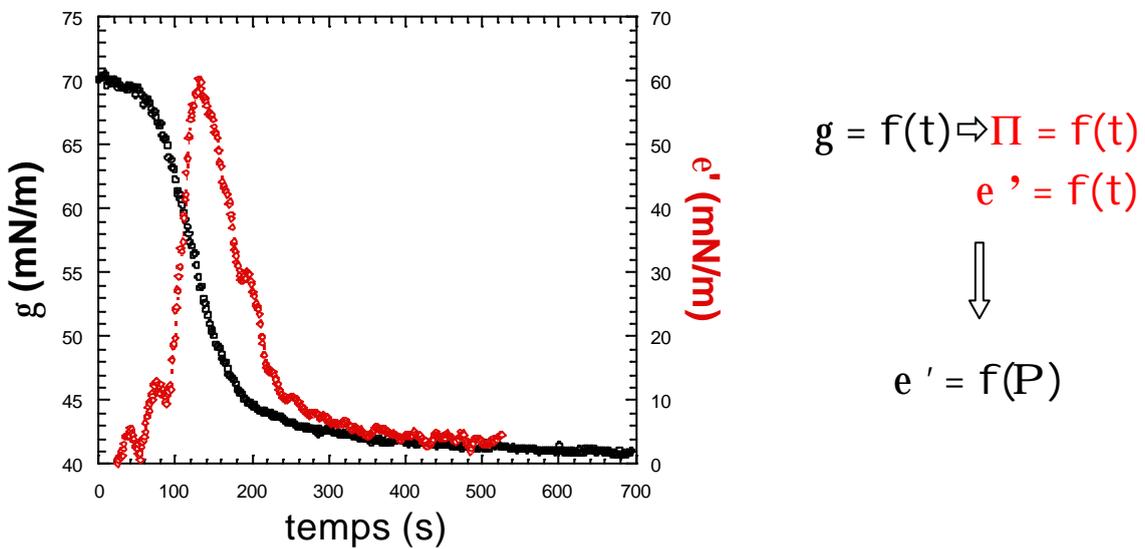


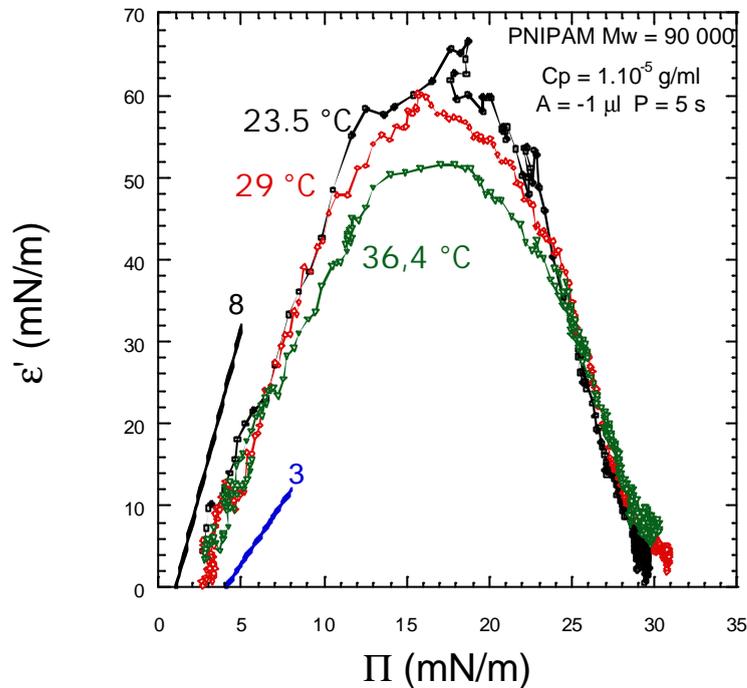
Figure A- 2 : Exemple de variation de la partie réelle (élastique) du module dilatationnelle de surface et de la tension superficielle à l'interface air-solution de PNIPAM en fonction du temps.

## ***Résultats***

Quelles que soient la température dans la gamme 15-42 °C et la concentration en polymère dans la gamme  $1.10^{-5}$ - $1.10^{-3}$  g/ml, la contribution de la partie imaginaire (visqueuse),  $\varepsilon''$ , au module de surface est négligeable devant la contribution de la partie réelle,  $\varepsilon'$  (élastique). Dans la suite, nous ne présenterons que des résultats sur la partie réelle du module de surface.

Pour une concentration en PNIPAM  $C_p = 1$  mg/ml, les mesures révèlent d'une part que la valeur de  $\varepsilon'$  est faible, autour de 3 à 4 mN/m (on mesure  $\varepsilon' = 1$  à 2 mN/m pour l'eau pure), et d'autre part qu'elle ne dépend pas du temps. Ce résultat dépend également très peu de la période des oscillations dans la gamme 5-20 s. L'invariance en fonction du temps s'explique simplement par le fait que l'interface est saturée de chaînes de polymère en un temps très court de l'ordre de quelques secondes. La faible valeur de  $\varepsilon'$  mesurée est interprétée de la façon suivante : lorsque la surface de la bulle est soumise à des oscillations de grande période, autrement dit de fréquence faible, la réaction de la couche de polymère saturée est trop rapide par rapport à la demi-période des oscillations pour pouvoir mesurer une variation importante de la tension de surface. En conséquence, la valeur du module de surface est faible. Pour mesurer des valeurs importantes de ce module, il faudrait recourir à des périodes d'oscillations bien inférieures à une seconde, c'est-à-dire des fréquences bien supérieures au Hertz qui ne sont pas accessibles avec l'appareil utilisé. Une alternative est d'effectuer des mesures dans des conditions où la couche de PNIPAM n'est pas saturée. Ceci est réalisable de façon transitoire au cours de l'adsorption des chaînes dans des conditions où la cinétique d'adsorption des chaînes est lente, c'est-à-dire à faible concentration en polymère. Nous avons donc créé une bulle d'air dans une solution de PNIPAM de concentration  $C_p = 1.10^{-5}$  g/ml que nous avons immédiatement soumis à des oscillations. Nous mesurons ainsi le module de surface en fonction du temps. Par ailleurs nous disposons de la mesure de la pression de surface,  $\Pi = \gamma_0 - \gamma$ , en fonction du temps. A partir de ces deux résultats, nous pouvons construire des courbes du module de surface en fonction de la pression de surface. Nous avons ainsi reporté sur la fig ce type de courbes mesurées sur des solutions de PNIPAM de concentration  $C_p = 1.10^{-5}$  g/ml à différentes températures. Ces courbes présentent donc la variation de l'élasticité de surface lorsque l'adsorption évolue depuis l'interface nue ( $\Pi = 0$ ) jusqu'à la saturation ( $\Pi \sim 30$  mN/m). Quelle que soit la température, nous observons une allure relativement symétrique en cloche qui diffère largement des résultats obtenus dans le

cas de protéines ou d'autres polymères comme la méthylcellulose [Benjamins 1998, Puff



1999, Guillot communication personnelle]. Un maximum apparaît lorsque la pression de surface atteint environ la moitié de sa valeur d'équilibre. Nous n'interpréterons ici que les deux extrêmes de la courbe.

Figure A-3 : Effet de la température sur les courbes  $\epsilon' = f(\Pi)$ .

La partie initiale de la courbe, aux faibles pressions, peut être interprétée par le modèle de Douillard *et al.* [Puff 1998, Aguié-Béghin 1999]. Ce modèle thermodynamique développé à partir d'arguments de lois d'échelle relie le module dilatationnel de surface à la pression de surface par un exposant,  $\gamma$ , qui caractérise la qualité du solvant pour la couche interfaciale. Les auteurs montrent que loin de la saturation et tant que l'équilibre thermodynamique générale est respecté le module de surface,  $\epsilon$ , varie linéairement avec la pression de surface,  $\Pi$ , selon

$$\epsilon = \gamma \Pi$$

Eq. A-5

$y$  est l'équivalent à deux dimensions de l'exposant de Flory,  $v$ . Le tableau présente les valeurs attendues de  $v$  et de  $y$  suivant la qualité du solvant.

Tableau A-1: Effet de la qualité du solvant sur les valeurs de l'exposant de Flory,  $n$ , et de l'exposant  $y$ .

Qualité du solvant	$v$	$y$
mauvais solvant	1/3	$\infty$
solvant $\theta$	1/2	8
bon solvant	3/5	3

Nos courbes montrent que  $\varepsilon$  varie linéairement avec  $\Pi$  sur environ 5 mN/m (Figure A-3) et que la pente se situe entre 3 et 8 ce qui rend compte d'une qualité de solvant pour la couche adsorbée intermédiaire entre bon solvant et solvant  $\theta$ .

La limite forte pression de surface s'explique de la même manière que précédemment, à savoir que la couche saturée a un temps de réponse court devant la durée de l'oscillation, ce qui conduit à une faible valeur de l'élasticité de surface.

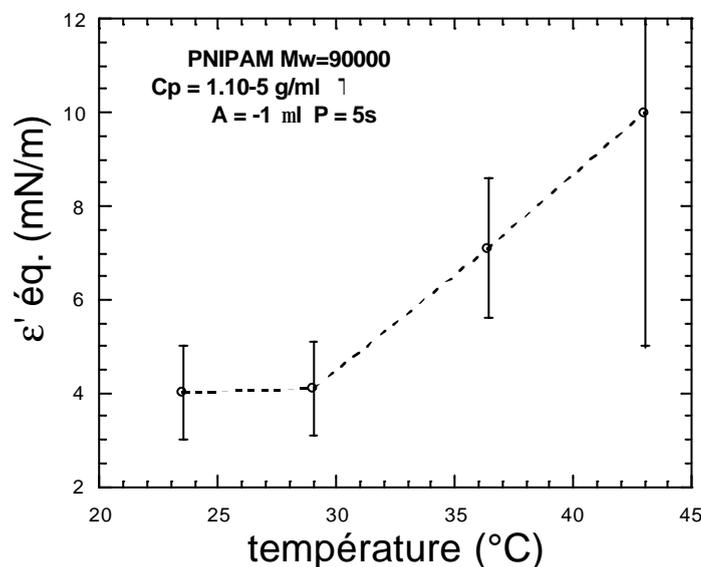


Figure A- 4 : Effet de la température sur la partie élastique du module dilatationnel de surface à l'équilibre (temps longs, couche saturée).

Nous avons reporté sur Figure A- 4 la variation de la partie élastique du module dilatationnel de surface à l'équilibre, c'est à dire aux temps longs pour lesquels la pression de surface a atteint sa valeur maximale, et pour une fréquence de 0,2 Hz et une concentration en

PNIPAM de  $1.10^{-5}$  g/ml. Même si les barres d'erreur sont grandes, la tendance est l'augmentation de l'élasticité de surface avec la température. Cette augmentation de  $\varepsilon'$  peut-être corrélée avec l'augmentation de la compacité de la couche de PNIPAM à l'interface eau-air quand la température augmente révélée par réflectivité des neutrons.

Une augmentation du module de surface devrait se traduire par une élévation de la stabilité des films minces formés à partir de solutions de PNIPAM. Toutefois, il n'est pas possible à partir des résultats obtenus dans une fenêtre de fréquence réduite et à une concentration en polymère 100 fois plus faible que celle utilisée pour former des films minces d'établir une quelconque corrélation avec les mesures de Thin Film Balance.

## Références bibliographiques

- Adamson A.W. *Physical Chemistry of Surfaces* Fourth Edition **1982** John Wiley & Sons
- Aguié-Béghin V., Leclerc E., Daoud M., Douillard R., *J. Coll. Interf. Sci.* **1999**, 214, 143
- Asnacios A., Espert A., Colin A., Langevin D. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 26, 4974
- Bélorgey O., Benattar J.J., *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 313
- Benjamins J., Cagna A., Lucassen-Reynders E.H. *Colloids Surf. A* **1996**, 114, 245
- Benjamins J., Lucassen-Reynders E.H. *Proteins at Liquid Interfaces* D. Möbius and R. Miller (Editors) **1998** Elsevier Science B.V., 341
- Bergeron V., Hanssen J.E., Shoghl F.N., *Colloids Surf.* **1997**, 123-124, 609
- Bergeron V., *J. Phys. : Condens. Matter* **1999**, 11, R215
- Bergeron V., Langevin D., Asnacios A., *Langmuir* **1996**, 12, 1550
- Bergeron V., *Langmuir* **1997**, 13, 3474
- Bergeron V., Radke C. *Langmuir* **1992**, 8, 3020
- Bergeron V., Waltermo A., Claesson P.M. *Langmuir* **1996**, 12, 1336
- Binkert Th., Oberreich J., Meewes M., Nyffenegger R., Ricka J., *Macromolecules* **1991**, 24, 5806
- Boutris C., Chatzi E.G., Kiparissides C., *Polymer* **1997**, 38, 2567
- Cabane B. *J. Phys. Chem.* **1977**, 81, 1639
- Cabane B., Duplessix R. *Coll. Surf.* **1985**, 13, 19
- Cabane B., Duplessix R. *J. Phys.* **1982**, 43, 1529
- Cabane B., Duplessix R. *J. Phys.* **1987**, 48, 651
- Chari K. Hossain T.Z. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 8, 3303
- Chee C.K., Rimmer S., Soutar I., Swanson L., *Polymer* **1997**, 38, 483
- Chen J.P., Hoffman A.S. *Biomaterials* **1990**, 11, 631
- Claesson P.M., Ederth T., Bergeron V., Rutland M.W., *Adv. Coll. Interf. Sci.* **1996**, 67, 119
- Cooke D.J., Blondel J.A.K., Lu J.R., Thomas R.K., Wang Y., Han B., Yan H., Penfold J., *Langmuir* **1998**, 14, 1990
- Cooke D.J., Dong C.C., Lu J.R., Thomas R.K., Simister E.A., Penfold J., *J. Phys. Chem.* **1998**, 102, 4912
- Creeth A.M., Cummins P.G., Staples, E.J., Thompson L., Tucker I., Penfold J., Thomas R.K., Warren N., *Faraday Discuss.* **1996**, 104, 245

Creeth A.M., Staples, E.J., Thompson L., Tucker I., Penfold J., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92, 589

De Gennes P.G. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8407

De Gennes P.G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*, **1979**, Cornell University Press : Ithaca, New York

De Gennes P.G., *C. R. Acad. Sci Paris* **1991**, 313, 1117

De Gennes P.G., *Macromolecules* **1981**, 14, 1637

De Gennes P.G., Pincus P. *J. Phys.* **1983**, 44, L-241

Derjaguin B., Churaev N.V. *J. Colloid Interface Sci.* **1978**, 66, 389

Derjaguin B., Churaev N.V., Muller V.M. *Surface Forces* **1987**, Consultants Bureau, New York

Derjaguin B., Obuchov E. *Acta Phys. URSS* **1936**, 5, 1

Derjaguin B.V., Gutop Y., *Kolloid. Zh.* **1961**, 24, 431

Di Meglio JM, Ober R., Paz L., Taupin C., Pincus P. *J. Phys.* **1983**, 44, 1035

Durand A. Thèse de doctorat de l'Université Paris VI, **1998**

Espert A., Omarjee P., Bibette J., Leal Carderon F., Mondain-Monval O., *Macromolecules* **1998**, 31, 7023

Evans D.F., Wennerström H *The Colloidal Domain* **1999**, 2<sup>d</sup> edition Wiley-VCH

Fleer G.J., Cohen Stuart M.A., Scheutjens J.M.H.M., Cosgrove T., Vincent B. 1993, *Polymers at Interfaces*, Chapman & Hall, London

Folmer B.M., Kronberg B., *Langmuir* **2000**, 16, 5987

Fujishige S., Kubota K., Ando I., *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 3311

Gao J., Wu C., *Macromolecules* **1997**, 30, 6873

Goddard E.D., Ananthapadmanabhan K .P. (Editors) *Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins* **1993** CRC Press, Boca Raton

Goddard E.D., Hannan R.B *J. Coll. Interf. Sci* **1976**, 55, 73

Gorelov A.V., Du Chesne A., Dawson K.A., *Physica A* **1997**, 240, 443

Guiselin O. Thèse de doctorat de l'Université Paris VI, **1992**

Guiselin O., Lee L.T., Farnoux, B., Lapp, A. *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 4623

Heskins M. and Guillet J.E., *J. Macromol. Sci.-Chem. A2* **1968**, 1441

Hu, T., Gao J., Wu C. *J. Macromol. Sci.-Phys.* **2000**, B39, 407

Israelachvili J. *Intermolecular and Surfaces Forces* **1992**, 2<sup>d</sup> edition, Academic Press, London

Ivanov I.B. (Ed.) *Thin Liquid Films Fundamentals and Applications* **1988**, M. Dekker, New York

Jean B., Lee L.T., Cabane B., *Colloid Polym. Sci.* **2000**, 278, 764-770

Jean B.; Lee L.-T.; Cabane B., *Langmuir* **1999**, 15, 22 , 7585-7590

Jean, B. ; Bokias, G. ; Lee, L.T. ; Iliopoulos, I. ;Cabane, B., *soumis à Macromolecules*

Jones M.N., *J Colloid Interface Sci* **1967**, 23, 36

Kalbanov A, Wennerström H, *Langmuir* **1996**, 12, 276

Kanda A., Duval M., Sarazin D., Francois J, *Polymer* **1985**, 26, 406

Kashschiev D., Exerowa D., *J. Colloid Interf. Sci* **1980**, 77, 501

Kawaguchi M., Saito W., Kato T, *Macromolecules* **1994**, 27, 5882

Kawaguchi S., Imai G., Suzuki J., Miyahara A., Kitano T., Ito K., *Polymer* **1997**, 38, 12, 2885

Klein J., Luckham P.F., *Nature* 1982, 300, 429

Klein J., Pincus P., *Macromolecules* **1982**, 15, 1129

Kokufuta E., Zhang Y.Q., Tanaka T., Mamada A. *Macromolecules*, **1993**, 26, 1053

Kubota K., Fujishige S., Ando I., *Polym. J.* **1990**, 22, 15

Ladefoged C., Cagna A., Gormsen E. ? ? ?

Lange H., *Kolloid Z. Z. Polym.* **1971**, 243, 101

Langevin D. *Problèmes d'interfaces dans les milieux confinés*, **2000**, cours de l'Ecole Doctorale de Physique de la Région parisienne

Lee L. T., Jean B., Menelle, A., *Langmuir* **1999**, 15, 9, 3267-3272

Lee L.T., *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **1999**, 4, 205

Lionti-Addad S., di Meglio J.-M. *Langmuir* **1992**, 8, 324

Lu J.R., Blondel J.A.K., Cooke D.J., Thomas R.K., Penfold J., *Progr. Colloid Polym. Sci.* **1996**, 100, 311

Lu J.R., Purcell I.P., Lee E.M., Simister E.A, Thomas R.K., Rennie A.R., Penfold J., *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, 174, 441

Lu J.R., Su T.J., Thomas R.K., Penfold J., Richards R.W., *Polymer* **1996**, 37, 109

Meewes M., Ricka J., de Silva M., Nyffenegger R., Binkert Th., *Macromolecules* **1991**, 24, 5811

Meunier, F., Elaïssari A., Pichot C., *Polym. Adv. Tech.* **1994**, 6, 480

Millet F. Thèse de doctorat de l'Université Paris VI, **1999**

Mondain-Monval O., Espert A., Omarjee P., Bibette J., Leal-Calderon, F., Philip J, Joanny J.F. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 80, 8, 1778

Mylonas Y., Karayanni, K., Staikos G., *Langmuir* **1998**, 14, 6320

Mylonas Y., Staikos G., Lianos P., *Langmuir* **1999**, 15, 7172

Nagahama K., Inomata H., Saito S., *Fluid Phase Equilibria* **1994**, 96, 203

Nagarajan R., Ruckenstein E., *J. Coll. Interf. Sci.* **1979**, 71, 580

Ober R., Paz L., Taupin C., Pincus P. *Macromolecules* **1983**, 16, 50

Pichot C. *et al.*, *L'Actualité Chimique* **1999**, 3, 5

Prud'homme R.K., Khan S.A. (Eds) *Foams* **1996**, Marcel Dekker, New York

Puff N., Cagna A., Aguié-Béghin V., Douillard R., *J. Coll. Interf. Sci.* **1998**, 208, 405

Purcell I.P., Lu J.R., Thomas R.K., Howe A.M., Penfold J., *Langmuir* **1998**, 14, 1637

Rennie A.R., Crawford R.J., Lee E.M., Thomas R.K., Crowley T.L., Roberts S., Qureshi M.S., Richards, R.W. *Macromolecules* **1989**, 22, 3466

Richardson R.M., Pelton R., Cosgrove T., Zhang J. *Macromolecules* **2000**, 33, 6269

Ricka J., Meewes M., Nyffenegger R., Binkert Th., *Phys. Rev. Lett.* **1990**, 24, 5, 657

Saito W., Kawaguchi M., Kato T., Imae T., *Langmuir* **1996**, 12, 5947

Salager J.L., Andérez J.M., Forgiarini A., *L'actualité Chimique* **1999**, 4, 10

Scheludko A. *Adv. Colloid Interface Sci.* 1967, 1, 391

Scheutjens J.M.H.M., Fleer G.J. *J. Phys. Chem* **1980**, 84, 178

Schild H.G., Muthukumar M., Tirrell D.A. *Macromolecules* **1991**, 24, 948

Schild H.G., *Prog. Polym. Sci.* **1992**, 17, 163-249

Schild H.G., Tirrell D.A. *J. Phys. Chem* **1990**, 94, 4352

Schild H.G., Tirrell D.A. *Langmuir* **1991**, 7, 665

Schmitt F.J., Park C., Simon J., Ringsdorf H., Israelachvili J. *Langmuir* **1998**, 14, 2838

Shibayama M., Suetoh Y., Nomura S., *Macromolecules* **1996**, 29, 6966

Shirahama K., Tsuji K., Takagi T., *J. Biochem* **1974**, 75, 309

Staikos G., *Macromol. Rapid. Commun.* **1995**, 16, 913

Tam K.C., Ragaram S., Pelton R.H. *Langmuir*, **1994**, 10, 418

Tam K.C., Wu X.Y., Pelton R.H., *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* **1993**, 31, 963

Tam K.C., Wu X.Y., Pelton R.H., *Polymer* **1992**, 33, 436

Tanahashi T., Kawaguchi M., Honda T., Takahashi A., *Macromolecules* **1994**, 27, 606

Tanford C. *The Hydrophobic Effect : Formation of Micelles and Biological Membranes* 2<sup>nd</sup> edition **1991** Krieger Publishing Company, Malabar

Théodoly O. Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI, **1999**

Velev O.D., Gurkov T.D., Borwankar R.P., *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, 159, 497

Velev O.D., Gurkov T.D., Ivanov I.B., Borwankar R.P., *Phys. Rev. Letters* **1995**, 75, 264

Vink H., *Eur. Polym. J.* **1971**, 7, 1411

Walter R., Ricka J., Quellet Ch., Nyffenegger, Binkert Th., *Macromolecules* **1996**, 29, 4019

Waltermo A., Claesson P.M., Simonsson S., Manev E., Johansson I., Bergeron V., *Langmuir* **1996**, *12*, 5271

Wang X., Qiu X., Wu C. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2972

Winnik F.M., Ringsdorf H., Venzmer J. *Macromolecules* **1990**, *23*, 8, 2415

Wu C., Zhou S., *Macromolecules* **1995**, *28*, 5388

Wu X.Y., Pelton R.H., Tam K.C., Woods D.R., Hamielec A.E. *J. Polym. Sci. :Part A : Polym. Chem.* **1993**, *31*, 957

Zhang J., Pelton R., *Colloids and Surfaces A* **1999**, *156*, 111-122

Zhang J., Pelton R., *Journal of Polymer Science Part A* **1999**, *37*, 2137-2143

Zhang J., Pelton R., *Langmuir* **1999**, *15*, 4018-4020

Zhang J., Pelton R., *Langmuir* **1999**, *15*, 5662-5669

Zhou G., Elaïssari A., Delair T., Pichot C., *Colloid Polym. Sci.*, **1998**, *276*, 1131

Zhu P.W., Napper D.H. *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, *164*, 489



## Résumé de la thèse

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre général de la compréhension des phénomènes interfaciaux qui gouvernent les propriétés des systèmes à grand rapport surface sur volume comme les mousses ou les émulsions. Plus particulièrement, dans un premier temps, une étude a été menée sur l'interface entre l'air et une solution aqueuse contenant à la fois des chaînes de poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) et des molécules tensioactives de dodécyl sulfate de sodium (SDS). Le PNIPAM est un polymère neutre thermosensible qui précipite au-delà de  $T_c = 32\text{ °C}$  et qui est exceptionnellement tensioactif. De plus, en volume, à partir d'une concentration critique en SDS appelée CAC, le PNIPAM et le SDS interagissent pour former des complexes polymère-tensioactif. Grâce à la technique de la réflectivité des neutrons, les différentes structures adoptées par ce système mixte à l'interface air-solution en fonction de la température et de la concentration en SDS ont été identifiées. En particulier, il a été montré que pour le polymère seul et à des concentrations en SDS inférieures à la CAC, la densité d'adsorption du polymère augmente très fortement avec la température et n'est pas affectée par la présence de tensioactifs. Au-delà de la CAC, l'adsorption du polymère diminue avec la concentration en SDS; D'une façon générale, il a été montré que les structures interfaciales étaient gouvernées par les structures et les interactions en volume et qu'ainsi un contrôle de l'interface était rendu possible par une bonne connaissance des propriétés en volume. Dans un deuxième temps, le problème de l'interaction entre deux interfaces a été abordé en étudiant des films minces de mousses formés à partir de solutions aqueuses de PNIPAM, avec et sans SDS. Les résultats montrent que, sous certaines conditions, il est possible de former des films liquides métastables étonnamment épais et remarquablement homogènes à partir de solutions de PNIPAM. Ces films sont stabilisés par les interactions répulsives entre queues de polymère adsorbées sur les interfaces du film. L'addition de SDS entraîne une diminution importante de l'épaisseur des films. Dans tous les cas, avec et sans tensioactifs, une corrélation directe entre l'épaisseur des films de mousse et la quantité de PNIPAM adsorbée à l'interface libre a été établie.