

Université Pierre et Marie Curie

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

Présentée par

Cécile MONTEUX

**DYNAMIQUES D'INTERFACES LIQUIDES
REACTIVES**

Soutenue le 4 Juillet 2013

Jury :

Dr. François Graner
Prof. Jan Vermant
Prof. Catherine Barentin
Dr. Mathieu Joanicot
Dr. Dominique Langevin
Prof. Axel Buguin

Matière et Systèmes Complexes
KU Leuven
Univ. Claude Bernard, Lyon
Saint-Gobain Recherche
Université Paris-Sud, Orsay
Institut Curie

Rapporteur
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Président

Remerciements

Mes remerciements vont en premier lieu aux trois personnes qui m'ont lancée et encouragée dans ce métier de chercheur : Vance Bergeron, mon directeur de thèse qui m'a convaincue de faire une thèse alors que cela ne faisait pas partie de mes plans. Les conversations que nous avons eues lors de ma thèse m'inspirent encore aujourd'hui ; Gerald Fuller avec qui j'ai fait mon postdoc à Stanford et avec qui je prends encore beaucoup de plaisir à collaborer régulièrement; enfin, François Lequeux avec qui j'ai beaucoup travaillé ces 7 dernières années. J'ai beaucoup appris d'un point de vue scientifique et je le remercie sincèrement pour les nombreuses opportunités qu'il m'a offertes à travers le coencadrement de thésards ou des contacts industriels et académiques.

Ensuite, je voudrais remercier les étudiants brillants que j'ai eu la chance d'encadrer : Astrid Tay, Eloise Chevallier, Sandrine Le Tirilly, Rémi Deleurence et très récemment Corentin Trégouët: c'est la relation de confiance que l'on tisse au quotidien avec ces apprentis chercheurs qui rend ce métier fabuleux d'un point de vue humain! Et ce sont eux, tout le monde le sait, qui font avancer les projets.

Au laboratoire, je voudrais dire merci aussi aux autres collègues Patrick Perrin, Nadège Pantoustier, Nicolas Sanson, Christophe Tribet et Laurence Talini avec qui j'ai encadrés des étudiants. Les discussions scientifiques diverses et variées avec eux m'ont toujours beaucoup inspirée. Un grand merci aussi à Hélène Montes qui m'a aidée dans certains moments difficiles. Je remercie enfin Christian Fréty pour la grande liberté qu'il laisse aux chercheurs du laboratoire. Merci biensur également à tous les ITA qui font tourner le labo, Mohamed Hanafi, Armand Hakopian, Annie Gille-Gorguet, Flore Lasaone, Ludovic Olanier, Freddy Martin, Bruno Bresson et enfin Guylaine Ducouret qui structure le bazar de l'escalier C !

Ce qui rend également ce métier de chercheur si unique, c'est la possibilité de collaborer avec de s personnes de milieux très différents : tout d'abord les industriels, D. Bendejacq chez Rhodia et ses idées lumineuses ; C. Geffroy, S. Schreiber et S. Bône chez Givaudan : je les remercie vivement pour cette collaboration sur les capsules qui nous a inspirés et a lancé notre équipe sur de nouvelles et jolies questions scientifiques. Enfin, je remercie les nombreuses personnes chez Saint-Gobain que je côtoie à travers la Chaire Saint-Gobain-ESPCI-Ecole Polytechnique et aussi pour la thèse de Rémi : Mathieu Joanicot, H. Lannibois, M. Lamblet, C. Pameix, T. Saison, G. Duisit, M. Malheiro et il y en a bien d'autres, notamment toute la cellule Phi Zero! C'est un honneur et un vrai plaisir de travailler avec SGR. J'en profite pour dire merci à mes collègues de la 'Chaire' : JB d'Espinose, N. Lequeux, S. Biemann et T.Gacoin. J'ai aussi beaucoup appris en collaborant avec des chercheurs ayant des expertises variées : je cite en vrac H. Stone, A. Crosby, E. Dufresne, M. Doi, D. Vlassopoulos, B. Loppinet, R. Colby... Plus près, j'ai adoré collaborer avec I. Cantat, A. Saint-Jalmes, V. Vié et S. Beaufiles à l'IP Rennes, ainsi que F. Doumenc, B. Guerrier au FAST et L. Limat à MSC. Enfin, M. Reyssat du MMN avec qui je démarre une jolie collaboration. Et puis j'ai beaucoup appris pendant des discussions informelles avec d'autres chercheurs que je n'ai pas cités...

Pour finir, un grand merci aux membres du jury d'avoir accepté d'examiner et rapporter ce travail : J. Vermant, C. Barentin et F. Graner, les rapporteurs ainsi que M. Joanicot, D. Langevin et A. Buguin.

Sommaire

Ce mémoire d'habilitation à diriger des recherches comprend

- un CV détaillé, comprenant la liste des encadrements, des responsabilités collectives, les publications et communications – pages 3 à 11
- une introduction générale – pages 12-13
- un résumé de mes travaux (Sections 1 et 2)- pages 14 à 51
- un résumé de mes projets (Section 3)- pages 52 à 63
- 5 publications

Curriculum Vitae

Dr Cécile MONTEUX 35 ans 2 enfants CR2-CNRS-section 11 Entrée au CNRS le 01/10/2007	Laboratoire Physico-chimie des Polymères et Milieux Dispersés UMR 7615 ESPCI - 10, rue Vauquelin - 75005 Paris Tél. : 01 40 79 51 63 cecile.monteux@espci.fr
--	--

Parcours

- 2011- présent Chargée de recherche 1^{ère} classe CNRS au PPMD, ESPCI
- 2007-2011 Chargée de recherches (2^{ème} classe) CNRS (PPMD, ESPCI)
- 2006-2007 Postdoc au PPMD, ESPCI (avec F. Lequeux)
Mouillage de solutions de polymères en présence d'évaporation
- 2005 Postdoc, Department of Chemical Engineering, Stanford University, CA, USA (avec G. Fuller)
Propriétés mécaniques d'interfaces recouvertes de particules
- 2001-2004 Thèse au Laboratoire de Physique Statistique, Ecole Normale Supérieure, Paris
" Adsorption et rhéologie de surface de complexes polyélectrolytes-tensioactifs »
(directeur V. Bergeron).
- 2000-2001 DEA de Physique des liquides
- 1997-2000 Ecole de Physique Chimie Polymère Matériaux (Strasbourg), Major de promotion

Enseignement/responsabilités collectives

- Travaux Pratiques en 2007-2008 en Rhéologie** (Elèves de 2^{ème} année de l'ESPCI, 35 heures)
- Préceptorats de Matériaux Macromoléculaires** (cours de JL Halary) (Elèves de 2^{ème} année de l'ESPCI, 12 heures par an)
- Responsable de la chaire Saint-Gobain-ESPCI-Ecole Polytechnique** (environ 100 heures de travail par an- budget de 260000 euros par an). Depuis Mars 2009, j'ai pris la responsabilité de la Chaire « Matériaux et surfaces actives » – issue d'un partenariat entre l'ESPCI, l'Ecole Polytechnique et la société Saint-Gobain. Cette chaire comporte un volet recherche et un volet enseignement:

-Volet enseignements :

- organisation d'une option commune Polytechnique-ESPCI comprenant un programme d'une trentaine d'heures de cours dans le domaine des 'Matériaux et des Surfaces Actives' consistant en des conférences de 3 heures données par des professeurs étrangers ou Français (exemples : H. Stone et Kahn (Princeton), J. Speck (UCSB), A. Cheetam (Cambridge), T. Russell (U. Mass), B. Berge (Varioptic), P. Damman (U. Mons), A. Crosby (U Mass), P. Hosoi (MIT)...

- Attribution de bourses de 4^{ème} année pour les élèves (sélection des dossiers et entretiens...)
- Sélection des stagiaires ESPCI de 2^{ème} année envoyés dans les centres de recherche SG à l'étranger

-Volet recherche :

Nous travaillons pour **faire émerger des sujets de recherche en collaboration avec Saint-Gobain et l'École Polytechnique** en faisant des appels d'offres auprès des chercheurs de l'ESPCI et en participant au comité de recherche exploratoire chez Saint-Gobain recherche pour sélectionner les projets à financer. Nous lançons environ 2 stages de M1 ou M2 et 1 à 2 thèses CIFRE par an à l'ESPCI.

Nous invitons des **Professeurs étrangers** (8 semaines par an) pour des courts séjours de recherche dans des laboratoires de l'ESPCI et organisation de leurs séminaires de recherche et de leur visite de l'ESPCI. Par exemple H. Stone (Princeton), W. Poon (Edinburgh), Efros (Moscou), Fuseya (Tokyo), Dalnoki-Veress (Mac Master, Canada), Butt (Mainz MPI Polymer Forshung), Andrey Dobrynin, (University of Connecticut), Budhani (NPL New Delhi)...

Encadrement

Doctorants

1. Astrid Tay, Ingénieur ESPCI, 2006-2009, thèse CIFRE avec Rhodia, coencadrée avec François Lequeux. *Dynamique de mouillage et de séchage d'une goutte d'eau sur un film de polymère hydrosoluble* » soutenue le 27/11/2009. Astrid Tay est à présent ingénieur de recherche chez Rhodia à Shanghai (Chine)
2. Eloise Chevallier, Ingénieur ESPCI, 2009-2012, thèse UPMC. Coencadrée avec C. Tribet et F. Lequeux. « *Cascades d'effets induits par la lumière aux interfaces liquides – du photosurfactant à la mousse.* » soutenue le 9 Octobre 2012. E. Chevallier est en CDI chez Rhodia à Bordeaux
3. Sandrine Le Tirilly, Ingénieur ESPCI, 2010-2013, thèse industrielle Givaudan, coencadrée avec P Perrin et N. Pantoustier. « *Encapsulation de parfum par assemblage de polymères couche-par-couche sur des gouttes d'huile* »
4. Rémi Deleurence, Ingénieur ESPCI, 2012-2015, thèse CIFRE avec Saint-Gobain, coencadrée avec F. Lequeux. « *Mousses stabilisées par des mélanges de latex et de tensioactifs* »

Stagiaires au niveau M1 et License

1. Anissa Aoujdit (License professionnelle) 1 mois, 2007 ;
2. Eloise Chevallier (3^{ème} année de l'ESPCI), 3 mois 2008 ;
3. Sabrina Hocine (3^{ème} année de l'ESPCI), 2 mois 2008 ;
4. Maëlle Fisson (1^{ère} année ESPCI), 1 mois 2009 ; 1 article
5. Pauline Paris (License Professionnelle), 1 mois, 2009 ; 1 article
6. Yann Cohin, Projet de 3^{ème} année de l'ESPCI, 3 mois (Mai-Juillet 2010) – 1 article ;
7. Kevin Jourde (4 mois Septembre-Décembre 2010) élève en 2^{ème} année de l'ESPCI double cursus ESPCI-Supoptique ; 1 article
8. Paul Rouschmeyer (3^{ème} année de l'ESPCI), 3 mois 2011,

9. Adalberto Piacentini (3^{ème} année de l'ESPCI), 2 mois, 2011 ;
10. Aurélien Thorette (L3 ENS Lyon), 2 mois, 2011 ;
11. Stéphanie Lockhart (L3 ENS Lyon), 2 mois, 2011 ;
12. Cécile Barge, Double diplôme ESPCI-Supoptique, 4 mois (Automne 2011) ;
13. Clémentine Bouyé, Double diplôme ESPCI-Supoptique, 4 mois (Automne 2011)
14. Hélène Parant (3^{ème} année de l'ESPCI), 2,5 mois, 2013

Stagiaires au niveau M2

1. Weiqing Fang, Master Professionnel, Paris Ouest, 5 mois (Mines de Douai)- Mars - Aout 2010 – coencadrement L. Talini, N. Sanson « *Adsorption de microgels thermosensibles à l'interface eau-air* »
2. Alexandre Mamane, élève de l'ENS Lyon, Master 2 de l'Université C. Bernard, 4 mois (Avril-Aout 2010), coencadrement F. Lequeux « *Dynamique d'adsorption de tensioactifs photostimulables à l'interface eau-air* » 1 article publié, 1 en cours d'écriture
3. Rémi Deleurence, ESPCI en M2 Chimie des Matériaux, UPMC, 5 mois (Février -Juin 2012) - « *Mousses de particules* »
4. Geraldine Lam, Magistère ENS Ulm, M2 Chimie des Matériaux, 5 mois (Février-Juin 2012)- *Capsules de polymères*
5. Corentin Tregouet Ecole Polytechnique, 5 mois (Février 2013-Juin 2013)- *Capsules de polymères*

Accueil d'étudiants en échange

1. Anna von Berg, en stage de Master avec E. Dufresnes à Yale, sur les « Marangoni Tweezers » (2012)
2. D. Leiske, étudiante en thèse chez G. Fuller pour des expériences de mouillage de gouttes d'eau recouvertes de tensioactifs (2010).
3. Tadashi Kajiya, en thèse avec Masao Doi (Japon) venu 3 mois au PPMD pour étudier le séchage de solutions aqueuses de polymères hydrosoluble (2008)

Contrats industriels et académiques

1. Rhodia. Thèse CIFRE d'Astrid Tay. Contact D. Bendejacq

2. Givaudan (parfums). Thèse de Sandrine Le Tirilly, sur l'encapsulation de parfums (démarrage Mars 2010, contact C. Vautrin et S. Bone).

3. Saint-Gobain

- **2 contrats de prestation** (total 17000 euros pour 2 stagiaires en 2011 et 2012), qui ont conduit au lancement d'une thèse CIFRE
- **Thèse CIFRE** de R. Deleurence que j'encadre depuis octobre 2012 (contrat d'accompagnement 60000 euros)

4. Réseau européen Softcomp - Le laboratoire est membre de ce réseau européen de matière molle. Je centralise les demandes du laboratoire en ce qui concerne les missions et les nouvelles collaborations.

5. Réseau européen Beyond Everest- Le laboratoire est partenaire d'un programme européen destiné à développer la reconnaissance internationale de l'université de Sofia en Bulgarie. Au même titre que l'université d'Oxford, le Max Planck Institute, l'ESPCI s'est engagée à guider l'Université de Sofia pour l'achat d'équipements lourds, pour accueillir des chercheurs bulgares et les former sur les thématiques de recherche sur lesquelles nous sommes experts. Je suis en contact avec N. Denkov de Sofia University qui est responsable de la formation des chercheurs bulgares sur les thématiques liées à la synthèse de matériaux fonctionnels et leurs applications : nous participons à l'organisation de workshops communs entre nos institutions et de courts séjours des chercheurs bulgares dans nos laboratoires.

6. Porteur du Projet Stanford-France de la fondation France-Stanford Center for Interdisciplinary Studies – 13000 dollars

J'ai porté en 2012 un projet de recherche en collaboration avec G. Fuller (Stanford University) et mes collègues à l'ESPCI (Patrick Perrin, Nadège Pantoustier, G. Ducouret) avec financement de 9 semaines de séjour pour S. Le Tirilly, G. Fuller et moi.

7. Membre du réseau européen ITN Somatai coordonné par P. Lang (FZ Juelich)- Financement d'une thèse à partir de Septembre 2013. Membre du gender equality board du réseau

8. Porteur de l'ANR Jeune-Chercheur, INTERPOL depuis Novembre 2012, budget 199000 euros. Thèse financée à partir de Septembre 2013

Vulgarisation et organisation de workshops

-Participation à l'écriture d'une page (en anglais) **Wikipedia** sur les mousses, surfactants etc... collectivement avec plusieurs membres du GDR mousses.

Organisation d'un workshop sur les « particules aux interfaces » à l'ESPCI (2011) dans le cadre du GDR mousses en collaboration avec AL Bianco et E. Lorenceau: la journée a été consacrée à la présentation d'articles importants dans ce domaine par plusieurs membres du GDR.

Distinction - Prix Jean Langlois pour la diffusion de la Recherche (2009)

Publications

- P1. « The evaluation of interdigitated array electrodes for measurement of catecholamines and indoleamines », J.Senior, A.Shah, C.Monteux, V.De Biasi, *J. of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 24, 843-848, (2001)
- P2. « Adsorption of oppositely charged polyelectrolyte /surfactants complexes at the air-water interface : Formation of interfacial microgels », C.Monteux, C.E.Williams, J.Meunier, O.Anthony, and V.Bergeron, *Langmuir*, 20, 57-63, (2004).
- P3. « Interfacial microgels formed by oppositely charged polyelectrolyte-surfactants. Part I : influence of polyelectrolyte molecular weight », C.Monteux, M-F.Lauro, D.Baigl, C.E.Williams, O.Anthony, and V.Bergeron, *Langmuir*, 20, 5358-5366, (2004)
- P4. « Interfacial microgels formed by oppositely charged polyelectrolyte-surfactants. Part II : influence of surfactant chain length and surfactant-polyelectrolyte ratio », C.Monteux, C.E.Williams, V.Bergeron, *Langmuir*, 20, 5367-5374, (2004)
- P5. « Shear and dilational surface rheology of oppositely charged polymer and surfactant microgels. Influence on foam stability », C.Monteux, G. G.Fuller, V.Bergeron, *J. Phys. Chem. B*, 108, 16473-16482, (2004)
- P 6. « Shear surface rheology of a thermosensitive polymer, Poly N-isopropylacrylamide, adsorbed at the air-water interface », C.Monteux, R.Mangeret, G.Laibe, E.Freyssingas, V.Bergeron, G.G.Fuller, *Macromolecules*, 39(9), 3408-3414, (2006).
- P 7. "Mechanical properties and structure of particle coated interfaces : influence of the particle size and case of bidisperse mixtures", C. Monteux, E. Jung, G. G. Fuller; *Langmuir*, 23(7); 3975-3980 (2007).
- P 8. "Determining the mechanical response of particle-laden fluid interfaces using surface pressure sotherms and bulk pressure measurements of droplets", C. Monteux, J. Kirkwood, H. Xu, E. Jung and G.G. Fuller, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9 (48): 6344-6350 (2007)
- P 9. « Advancing-drying droplets of polymer solutions : local increase of the viscosity at the contact line », C. Monteux*, T. Narita, F. Lequeux, *Europhys. Lett*, 83 (3), 34005, (2008)
- P 10. "Probing thermal waves on the free surface of various media : surface fluctuation specular reflection spectroscopy"., Tay, A ; Thibierge, C ; Fournier, D ; Fretigny, C ; Lequeux, F ; Monteux, C ; Roger, J P ; Talini*, L, *Rev Sci Instrum*, 79 (10), 103-107 (2008)

- P 11. "Contact-Line Recession Leaving a Macroscopic Polymer Film in the Drying Droplets of Water-Poly(N,N-dimethylacrylamide) (PDMA) Solution", Kajiya, T. Monteux, C., Narita, T., Lequeux, F., Doi, M. *Langmuir*, 29 (12), 6934 (2009)
- P 12. "Drying and advancing droplets of polymer solutions", C. Monteux*, A. Tay, Y. Elmaalem, T. Narita, F. Lequeux, Conference Information : 7th Biannual European Coating Symposium, Date : SEP 12-14, 2007 Paris, Eur. Phys. J Special Topics, 166, 33-37,(2009)
- P 13. Role of hydration on the wetting of a soluble polymer, C. Monteux*, A. Tay, T. Narita, F. Lequeux, *Soft Matter*, 5, 3713-3717 (2009)
- P 14. "Poly(N-isopropylacrylamide) Microgels at the Oil-Water Interface: Interfacial Properties as a Function of Temperature", C. Monteux*, C. Marlière, P. Paris, N. Pantoustier, N. Sanson, P. Perrin, *Langmuir*, 26, 13839 (2010)
- P 15. How a coating is hydrated ahead the advancing contact line of volatile solvent droplets, A. Tay, C. Monteux, D. Bendejacq, F. Lequeux*, EPJE, DOI 10.1140/epje/i2010-10662-7, 2010
- P 16. "Packing and sorting colloids at the contact line of an evaporating drop", C. Monteux* and F. Lequeux, *Langmuir*, 27 (6), 2917 (2011)
- P 17. "Wetting properties of charged and uncharged polymeric coatings- Effect of the osmotic pressure at the contact line", A. Tay, F. Lequeux, D. Bendejacq and C. Monteux*, *Soft Matter*, 7, 4715-4722 (2011)
- P 18. "Influence of surface rheology on dynamic wetting of droplets coated with insoluble surfactants" D. L. Leiske*, C. Monteux, M. Senchyna, H. Ketelson and G. G. Fuller, *Soft Matter*, 7, 7747-7753 (2011)
- P 19. "How does water wet a hydrosoluble substrate ?", A. Tay, D. Bendejacq, C. Monteux, F. Lequeux*, *Soft Matter*, 7, 6953 (2011).
- P 20. "Pumping-out surfactants from an air-water interface using light", E. Chevallier, H.A. Stone, A. Mamane, C. Tribet, F. Lequeux, C. Monteux*, *Soft Matter*, 7, 7866-7874 (2011)
- P 21. "Photofoams : remote control of foam stability by exposure to light using an azobenzene surfactant", E. Chevallier, C. Monteux*, F. Lequeux and C. Tribet, *Langmuir*, 28, 2308-2312, (2012)

P 22. "Tracking the interfacial dynamics of PNIPAM soft microgels particles adsorbed at the air-water interface and in thin-liquid films", Y.Y. Cohin, M. Fisson, K. Jourde, G. Fuller, N. Sanson, L. Talini and C. Monteux*, Rheologica Acta, ASAP, à paraître dans l'issue speciale "New trends in Rheology"

p 23. "Light induced flows opposing drainage in foams and thin-films using photosurfactants", E. Chevallier, A. Saint-Jalmes, I. Cantat, F. Lequeux and C. Monteux*, Soft Matter ASAP, à paraître dans l'issue spéciale « Emerging investigators in Soft Matter » DOI 10.1039/C3SM50258A

P24. "Tuning interactions in thin-liquid films using light" en preparation

P25. "Polymer multi-layers at the oil-water interface for encapsulation", en préparation

Dépôts de brevets

B1. Tensioactif photostimulable, 15 Février 2011, Patent CNRS/UPMC FR 1151242, C. Monteux, E. Chevallier, F. Lequeux, C. Tribet, extension PCT 2012

B2. Capsules pour le parfum, CNRS-Givaudan, Brevet CNRS-Givaudan- 30623: EP12290369 – 25/10/2012- S. Le Tirilly, C. Monteux, P. Perrin, N. Pantoustier, C. Geffroy, S. Bone, C. Vautrin

B3. Capsules pour le parfum, 30633: EP12290370 – 25/10/2012- S. Le Tirilly, C. Monteux, P. Perrin, N. Pantoustier, C. Geffroy, S. Bone, C. Vautrin

Conférences, workshops et séjours invités

12. « Surfactants workshop », Oxford Mathematical Institute, 2013
"Photoswitchable bubbles, films and foams"

11. Workshop « dynamics of amphiphiles at liquid interfaces », IP Rennes, 2013
"Polymer multi-layers for encapsulation"

10. Conférence expérimentale grand public à l'Espace Pierre Gille de Gennes, ESPCI, 2013
« Tensioactifs intelligents et autres histoires de savon »

9. Symposium en l'honneur des 60 ans de G. Fuller, Stanford University, 2013,
« Layer-by-layer assembly of polymer multi-layers for encapsulation"

8. AERC (congrès européen de Rhéologie), Leuven, 2013, keynote lecture dans la session Rhéologie de surface, « Layer-by-layer assembly of polymer multi-layers for encapsulation",

7. Journées scientifiques de l'ESPCI, 2012
« Bulles, films et mousses manipulables avec la lumière »

6. Séjour et conférence « colloquium du Materials department » pour les étudiants en thèse, FORTH, Grece, 2012 « dynamics and rheology of liquid interfaces »

5. Séjour et série de 3 conférences en tant que Guest MRSEC lecturer (Material Research in Science and Engineering Center), invitée par A. Crosby, Univ. Massachussets. Juillet 2012

-“Drying and moving droplets of complex fluids”

-“Dynamics and interfacial rheology of complex interfaces”

-“On the stability of foams; difference between surfactants and partides”

4. Journées de formulation de la Société Française de Chimie (2012), atelier pédagogique sur la dynamique et rhéologie d'interfaces liquides

3. Séjour et séminaire invité laboratoire de D. Vlassopoulos (FORTH, Heraklion, Grèce) 2011
financement réseau européen Softcomp. « smart amphiphilic molecules at liquid interfaces »

2. ACS meeting, Anaheim, CA, USA (2011), Chairman invité pour la session « dynamics of colloidal suspensions »

1. Journées de la Matière Condensée, SFP, Troyes, (2011)-mini-colloque « interfaces liquides à l'échelle nanométrique »
« Viscosification et hydratation à la ligne de contact : quand quelques nanomètres perturbent la dynamique de mouillage »

Communications orales (depuis 2007)

10. JEPO, Journées d'études des polymers, 2012

“Polymer multi-layers at the oil-water interface”, S. Le Tirilly, P. Perrin, C. Monteux, S. Bone, N. Pantoustier

9. Eufoam, Lisbonne, 2012

“Controlling interfaces with light”, E. Chevallier, C. Tribet, F. Lequeux, C. Monteux

8. APS meeting, Boston, 2012

« From photosurfactant to photofoams », E. Chevallier, C. Tribet, F. Lequeux, C. Monteux

7. ACS meeting, Anaheim, CA, USA, 2011

« Dynamics of soft partides at soft interfaces », C. Monteux, N. Sanson, L. Talini, N. Pantoustier, P. Perrin, M. Fisson, G. Fuller, C. Marlière

6. GDR Mousses et émulsions, Paris, 2010

« Films de savon photostimulables », E. Chevallier, C. Tribet, F. Lequeux, C. Monteux

5. SoftComp annual meeting (réseau européen de la Matière Molle), Venise, Italie, 2009

« Advancing and drying of drops of polymer solutions », C. Monteux, T. Narita, F. Lequeux

4. European coating symposium, Karlsruhe, Allemagne, 2009

« Advancing contact line on a soluble polymeric coating », A. Tay, D. Bendejacq, C. Monteux, Lequeux

3. Meeting of the American Physical Society, New Orleans, USA, 2008

“Coupling evaporation and dynamic wetting of complex liquids”, C. Monteux, T. Narita, F. Lequeux

2. JEPO, Journées d'études des polymères, 2008

« Séchage de gouttes posées sur un film de polymère », A. Tay, D. Bendejacq, C. Monteux, F. Lequeux

1. European Coating Symposium, Paris, 2008
“Advancing and drying droplets of polymer solutions”, C. Monteux, T. Narita, F. Lequeux

Séminaires invités en France et à l'étranger (depuis 2007)

11. IFFSTAR, Marne-la-Vallée, 2013, « amphiphiles réactifs aux interfaces liquides »
10. Université C. Bernard, Lyon, Février 2013, « interfaces liquides réactives »
9. CEA, LIONS, 2013, « Interfaces liquides réactives »
8. Saint-Gobain Recherche, 2013, « Interfaces liquides réactives »
7. Yale University, USA (E. Dufresnes), « Smart liquid interfaces », 2012
6. Atelier « particules aux interfaces » dans le cadre du GDR Mousses et émulsions, Juin 2011
« Rhéologie de cisaillement de couches de colloïdes à l'interface eau-huile » (revue de la bibliographie concernant la rhéologie de surface de monocouches de colloïdes aux interfaces)
5. MIT, Department of Mechanical Engineering, USA, 2011
“Dynamics of smart amphiphiles at interfaces”
4. Rhodia-Upenn-CNRS joint lab COMPASS, USA, Mars 2011
“Dynamics of smart amphiphiles at interfaces”
3. PCI (Physico-chimie des Interfaces), Le Mans, 2010
« Mouillage d'un revêtement polymère hydrophile »
2. Institut de Physique de Rennes, 2010
« Mouillage d'un revêtement polymère hydrophile »
1. Laboratoire de Physique de l'ENS Lyon, 2008
« Mouillage d'un revêtement hydrophile »

Communications affichées (depuis 2007)

7. ECIS, Lund, 2012 - Polymer multi-layers at the oil-water interface
S. Le Tirilly, P. Perrin, C. Monteux, S. Bone, N. Pantoustier
6. ECIS, Berlin, 2011 -Photosurfactants and photofoams
E. Chevallier, C. Tribet, F. Lequeux, C. Monteux
5. Arvo 2011, Meeting of the association for research in vision and ophtalmology, Florida, USA , 2011
Non-ideality in the Dynamic Wetting Behavior of Meibum Covered Droplets, Danielle L. Leiske, Liat Rosenfeld, Cecile Monteux, Michelle Senchyna, Howard A. Ketelson, Gerald G. Fuller
4. Gordon Research conference, “Macromolecular, polyelectrolyte and colloidal solutions”, Ventura, CA, 2010 - “Wetting a water soluble polymer”, Tay, Monteux, Bendejacq, Lequeux
3. Tear Film and Ocular Surface Society, Florence, Italie, 2010- “Influence of surface rheology on wetting dynamics of eye surfactants”, D. Leiske, C. Monteux, G. Fuller
2. Dynasoft, Cargese Ecole d'été, 2010, “Films de savon photostimulables”
E. Chevallier, C. Tribet, F. Lequeux, C. Monteux
1. European Colloid International Society, Berlin, 2011, *Photosurfactants and photofoams*
E. Chevallier, C. Tribet, F. Lequeux, C. Monteux

Introduction générale

L'ensemble de mon activité de recherche a pour cadre le lien entre les propriétés macroscopiques de mouillage ou de stabilité d'interfaces liquides et la dynamique à l'échelle des molécules (polymères, colloïdes, tensioactifs) utilisées pour stabiliser ces interfaces. Il existe de nombreux domaines où il est important de contrôler les propriétés d'interfaces liquides : dans les procédés de revêtements, d'impression, on cherche à contrôler l'étalement de solutions colloïdales ou de polymères sur des surfaces. Dans l'agroalimentaire, la cosmétique, ou la détergence, il faut contrôler la stabilité d'émulsions ou de mousses. Enfin, de nouveaux matériaux moussés (mousses de béton, de polymère) ont émergé ces dernières années, qui ont l'avantage d'être allégés et isolants et ici encore il faut contrôler la stabilité des mousses au cours de la solidification, ce qui est un défi technologique.

Lors de ma thèse et de mon premier postdoc à Stanford, j'ai étudié le lien entre l'élasticité et la viscosité 2D des couches d'amphiphiles adsorbées à une interface eau-air ou eau-huile et les propriétés macroscopiques des mousses ou des émulsions. J'ai effectué mon doctorat sous la direction de V. Bergeron à l'ENS sur les mélanges de tensioactifs et de polyélectrolytes de charges opposés pour la stabilisation des mousses aqueuses lors duquel j'ai développé des outils expérimentaux pour caractériser la rhéologie interfaciale des couches adsorbées ce qui m'a permis de montrer que la stabilité optimale de la mousse est obtenue pour de fortes élasticités de cisaillement. En 2005, j'ai effectué un premier postdoc sur les propriétés mécaniques d'interfaces recouvertes de particules solides à Stanford dans le groupe de G. Fuller dans le but de mieux comprendre les émulsions de Pickering.

Depuis mon arrivée au PPMD à l'ESPCI, d'abord en tant que postdoc avec F. Lequeux (en 2006) puis en tant que Chargée de recherche (depuis 2007) j'ai développé une activité de recherche sur les « interfaces liquides réactives » : on utilise des molécules amphiphiles qui sont réactives à un paramètre extérieur (évaporation, lumière...), ce qui provoque des écoulements aux interfaces à l'échelle macroscopique. J'ai cherché à caractériser le lien entre la réactivité de l'interface à l'échelle moléculaire et les flux et écoulements induits à l'échelle macroscopique.

Pourquoi travailler sur les interfaces réactives ? D'une part, les systèmes réactifs peuvent être mis à profit pour développer des matériaux innovants (gouttes et colloïdes autopropulsés, mousses photoactives, capsules à relargage contrôlé...). D'autre part, ce domaine de recherche permet de comprendre de nombreuses situations pratiques que l'on rencontre dans l'industrie : ainsi, la dissolution des poudres est un exemple de mouillage réactif : lors de l'imbibition du liquide dans les pores de la poudre, la dissolution de la poudre et l'augmentation de viscosité dans les pores a

tendance à ralentir l'imbibition et cause la formation de grumeaux insolubles. Ce couplage entre mouillage et dissolution génère des dynamiques complexes. Autre exemple, en détergence, le mouillage des solutions de tensioactifs est un phénomène complexe, car il existe un fort couplage entre l'écoulement lié à l'étalement et les gradients de concentrations en tensioactifs.

Dans ce rapport je détaille 2 thèmes sur lesquels j'ai travaillé ces 6 dernières années.

1. Mouillage réactif

J'ai étudié 2 situations de mouillage dynamique où la viscosité et les forces de tension interfaciale à la ligne de contact évoluent pendant la dynamique de mouillage : le mouillage d'une solution de polymère en évaporation et le mouillage d'une goutte d'eau sur un polymère hydrophile. Dans le premier cas, l'évaporation provoque l'augmentation de la concentration en polymère à la ligne de contact, ce qui a pour effet de modifier la viscosité ou l'énergie de surface, et perturbe la dynamique de mouillage. Dans le deuxième cas, l'évaporation de l'eau de la goutte et son absorption par le film de polymère en avant de la ligne de contact provoque une modification de l'énergie de surface du film de polymère et donc l'angle de contact dynamique. Dans les deux cas, la dynamique de mouillage résulte d'une compétition entre le flux d'évaporation et les flux hydrodynamiques liés à l'écoulement.

2. Dynamique d'adsorption de tensioactifs photostimulables

Dans ce thème, c'est la tension de surface que l'on contrôle à distance à l'aide de la lumière. Nous nous sommes servis d'un tensioactif photostimulable comme outil pour étudier comment un changement de propriété à l'échelle moléculaire permet de modifier les flux des tensioactifs à l'interface et comment cela se répercute sur les propriétés macroscopiques des interfaces (la stabilité de la mousse). Nous avons mis en évidence et quantifié des flux photoinduits de désorption des tensioactifs et montré que ces flux peuvent engendrer un écrantage des répulsions électrostatiques dans des films de savon, provoquer des gradients de tension interfaciales capables d'arrêter le drainage de films de savon et enfin détruire une mousse.

Pour aborder ces deux thèmes, j'ai développé une approche principalement expérimentale basée sur l'utilisation de systèmes physico-chimiques modèles : soit des systèmes commerciaux bien caractérisés, soit des molécules synthétisées à façon. J'ai développé des montages expérimentaux simples afin de sonder les mécanismes en jeu sur différentes échelles de temps et de longueur (balance à film, particle-tracking, gonflement de films de polymères). J'ai également essayé dans la mesure du possible de modéliser les différents flux de matières afin d'identifier les échelles de temps et de longueur et les mécanismes mis en jeu.

1. Mouillage réactif [P9, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19]

Introduction

A la ligne triple liquide/gaz/solide d'une goutte posée sur un substrat solide, s'exercent 3 forces liées aux tensions interfaciales, solide-liquide, γ_{sl} , liquide-gaz, γ_{lg} et solide-gaz γ_{sg} . A l'équilibre^{1, 2}, la goutte adopte un angle de contact θ_{eq} , tel que la résultante, F_r , des composantes horizontales de ces 3 trois forces est nulle (Fig. 1): $F_r = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} - \gamma_{lg}\cos\theta_{eq} = 0$ (Eq. 1). On obtient alors la loi d'Young

$$\cos\theta_{eq} = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \text{ (Eq. 2)}$$

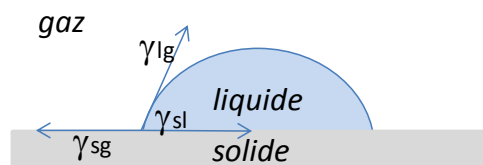


Figure 1- Equilibre des tensions interfaciales pour une goutte d'eau au repos sur une surface

En dynamique, lorsque la goutte avance sur le substrat avec une vitesse U , l'angle de contact dynamique $\theta > \theta_{eq}$ et la force résultante est non nulle, $F_r = \gamma_{lg} (\cos\theta_{eq} - \cos\theta) > 0$ (dans le cas où la goutte recule, $F_r < 0$). Ce sont les forces de dissipation visqueuse liées à l'écoulement dans la goutte qui modifient l'équilibre des forces à la ligne triple (Fig. 2). Pour trouver l'angle de contact

dynamique, il faut intégrer l'équation de Stokes, qui s'écrit $\gamma_{lg} \frac{\partial^3 h}{\partial x^3} = \eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2}$ (Eq. 3), avec $h(x)$ le profil de hauteur de la goutte, v_x la vitesse dans le liquide selon la direction x , η la viscosité du liquide. Le terme de gauche représente le gradient de pression lié à la courbure de l'interface liquide-gaz et celui de droite la dissipation visqueuse liée au gradient de vitesse dans la goutte et à la viscosité du liquide.

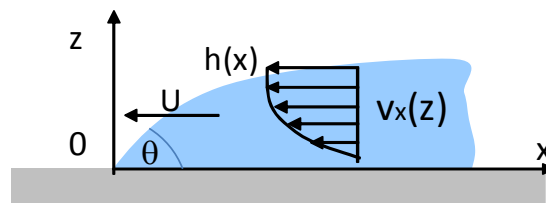


Figure 2- En situation de mouillage dynamique, lorsqu'une goutte avance avec une vitesse U sur une surface, il existe un gradient de vitesse dans la goutte. Le profile de la goutte $h(x)$ et l'angle de contact, θ , s'adaptent de façon à équilibrer forces visqueuses et pression capillaire

L'intégration de l'équation 3 permet de déduire la relation de Cox-Voinov entre l'angle de contact dynamique, θ , et le nombre capillaire $Ca = \eta U / \gamma$ avec γ la tension de surface du liquide, U la vitesse d'avancée de la goutte^{3,4} :

$$\theta^3 - \theta_{eq}^3 = 9 (\eta U / \gamma) \log (L/a) \quad (\text{Eq. 4})$$

avec L et a des longueurs macroscopiques et microscopiques qui sont les bornes d'intégration. Un nombre de publications important a été consacré à la signification de la longueur microscopique a , qui est un cut-off qu'il est nécessaire d'introduire pour intégrer l'équation de Stokes. En effet, les contraintes visqueuses, qui s'écrivent en $\eta U/h$, divergent au bord de la goutte, lorsque h devient très petit. Pour éviter la divergence de l'angle de contact, qui ne serait pas physique, on introduit donc ce cut-off, a , dont l'origine est mal comprise. Il est probable qu'aux très petites échelles, la physique soit différente (effets de glissement et des forces moléculaires...). Malgré cette question ouverte sur la nature du cut-off, cette relation est bien vérifiée expérimentalement et le terme en $\log(L/a)$ est un paramètre ajustable.

Dans ce manuscrit, je vais traiter de situations de dynamique de mouillage réactif, où les paramètres-clés de l'Equation 4, η , γ_{lg} et θ_{eq} ne sont pas des paramètres constants, contrairement au cas d'un liquide simple sur un substrat inerte.

Ce champ de recherche est encore assez peu exploré. Citons trois exemples pionniers de mouillage réactif qui concernent principalement une modification de l'angle de contact d'équilibre, θ_{eq} : le domaine de l'électromouillage où une différence de potentiel électrique est appliquée entre la goutte et le substrat ce qui rajoute une nouvelle force à la ligne de contact⁵ ; le cas des substrats déformables où la composante verticale de la tension de surface γ_{lg} ^{6,7,8} déforme le substrat et modifie θ_{eq} ; dans le cas des gouttes filantes⁹ une réaction chimique entre la goutte et le substrat rend le substrat plus hydrophobe (ce qui met les gouttes en mouvement). Dans notre vie quotidienne, les situations de mouillage réactif sont multiples et souvent encore plus complexes : les fluides, qui contiennent des polymères, des colloïdes ou des tensioactifs ont une viscosité et une tension de surface qui peuvent varier au cours du temps. Les substrats peuvent être réactifs, comme par exemple les grains de poudres, qui sont solubles dans l'eau.

Dans cette partie, je traiterai de deux situations où la viscosité et les tensions interfaciales sont modifiées à cause du fait que le liquide est volatil ; dans la première section, je décrirai la dynamique de mouillage de solutions de polymères en présence d'évaporation: nous verrons que l'évaporation modifie l'équilibre des forces à la ligne de contact en provoquant la déposition de polymère concentré à la ligne de contact. Dans la deuxième section, je traiterai le cas de l'étalement de gouttes d'eau sur un film mince de polymère. Nous verrons là encore que la vapeur provenant de la goutte est absorbée par le revêtement en avant de la ligne de contact, ce qui modifie son énergie de surface et donc l'angle de contact.

1.1. Dynamique de mouillage de gouttes de solutions de polymères en présence d'évaporation

Il existe de nombreuses situations pratiques de mouillage dynamique où le liquide qui s'étale est volatil. C'est le cas dans les procédés de revêtements où l'on cherche à étaler sur une surface un liquide contenant des solutés puis après évaporation le soluté est déposé sur le substrat. Que ce soit pour des grandes surfaces ou de petites gouttes comme pour l'impression jet d'encre, il est nécessaire de contrôler l'homogénéité et la forme du dépôt obtenu. Citons aussi l'exemple de la détergence (lavage de la vaisselle ou du sol) qui se termine par une phase de séchage de gouttes d'eau contenant des solutés sur les surfaces.

Etat de l'art

D'un point de vue fondamental, le mouillage en présence d'évaporation est un champ de recherche qui s'est beaucoup développé ces dernières années, depuis les travaux de Deegan et Witten en 1997 et 2000^{10,11}. Ils ont été les premiers à décrire expérimentalement et théoriquement l'effet « tache de café », c'est-à-dire l'auréole brune laissée au bord d'une goutte de café séchée. Ils ont montré que le flux d'évaporation, $J(x)$ du liquide diverge au bord de la goutte (Fig. 3) et s'écrit

$$J(x) = \frac{D_{vap} \cdot (c_{sat} - c_{\infty})}{L^{1-\alpha} x^{\alpha} \rho_{liq}} \quad (\text{Eq. 5})$$

avec D_{vap} le coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air, c_{sat} la concentration en eau dans l'air à saturation, c_{∞} la concentration en eau à une distance infinie de la ligne de contact qui est reliée aux conditions d'humidité relative par $RH=1- c_{\infty}/c_{sat}$, L est une distance caractéristique, ici le rayon, R , de la goutte. L'exposant α dépend de l'angle de contact, $\alpha = (\pi/2 - \theta)/(\pi - \theta)$. Pour les faibles angles de contact, $\alpha = 1/2$. Dans ce cas, $J(x)$ se simplifie en $J(x) = \frac{J_0}{\sqrt{x}}$

(Eq. 6) avec le préfacteur $J_0 = \frac{D_{vap} (c_{sat} - c_{\infty})}{\rho_{liq} \sqrt{R}}$ (Eq. 7).

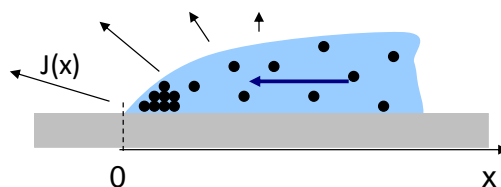


Figure 3- Coin d'une goutte de solution colloïdale s'évaporant. Le flux d'évaporation, $J(x)$, diverge à la ligne de contact en $x=0$, ce qui provoque un flux radial vers le bord de la goutte et l'accumulation des colloïdes

Alors que pour de l'eau pure sur un substrat parfaitement lisse, la ligne de contact reculerait jusqu'à la disparition de la goutte, dans le cas d'une solution colloïdale, la ligne de contact reste piégée à une

position fixe. Par conservation de la masse, pour compenser la perte d'eau très rapide en bord de goutte, un flux d'eau radial se met en place depuis le centre vers le bord de la goutte, entraînant le soluté qui s'accumule au bord de la goutte et forme l'auréole. Les mécanismes, qui font que la ligne de contact est piégée, pilotent la forme des auréoles mais ne sont pas bien compris.

La difficulté vient du fait que la forme des auréoles et leur nombre diffère selon les systèmes physico-chimiques^{12, 13, 14}. Par exemple dans le cas des solutions colloïdales de silice, on observe des anneaux multiples, signe que la ligne de contact a été piégée et dépiégée sur le substrat^{15, 16}. Dans ce cas, le dépôt colloïdal solide déposé en bord de goutte pendant le séchage semble agir comme un défaut sur la surface^{17, 18} ce qui empêche la goutte de reculer, tout comme une goutte peut rester bloquée sur une surface de verre rugueuse. L'effet est purement géométrique et dépend de la forme du dépôt.

Je vais traiter dans la section suivante le cas des solutions de polymères, peu étudié auparavant, pour lesquelles nous avons mis en évidence deux nouveaux mécanismes de piégeage de la ligne de contact selon la concentration en polymère à la ligne de contact. Le premier mécanisme est lié à l'augmentation de la viscosité, η , de la zone concentrée en polymère en bord de goutte. Le deuxième mécanisme, observé dans le cas où le dépôt de polymère devient solide, est lié à un changement de nature du substrat car la goutte est alors en contact avec le polymère et non plus avec le verre. Tout se passe comme si les tensions interfaciales solide-air et solide-eau et donc θ_{eq} évoluaient au cours du temps.

Effet de viscosité à la ligne de contact pour les solutions de polymères en évaporation [P9]

Dans le cas des suspensions colloïdales de silice, la viscosité diverge très rapidement avec la concentration en bord de goutte, le dépôt colloïdal devient donc très vite un solide indéformable. En étudiant le cas des polymères, dont la viscosité varie plus lentement avec la concentration, nous avons pu étudier le rôle de la variation de viscosité à la ligne de contact sur la dynamique de mouillage. Nous avons choisi un polymère hydrosoluble modèle et bien caractérisé, le PDMA, polydiméthylacrylamide. Nous avons imposé une vitesse d'avancée contrôlée de la goutte sur le substrat grâce au montage de la Figure 4 qui consiste à tirer une lame de verre sous une goutte d'eau contenant la solution de polymère. Cette astuce expérimentale permet d'obtenir une situation où il y a compétition entre le mouvement imposé de la ligne de contact et le mécanisme de piégeage.

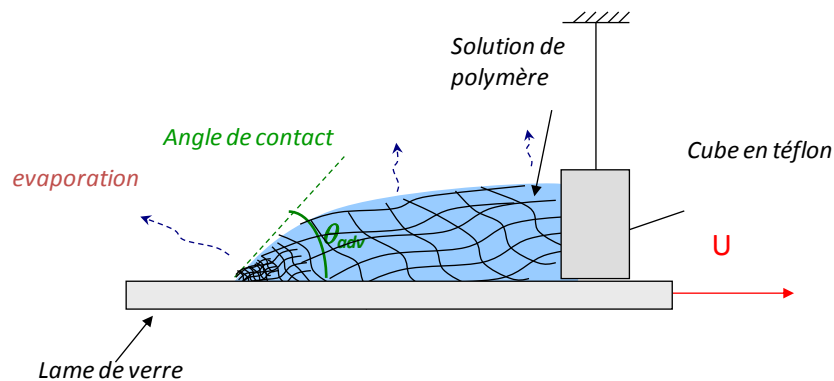


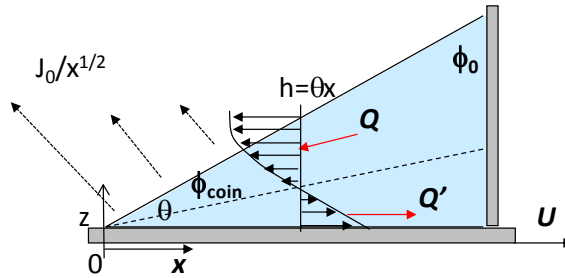
Figure 4- Dispositif expérimental utilisé pour étudier la dynamique de mouillage de gouttes de polymères sous évaporation. La vitesse du substrat est fixée par une platine de translation. L'arrière de la goutte est bloqué avec un cube de téflon.

Pour des vitesses d'avancée supérieures à 0.1mm/s, l'angle de contact dynamique suit la loi classique de Cox-Voinov comme le montre la Figure 5. En revanche, aux basses vitesses on observe que l'angle de contact augmente au lieu de diminuer. Nous avons montré qu'il existe une compétition entre deux effets : l'évaporation très forte en bord de goutte tend à provoquer l'accumulation du polymère très près de la ligne de contact alors que l'avancée de la goutte tend à homogénéiser la concentration en polymère.

En faisant un bilan de matière sur l'eau et le polymère dans le coin de la goutte prenant en compte les flux liés au déplacement du substrat et la perte d'eau due à l'évaporation¹⁷, on trouve que le champ de concentration en polymère, $\phi_{\text{coin}}(x)$, diverge près de la ligne de contact selon l'expression

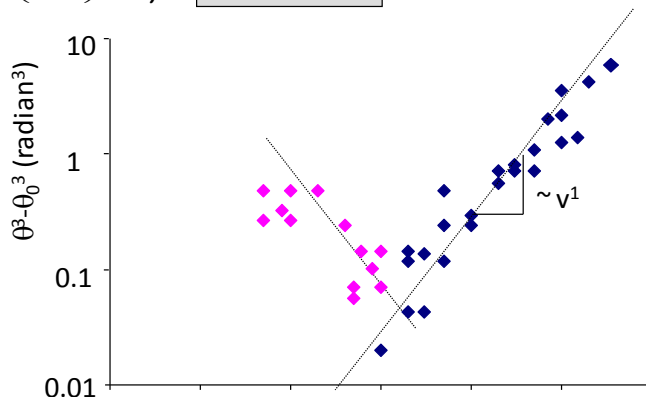
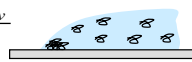
$$\phi_{coin} \approx \phi_0 \left(1 + \frac{J_0}{\theta x^{1/2} U} \right) \quad \text{Eq. 8, avec } x \text{ la distance à la ligne de contact et } \phi_0 \text{ la concentration initiale}$$

en polymère.



Low velocity
« Drying-dominated » regime

$$\Delta\theta^5 \approx \left(\frac{J_0}{aU} \right)^2 \frac{\eta_0 V_{adv}}{\gamma}$$



Voinov regime
no influence of evaporation



$$\theta^3 - \theta_e^3 = 9 \text{ Ca} \log(L/a)$$

$\eta_0 U / \gamma$
viscosity surface tension

Figure 5- En haut- Schéma décrivant les flux de matière pris en compte dans le modèle- En bas- Variation non monotone de l'angle de contact avec la vitesse d'avancée. Aux basses vitesses, l'angle de contact ne suit pas la loi de Voinov : il augmente à cause d'augmentation de la viscosité liée à l'évaporation. J_0 est relié à la vitesse

Pour les solutions de polymères, on sait que la viscosité est reliée à la concentration par une loi d'échelle de type $\eta = \phi^n$ avec $n=2$ dans le cas d'une solution semi-diluée en solvant theta. Ainsi, la

viscosité diverge donc en bord de goutte comme $\eta_{coin} \approx \phi_0^n \left(1 + \frac{J_0}{\theta x^{1/2} U} \right)^n$ (Eq. 9). Cette

augmentation de la viscosité dans le coin de la goutte est à l'origine de la remontée de l'angle de contact à basse vitesse. On injecte alors cette expression de la viscosité dans l'équation de Stokes

(Eq.3) que l'on réécrit $\gamma \frac{\partial^3 h}{\partial x^3} \approx \eta \frac{U}{h^2}$. En prenant $h(x) \approx \theta(x) \cdot x$, on trouve l'expression suivante

$$\gamma \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} = - \frac{\eta_0 U}{\theta^2 x^2} \left(1 + \frac{8J_0}{U\theta x^{1/2}} \right)^n \quad \text{(Eq. 10), avec } \eta_0 = \phi_0^n \text{ la viscosité de la solution de polymère initiale.}$$

En intégrant cette équation, en supposant des variations faibles de l'angle avec x , on trouve deux

régimes pour la variation de l'angle de contact selon que le terme lié à l'évaporation en $J_0/U \gg 1$ ou $\ll 1$. A haute vitesse, J_0/U est négligeable, la viscosité est uniforme et égale à η_0 dans toute la goutte. On retrouve la loi de Cox-Voinov (Eq. 4) car l'évaporation est insuffisante pour modifier le champ de viscosité dans la goutte. A basse vitesse, lorsque $J_0/U \gg 1$, on trouve un régime dominé par l'évaporation où l'angle de contact suit la loi, $\theta^5 - \theta_{eq}^5 \propto \frac{\eta_0 U^{-1} J_0^2}{\gamma a}$ (Eq. 11) ce qui est en excellent accord avec les expériences (Figure 5). Similairement à la loi de Cox-Voinov, la longueur a est un cut-off qu'il est nécessaire d'introduire pour intégrer l'équation 10 et éviter la divergence de l'angle de contact aux faibles échelles de longueur.

Nous avons fait varier les conditions d'évaporation, en modifiant l'humidité relative autour de la goutte, afin de faire varier c^∞ et donc J_0 : à haute vitesse l'angle de contact n'est pas modifié mais à basse vitesse, l'angle de contact augmente lorsque l'évaporation est plus rapide (Fig. 6), à cause de la forte augmentation de la viscosité dans le coin de la goutte. La vitesse critique entre les deux régimes U_c dépend de J_0 .

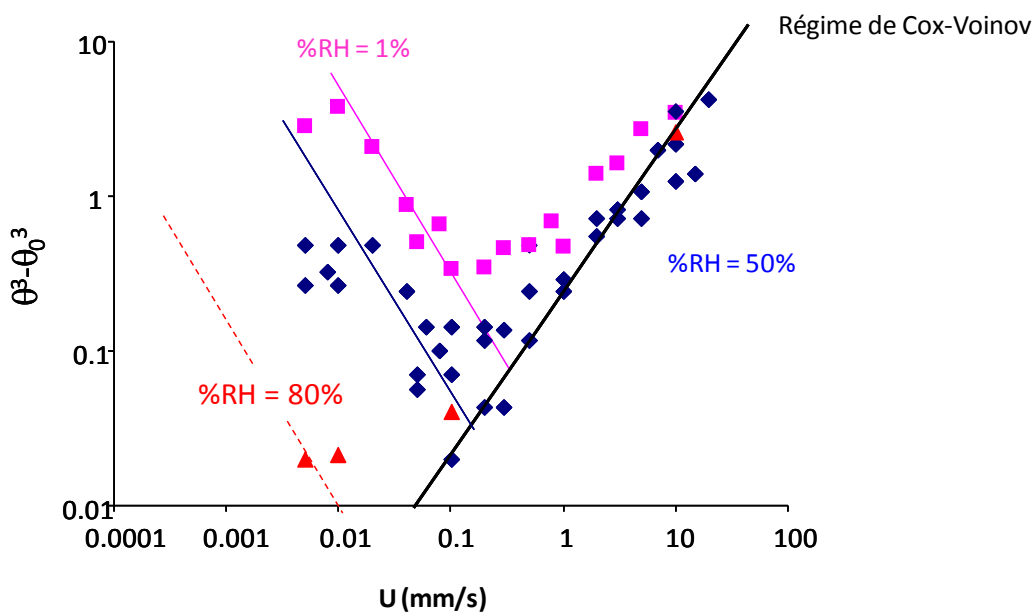


Figure 6- Variation de l'angle de contact en fonction de la vitesse pour plusieurs humidités relatives. A haute vitesse, l'angle suit la loi de Cox-Voinov. A basse vitesse, l'angle dépend de l'humidité relative.

A partir de l'équation 8, on peut déterminer la distance typique λ à la ligne de contact pour laquelle la concentration en polymère double par rapport à la concentration de la solution. On trouve que les effets de séchage sont dominants à une distance $\lambda < (J_0/U)^2$. En prenant la vitesse critique $U_c = 10^4$ m/s obtenue d'après la figure on en déduit que λ est de l'ordre de quelques nanomètres. Ainsi, l'accumulation de polymère sur quelques nanomètres suffit à modifier la dynamique des gouttes.

Dans cette partie, nous avons donc mis en évidence que la dynamique de mouillage peut être modifiée par l'augmentation de viscosité liée à l'accumulation de polymère près de la ligne de contact à cause de l'évaporation. Dans le paragraphe suivant, nous nous placerons dans des conditions où le dépôt polymère devient solide.

Effet de tension de surface du dépôt polymère déposé à la ligne de contact [P13]

Nous avons vu dans l'état de l'art que dans le cas de solutions colloïdales, le matériau solide déposé à la ligne de contact pendant l'évaporation constitue un défaut sur la surface qui peut piéger la ligne de contact : la force de piégeage dépend alors de la forme du dépôt. Cet effet purement géométrique a été observé dans le cas où la silice colloïdale est déposée sur le verre. Dans le cas des solutions de polymère, lorsque le polymère sec est déposé à la ligne triple, tout se passe comme si la nature du substrat changeait car la goutte est alors en contact avec le polymère et non plus avec le verre : dans l'équation de Cox-Voinov (Eq. 4), cela revient à considérer que θ_{eq} (et donc la tension interfaciale solide-gaz) varie au cours du temps.

Pour explorer cette situation, nous avons repris la technique utilisée par E. Rio¹⁷ pour des solutions colloïdales et nous l'avons adaptée aux solutions de PDMA. Nous faisons d'abord sécher une goutte de solution de PDMA pendant un temps variant entre 1 à 100 minutes, de manière à provoquer la déposition du polymère au bord de la goutte (Fig. 7) puis nous gonflons la goutte en injectant de la solution de polymère avec une seringue de manière à provoquer l'avancée de la goutte sur le film de polymère déposé pendant la phase de séchage (Fig. 9).

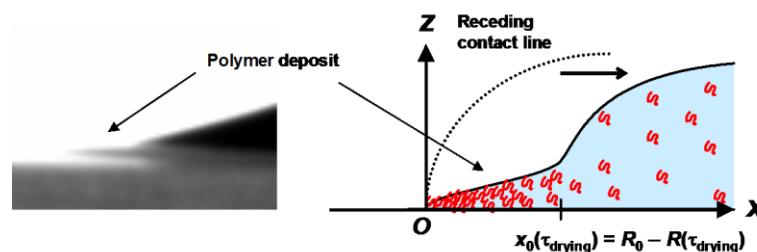


Figure 7 - Lors de la phase de séchage, un pied de polymère solide est déposé à la ligne de contact. x est la distance à la ligne de contact initiale, x_0 est la longueur du dépôt, τ_{drying} est le temps pendant lequel la goutte est laissée sécher. R_0 est le rayon initial de la goutte, R est le rayon de la goutte après la phase de séchage.

Lorsque la goutte avance sur le dépôt polymère, on constate que l'angle de contact augmente continûment. Lorsque la ligne de contact arrive au bord de la goutte et rencontre le substrat en verre, l'angle de contact décroît brutalement et la goutte s'étale rapidement. Contrairement aux solutions colloïdales, le mécanisme de piégeage n'est pas ici géométrique : la pente du dépôt est très faible et ne peut en aucun cas expliquer une augmentation de l'angle de contact pouvant aller jusqu'à 90°.

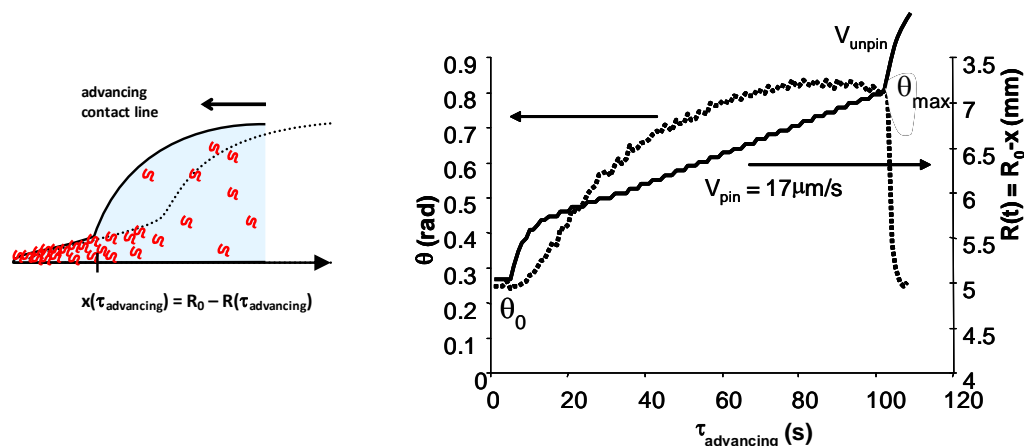


Figure 8- Lors de la phase d'avancée sur le dépôt polymère, l'angle de contact augmente, et la vitesse d'avancée v_{pin} est réduite, puis la vitesse augmente lorsque la ligne de contact atteint le substrat en verre.

En analysant le profil de concentration en polymère dans le dépôt formé en bord de goutte (avant gonflement) en spectroscopie RAMAN confocale, on observe qu'un gradient de concentration en polymère le long du dépôt apparaît lors du séchage : l'extérieur est très sec et la concentration en polymère décroît lorsque l'on s'éloigne du bord et que l'on arrive dans la goutte (Fig 9).

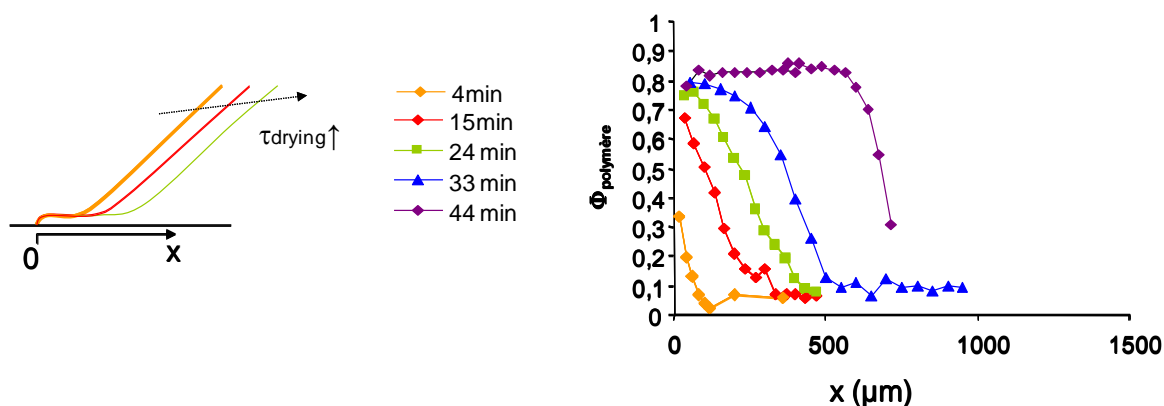


Figure 9 - Fraction en polymère en fonction de la distance x à la ligne de contact pour plusieurs temps de séchage. Un gradient de concentration en polymère apparaît dans la goutte

En combinant les mesures d'angle de contact, $\theta(x)$ mesurées lors du gonflement aux mesures de concentration en polymère, $\phi_{\text{polymère}}(x)$ pour plusieurs temps de séchage différents, on observe que

l'angle de contact dépend de la concentration en polymère : l'angle de contact sur le polymère sec atteint 90° alors que le polymère gonflé d'eau est mouillant (Fig. 10). Notre hypothèse est qu'un polymère, même hydrophile, possède des parties apolaires sur son squelette qui se placent préférentiellement près de l'interface polymère/air pour minimiser l'énergie de surface. Ainsi, la surface d'un polymère sec est plutôt hydrophobe. Augmenter la fraction d'eau dans le polymère revient donc à diluer les parties hydrophobes et rendre le polymère plus mouillant.

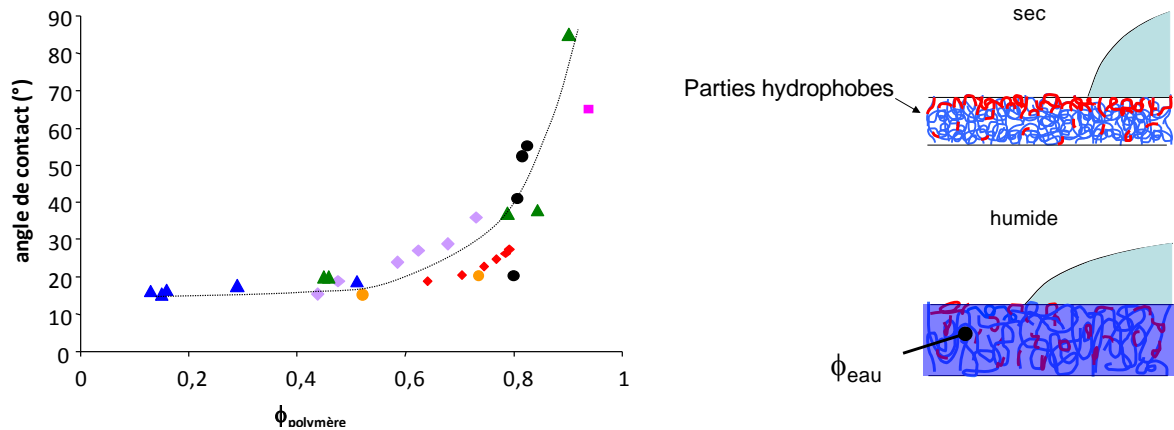


Figure 10. A gauche- Relation entre la fraction en polymère, $\phi_{\text{polymère}}$ et l'angle de contact. La vitesse d'avancée est de 20 $\mu\text{m/s}$. Les différents points représentent des expériences effectuées avec des temps de séchage différents. Les points suivent une courbe maîtresse- A droite- Schéma expliquant qu'un polymère sec est non mouillant à cause des parties hydrophobes proches de l'interface avec l'air

Conclusion : notre étude de la dynamique de mouillage de solutions de polymères en présence d'évaporation a permis de mettre en évidence deux nouveaux mécanismes de piégeage de la ligne de contact: l'évaporation provoque l'accumulation d'un dépôt de polymère donc la viscosité peut perturber l'avancée de la ligne de contact. Lorsque le dépôt devient solide, la tension interfaciale air-polymère qui dépend de son état d'hydratation contrôle l'angle de contact d'avancée.

Financements et collaborations - ANR DEPSEC. En collaboration avec F. Lequeux, F. Doumenc (Fast, Orsay), B. Guerrier (Fast, Orsay), L. Limat (MSC), A. Daerr (MSC). M. Doi (Univ Tokyo) pour le séchage de gouttes de polymères [P11] avec séjour de 3 mois au laboratoire de son thésard T. Kajiya.

3 publications, P9, 11, 13

Dans la section suivante, nous traitons l'étalement d'une goutte d'eau sur un film mince de polymère : dans cette autre situation de mouillage réactif, nous verrons que l'état d'hydratation et l'énergie de surface du film peuvent être modifiés pendant l'étalement par des transferts entre l'eau de la goutte et le film.

1.2. Comment mouille l'eau sur un film mince de polymère hydrophile (en présence d'évaporation)?

Contexte :

Dans notre quotidien, des surfaces dures (carrelage, sol) sont souvent éclaboussées d'eau dure ou d'eau sale, qui forment des « taches de calcaire » lors du séchage. Ces auréoles ont la même origine physique que les 'taches de café' décrites précédemment. Nous avons développé un partenariat avec Rhodia, pour des applications de détergence, sur l'étalement de gouttes sur des films minces de polymères en présence d'évaporation. Ce travail a fait l'objet de la thèse d'Astrid Tay, que j'ai coencadrée avec F. Lequeux. Le but de la thèse était d'empêcher l'apparition de ces taches calcaires en rendant les surfaces très hydrophiles par la déposition de films minces de polymères hydrophiles sur les surfaces. En effet, d'après des prédictions théoriques de De Gennes¹⁹, on s'attend à ce que le mouillage d'une goutte d'eau sur un film polymère en bon solvant dans l'eau soit total : la goutte doit s'étaler parfaitement sans former de ligne de contact.

Expérience préliminaire

Les deux photos de la Figure 11 représentent la vue de dessus d'un wafer de silicium recouvert d'un film mince de polymère hydrophile d'épaisseur 200 nm spin-coaté, sur lequel on dépose une goutte d'eau. Le film de polymère est observé en lumière blanche et la teinte de Newton réfléchie nous renseigne sur l'épaisseur du film.



Figure 11- Photos d'une goutte posée sur un film mince de polymère (spin-coaté sur un wafer de silicium) éclairé en lumière blanche. La photo de gauche montre un halo coloré autour de la goutte lié au gonflement du film près de la ligne de contact. La photo de droite est prise après évaporation de la goutte. Le polymère s'est entièrement accumulé sous forme d'un bourrelet à la ligne de contact.

On constate sur la Figure 11 que contrairement aux prédictions de De Gennes, le mouillage n'est pas total : après une phase d'étalement, la position de la goutte reste bloquée. De plus, autour de la goutte, la teinte de Newton est modifiée : l'épaisseur du film a augmenté près de la ligne de contact, le film s'est donc gonflé d'eau. Enfin, après évaporation de l'eau dans la goutte, on constate que le

polymère du film s'est dissout dans la goutte et s'est accumulé en bord de goutte sous la forme d'un anneau de type 'tache de café'.

Cette expérience illustre bien que nous sommes dans une situation de mouillage réactif : le film de polymère a réagi avec la goutte d'eau : il s'est gonflé d'eau près de la ligne de contact et s'est dissout dans la goutte. Notre travail a consisté à déterminer comment la tension interfaciale eau-polymère est modifiée au cours de la dynamique de mouillage par les transferts de matière entre la goutte et le film mince.

Dynamique de mouillage de substrats polymères

Nous avons étudié une situation modèle : une couche de polymère hydrophile (un polymère neutre, le PDMA, Pody-diméthylacrylamide, ou un polycation, le PDADMAC-polydiallyl diméthyl ammonium chloride) d'épaisseur initiale e_0 comprise entre 100 et 800 nm est déposée par spin-coating sur un wafer de silicium, puis on impose une vitesse relative d'avancée, U , de la goutte sur

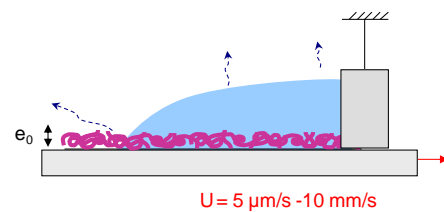


Figure 12- Montage expérimental pour mesurer la dynamique de mouillage d'une goutte d'eau sur un film mince de polymère.

le substrat à l'aide du montage présenté sur la Figure 12. En filmant la goutte sur le côté on peut obtenir l'angle de contact en fonction de la vitesse. En filmant par-dessus avec un éclairage en lumière blanche on obtient l'épaisseur, e , du film par l'analyse des teintes de Newton réfléchies, ce qui permet de remonter à la fraction d'eau dans le film par la relation : $\phi_{\text{eau}} = e/e_0 - 1$.

L'analyse des teintes de Newton montre que le film de polymère est gonflé d'eau près de la ligne de contact (Figure 13) et que la fraction d'eau, ϕ_{eau} dans le film diminue avec la vitesse d'avancée de la goutte U .

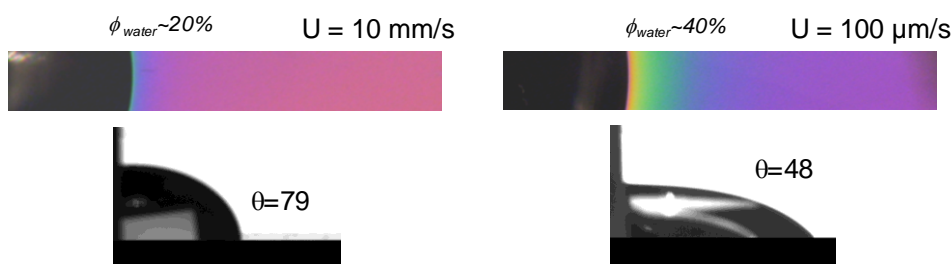


Figure 13 Vue de dessus et de côté d'une goutte d'eau avançant sur un film polymère hydrophile pour 2 vitesses d'avancée, $U = 100\mu\text{m/s}$ et 10mm/s .

Des mesures systématiques de l'angle de contact dynamique d'avancée montrent que l'angle de contact augmente fortement avec la vitesse U et aussi avec l'épaisseur e_0 du film polymère [P19] (Figure 14).

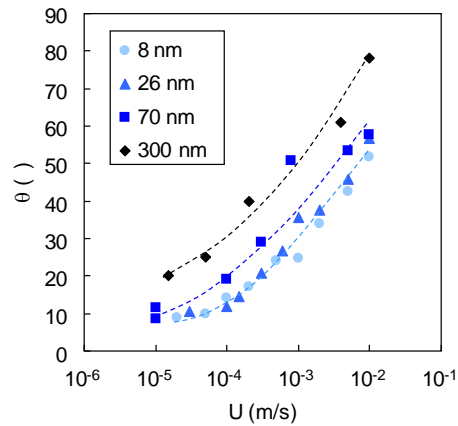


Figure 14 L'angle de contact θ augmente avec l'épaisseur e_0 du film polymère et de la vitesse d'avancée U .

A basse vitesse, le polymère est mouillant et il devient non mouillant à haute vitesse. Notons qu'aux nombres capillaires mis en jeu, la loi de Cox-Voinov prédit des angles de contact inférieurs à 20° pour des gouttes d'eau sur des substrats inertes : l'hydrodynamique ne peut expliquer cette forte dépendance de l'angle avec la vitesse.

Ces expériences mettent donc clairement en évidence qu'il existe un lien entre la fraction d'eau dans le film, la vitesse d'avancée et l'angle de contact : lorsque la vitesse d'avancée augmente, le film est moins hydraté et le polymère est plus hydrophobe. Or nous avons montré dans la section 1.2 que l'angle de contact dépend de l'état d'hydratation du film pour des raisons d'énergie de surface : plus il est hydraté, plus il est mouillant. A présent il est donc crucial de comprendre le mécanisme d'hydratation du polymère par la goutte à la ligne de contact et comment celui-ci dépend de la vitesse d'avancée.

Hydratation par la phase vapeur [P15, 19]

Nous avons émis l'hypothèse que le mécanisme d'hydratation du film près de la ligne de contact est relié au transfert dans l'air de la vapeur d'eau provenant de l'évaporation de la goutte.

Nous avons montré que lorsque le film de polymère est placé dans une enceinte dont l'humidité relative augmente, l'épaisseur du polymère augmente, signe que le polymère se gonfle d'eau (Fig. 15). Ainsi, la mesure de l'épaisseur du film reflète directement l'activité de la vapeur d'eau juste au dessus de lui. Par ailleurs, nous avons pu vérifier que le gonflement du film est rapide en soufflant de l'air humide sur un film mince : le changement d'épaisseur du film est instantané.

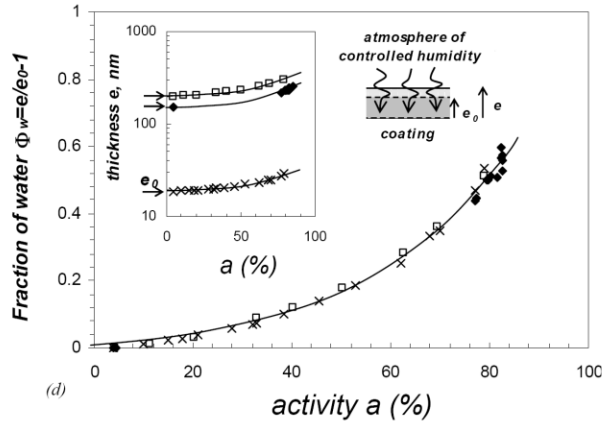


Figure 15- Fraction d'eau dans le film en fonction de l'activité de la vapeur d'eau imposée par l'humidité relative dans l'enceinte. La fraction d'eau est obtenue à partir de l'épaisseur du film par ellipsométrie.

De plus, nous avons développé un modèle [P15] pour prédire comment le profil d'hydratation du polymère dépend de la vitesse des gouttes en condition de mouillage dynamique. Nous avons considéré que c'est la diffusion de la vapeur dans l'air qui est l'étape limitante du transfert et non l'étape de diffusion de l'eau dans le polymère (Schéma Fig. 16 gauche). Cette hypothèse est valable pour les revêtements fins (de l'ordre de la centaine de nanomètre) que nous utilisons, pour lesquels le temps de diffusion de l'eau à l'intérieur de la couche est très inférieur au temps de diffusion de la vapeur dans l'air. Le profil d'activité de l'eau dans le revêtement en fonction de la distance, l , à la ligne de contact reflète donc directement le profil d'activité de l'eau dans la phase vapeur. En faisant l'approximation que la relation entre l'activité de l'eau, a , et ϕ_s est linéaire, ce qui est vrai pour les faibles activités, on obtient le profil de concentration en eau en fonction de la distance

$$\phi_{eau}(l) \approx \left(1 - \frac{c_\infty}{c_{sat}}\right) \frac{D_{vap} c_{sat}}{\rho_{liq} e_0 U} \ln\left(\frac{L}{l}\right) \quad \text{Eq 12}$$

avec $\rho_{liq} = 10^6 \text{ g/m}^3$ est la densité de l'eau, $c_{sat} = 25 \text{ g/m}^3$ est la concentration en eau dans l'air à saturation, c_∞ est la concentration en eau à l'infini, $D_{vap} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ est le coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air, e_0 et U sont respectivement l'épaisseur du film polymère et la vitesse d'avancée. L et l sont des distances macroscopiques et microscopiques, qui correspondent à des bornes d'intégration apparaissant dans les calculs. La distance, l , est un cut-off qu'il est nécessaire d'introduire dans le calcul pour éviter la divergence de la fraction d'eau très près de la ligne de contact, qui n'est pas physique puisque que près de la ligne, $\phi_{eau} = 1$.

Ce calcul montre que la fraction en eau dans le film dépend du nombre adimensionnel $D_{vap} c_{sat} / e_0 U$. Plus le film est épais ou la vitesse importante, moins le film est hydraté.

La Figure 16 montre le profil d'épaisseur du film polymère près de la ligne de contact pour plusieurs vitesses d'avancée, que l'on obtient à partir de l'analyse des teintes de Newton observées près de la ligne de contact. On voit bien que lorsque la vitesse U augmente, le film est moins hydraté. Cependant, le profil de concentration en eau n'est pas logarithmique, la fraction d'eau varie fortement à une distance de $100\ \mu\text{m}$ de la ligne de contact : ceci est dû aux non-linéarités entre l'activité de l'eau et la fraction d'eau aux fortes humidités relatives observées sur la Figure 15.

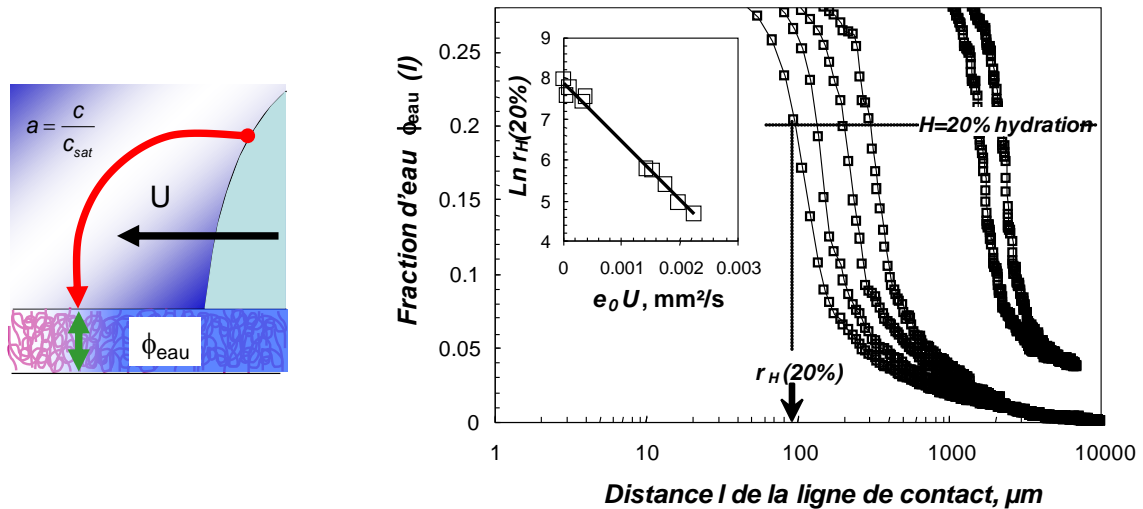


Figure 16- A gauche- Schéma du mécanisme : la vapeur de la goutte diffuse dans l'air puis est absorbée par le revêtement A droite- Profil de concentration en eau dans le film polymère en fonction de la distance à la ligne de contact pour plusieurs vitesses d'avancée. De gauche à droite, la vitesse est 8.7, 7.7, 6.8, 5.9, 1.29, 0.47 mm/s. L'encart présente $\ln r_H(20\%)$, cad le logarithme de la distance à laquelle ϕ_e est de 20% en fonction de $e_0 U$.

D'après le profil mesuré, on peut définir une distance caractéristique, r_H , à laquelle une fraction volumique donnée est atteinte, ici 20%. Nous avons mesuré cette distance caractéristique pour plusieurs vitesses U et épaisseurs e_0 . L'encart montre que la distance caractéristique, r_H , varie selon une loi en $\ln(r_H) = Ae_0U + B$, comme le prédit l'Eq. 12, que l'on peut réécrire selon

$$\ln(r_H) \approx \left[\frac{0.2}{\left(1 - \frac{c_\infty}{c_{\text{sat}}}\right) \frac{D_{\text{vap}} c_{\text{sat}}}{\rho_{\text{liq}}}} \right] e_0 U + \ln(L) \quad (\text{Eq. 13})$$

Le préfacteur obtenu expérimentalement, de l'ordre de $10^8\ \text{m}^2/\text{s}$ est en très bon accord avec le préfacteur théorique calculé à partir des valeurs tabulées de c_{sat} , ρ_{liq} , D_{vap} .

La fraction d'eau près de la ligne de contact est donc limitée par la diffusion dans la phase vapeur et dépend du produit $e_0 U$. La Figure 17 montre que les courbes d'angles de contact en fonction de U et e_0 présentées sur la Figure 14 peuvent être renormalisées sur une courbe maîtresse lorsqu'elles sont

tracées en fonction du facteur e_0U . Ainsi, la valeur de l'angle de contact semble bien dépendre de l'hydratation près de la ligne de contact qui est limitée par le transfert par diffusion de l'eau dans l'air.

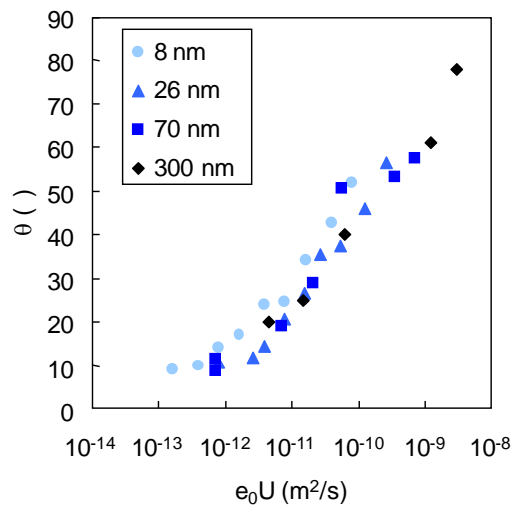


Figure 17 - Les courbes d'angle de contact de la Figure 16 peuvent être renormalisées sur une courbe maîtresse en fonction de e_0U .

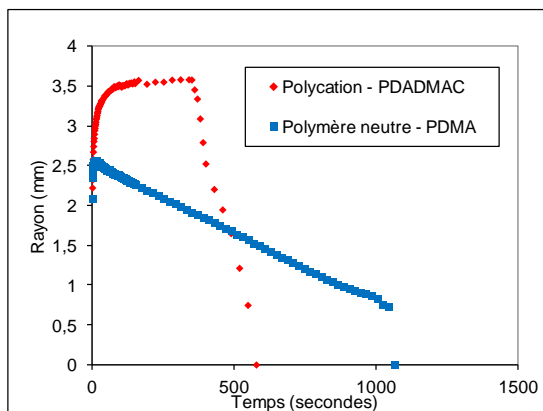
Influence du type de polymère utilisé pour le revêtement : effet de pompe osmotique [P17]

Nous avons vu que l'angle de contact d'avancée des films de polymère dépend de l'énergie de surface du film et donc de son état d'hydratation. La capacité d'un polymère à se gonfler l'eau dépendant fortement de sa nature physico-chimique, nous avons étudié l'influence de la charge électrique du polymère en comparant le polymère neutre (le PDMA) à un polycation (du PDADMAC), avec ou sans présence de sel dans les gouttes d'eau ou dans le film de polymère.

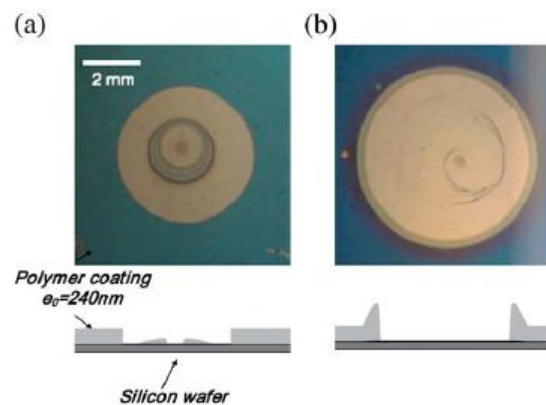
La Figure 18 présente la variation du rayon des gouttes d'eau au cours du temps lors de l'étalement puis lors de l'évaporation pour les deux types de polymères et les 2 photos de la Figure 20 présentent les wafers après séchage des gouttes d'eau. Le type de polymère a peu d'effet sur la vitesse d'étalement et les angles de contact à l'avancée (non montré). D'après les résultats précédents, il est probable qu'à ces faibles vitesses d'avancée et pour ces faibles épaisseurs de films, l'hydratation des couches par le mécanisme de diffusion de vapeur dans l'air a le temps de se faire quelque soit le polymère utilisé, ce qui explique les faibles différences observées ;

En revanche, l'effet du polymère est plus significatif sur la phase de séchage : dans le cas du polymère chargé, la ligne de contact reste bloquée (R est constant) ce qui n'est pas le cas du polymère neutre pour lequel la ligne de contact recule continûment lors du séchage. Il en résulte que des anneaux de type 'tache de café' sont formés avec le polymère chargé et pas avec le polymère

neutre. Ces anneaux sont dus à la dissolution du polymère dans la goutte et à son accumulation en bord de goutte lors du séchage.



a



b

Figure 18- a- Rayon des gouttes en fonction du temps lors de l'étalement et du séchage de gouttes d'eau sur 2 films minces de PDADMAC et PDMA - b, photo des films minces après évaporation complète pour le PDMA (gauche) et PDADMAC (à droite). Le PDADMAC forme un anneau de type 'tache de café' à cause de l'accumulation de polymère pendant le séchage, le PDMA ne forme pas de bourrelet : le polymère est déposé continûment pendant la phase de séchage et la ligne de contact recule continûment.

Lorsque du sel est ajouté dans les films minces du polymère chargé, la phase de piégeage dure moins longtemps et le comportement se rapproche alors du cas du polymère neutre. Ainsi, cette série d'expériences met en évidence que les effets électrostatiques jouent un rôle sur le piégeage de la ligne de contact lors de la phase de séchage.

Comme nous l'avons vu précédemment, la perte d'eau due à l'évaporation tend à faire reculer la goutte en l'absence de mécanisme de piégeage. Dans le cas des polymères chargés, il existe un mécanisme, lié à la pression osmotique, qui piège la reculée de la ligne de contact. Comme le montre le schéma de la Figure 19, dans le coin de la goutte près de la ligne de contact, la concentration en polymère est importante car le polymère du film s'y dissout et le volume d'eau dans le coin est faible. Dans cette zone de transition entre le film solide et le centre de la goutte, la pression osmotique du réseau de chaînes de polymère enchevêtrées provoque un flux d'eau radial du centre vers le bord de la goutte qui tend à maintenir la ligne de contact à la même position. Ce flux entraîne du polymère et fait croître la zone concentrée en polymère, qui est responsable de la formation du bourrelet au bord de la goutte.

Dans le cas du polycation, la pression osmotique est plus importante que pour les polymères neutres à cause de la présence des contre-ions²⁰ qui ont une forte entropie translationnelle : ceci explique que la ligne de contact soit piégée plus longtemps que pour le polymère neutre. En revanche, en présence de sel, les contre-ions du polycations sont condensés sur les chaînes et la pression

osmotique devient semblable à celle d'un polymère neutre, ce qui explique que le piégeage de la ligne de contact soit plus faible avec du sel.

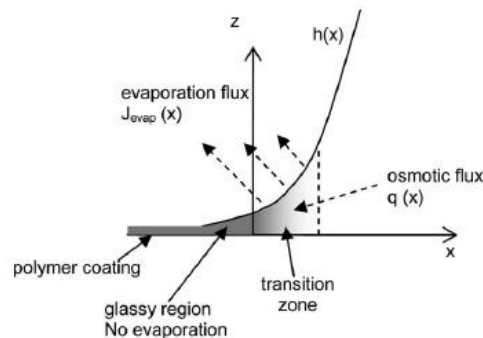


Figure 19- Schéma représentant le flux d'évaporation et le flux osmotique dans le coin de la goutte, après dissolution du polymère. Il existe une forte pression osmotique dans la zone de transition près de la ligne de contact, entre le film et le centre de la goutte, due à la force concentration en polymère, qui tend à empêcher la reculée de la ligne de contact.

Ainsi, de manière contre-intuitive, utiliser un polymère chargé n'empêche pas l'apparition des taches de café ! Pour limiter cet effet de pression osmotique lié à la dissolution du polymère dans la goutte, il serait préférable de déposer uniquement une monocouche de polycation sur les surfaces. L'adsorption étant irréversible et l'épaisseur très faible, on empêche ainsi cet effet de succion osmotique et l'hydratation du film est à priori facilitée.

Conclusion / impact : A l'époque où nous avons démarré ce travail, il n'existait que quelques articles concernant le domaine du mouillage sur des films minces de polymères notamment sur des brosses^{21, 22, 23} ou des multi-couches de polymère²⁴, portant plutôt sur la statique, ne traitant pas des mécanismes de piégeage à la ligne de contact ni l'effet de l'évaporation. Notre travail a mis en évidence des effets nouveaux et contre-intuitifs concernant le mouillage de films minces de polymères hydrophile : l'importance de l'hydratation du film par la vapeur d'eau provenant de la goutte et un effet de pression osmotique dû à la dissolution du polymère dans le bord de la goutte pendant la phase de séchage, qui tend à piéger la ligne de contact.

Il reste néanmoins encore des questions très ouvertes : que se passe-t-il près de la ligne de contact ? en effet, nous avons vu que l'angle de contact dépend de e_0U et que la fraction d'eau varie en e_0U ; Mais très près de la ligne de contact, la fraction d'eau devrait être égale à 1 : pourquoi alors les substrats ne sont-ils pas parfaitement mouillants ? Y'a-t-il un effet d'élasticité ou de viscosité lié à la dissolution du polymère dans la goutte près de la ligne de contact ou de la déformation du substrat, gorgé d'eau?

Depuis plusieurs années, plusieurs groupes ont commencé à étudier le mouillage sur substrats de polymères réactifs : citons l'exemple des gels de polymères (groupes de Limat²⁵, Stone²⁶, Dufresnes²⁷, Andreotti²⁸), où l'effet de l'élasticité du substrat joue un rôle. Les groupes de HJ Butt et E. Bonacurso étudient le mouillage de polymère par de bons solvants (organiques)^{29, 30}, situation dans laquelle les effets de tension de surface seront probablement moins importants que dans le cas de l'eau. L'avantage de ces systèmes est qu'ils permettent de découpler les effets de dissolution, d'évaporation et de tension interfaciale, ce qui constitue une bonne voie pour continuer d'explorer cette thématique.

Financements et collaborations : Thèse CIFRE Rhodia d'A. Tay, collaboration F. Lequeux, D. Bendejacq (Rhodia)

3 publications, P15, 17, 19

Conclusion sur le mouillage réactif : nouveaux mécanismes de piégeage de la ligne de contact

Sur cette thématique, **nous avons mis en évidence de nouveaux mécanismes physiques, piégeant la ligne de contact** et perturbant ainsi la dynamique de mouillage en avancée.

-effet de tension interfaciale polymère-air et d'hydratation: l'avancée d'une goutte d'eau sur un film mince de polymère hydrophile est limitée par l'hydratation du film. De façon surprenante, lorsqu'il est sec, le polymère hydrophile est non mouillant pour l'eau.

-effets pression osmotique dans le cas de films de polyélectrolytes, la succion osmotique tend à piéger la ligne de contact. Ainsi, de manière contre-intuitive, un polymère chargé favorise l'accrochage de la ligne de contact.

-effets de viscosité : lorsqu'une goutte de solution polymère s'étale et qu'elle s'évapore, l'accumulation de polymère près de la ligne de contact cause une forte augmentation de la viscosité près de la ligne triple, ce qui tend à bloquer la reculer de la ligne de contact.

Ces effets peuvent agir sur des échelles de longueur très faibles (quelques nanomètres), car de nombreuses quantités divergent à la ligne de contact : taux d'hydratation, viscosité, taux de cisaillement, vitesse d'évaporation ...

Dans la section suivante, notre but est de contrôler activement la tension interfaciale eau-air en utilisant un système de photosurfactant sensible à la lumière : le contrôle des dynamiques interfaciales s'effectue alors en jouant sur l'intensité lumineuse et la longueur d'onde.

2. Bulles, films et mousses photoactivables [P20, 21, 23, B1]

Contexte

Le but fondamental de ce projet était de disposer d'un paramètre de contrôle moléculaire pour étudier comment une modification à l'échelle des molécules amphiphiles se répercute à l'échelle macroscopique sur les propriétés interfaciales (stabilité d'une mousse, dynamique de mouillage...). Pour cela, nous avons décidé d'utiliser un amphiphile dont la forme est modulable avec un paramètre extérieur, la lumière. D'un point de vue technologique aussi, pouvoir contrôler à distance dans le temps et l'espace la nature d'un amphiphile est une voie intéressante pour piloter les dynamiques interfaciales.

Dans l'introduction générale, j'ai mentionné le domaine de la dynamique de mouillage de solutions de tensioactifs où il existe un fort couplage entre l'écoulement et la dynamique des tensioactifs, très difficile à décrire. Disposer d'un paramètre de contrôle moléculaire est un atout pour démêler le lien entre l'échelle moléculaire et l'échelle macroscopique. Le domaine des mousses est un autre exemple qui m'intéresse particulièrement: leur stabilité ou leur capacité à s'écouler dépend fortement du type de tensioactif utilisé et de leur dynamique aux interfaces à plusieurs échelles. A l'échelle des bulles, la rapidité des tensioactifs à atteindre l'interface détermine le volume de mousse produit et la taille des bulles³¹. A l'échelle des films : pendant l'écoulement d'une mousse les films de savon peuvent être comprimés ou cisailés. Ainsi le comportement rhéologique de la mousse dépend des propriétés de rhéologie interfaciale de la couche de tensioactifs³². De plus, le seuil d'écoulement des mousses est relié aux interactions entre les couches de tensioactifs adsorbées sur les faces du film. A l'échelle de plusieurs bulles, il existe des effets collectifs, tels que des phénomènes d'avalanches de coalescence de bulles qui dépendent de la vitesse d'échange des tensioactifs entre l'interface et la solution lorsque les bulles se réarrangent^{33, 34}. En modulant la nature physico-chimique des tensioactifs (leur hydrophobie, leur forme, leur taille), on peut contrôler leur dynamique à toutes ces échelles et donc les propriétés macroscopiques désirées.

Dans ce qui suit, je montrerai qu'en utilisant un amphiphile stimuable avec la lumière pour moduler à distance les flux interfaciaux, on peut suivre la cascade de mécanismes induits à toutes les échelles par ce changement de nature physico-chimique des tensioactifs.

Parmi plusieurs stimuli physico-chimiques tels que la température ou le pH, nous avons choisi la lumière, qui a l'avantage d'être facile à focaliser dans le temps et dans l'espace. Pour cela, je me suis appuyée sur l'expertise développée par C. Tribet et P. Perrin au laboratoire sur la synthèse et le

comportement interfacial et volumique des copolymères statistiques photostimulables contenant des groupes pendants azobenzène en proportions variables. La stimulation lumineuse UV ou bleue induit un changement de l'isomérisation de cis à trans de la double-liaison de l'azobenzène. L'équipe a montré que l'on peut contrôler la stabilité d'émulsions en photocontrôlant l'association entre les groupes azobenzène greffés sur les chaînes de polymères avec des micelles de tensioactifs³⁵.

A mon arrivée au PPMD en 2007 j'ai conçu et synthétisé un tensioactif photostimulable azobenzène plutôt qu'un polymère : l'idée était qu'une petite molécule permettrait d'obtenir des dynamiques de réponse aux interfaces plus rapides que des polymères. De plus, en s'appuyant sur les concepts bien connus sur les transferts de tensioactifs aux interfaces, je souhaitais quantifier et modéliser très précisément les transferts de matière déclenchés par la lumière, afin de prédire ce qui se passerait aux autres échelles de la mousse et de comparer ces prédictions avec des expériences sondant les différentes échelles de la mousse.

Nous avons mis en évidence pour la première fois que la lumière induit un flux de désorption des tensioactifs de l'interface et nous avons ensuite montré comment ce flux de désorption modifie les interactions dans un film de savon, le drainage d'un film vertical et la stabilité d'une mousse.

Ce travail a fait l'objet de la thèse d'Eloïse Chevallier (2009-2012- financement UPMC) que j'ai coencadrée avec C. Tribet et F. Lequeux.

Système AzoTAB synthétisé

Nous avons synthétisé un tensioactif photostimulable cationique azobenzène, AzoTAB, composé d'une tête triméthylammonium bromide et d'une queue hydrophobe comportant un groupe azobenzène qui peut passer d'une conformation trans à cis sous irradiation lumineuse. L'intérêt de ce système réside dans le fait que l'isomère trans est beaucoup plus apolaire et hydrophobe que l'isomère cis, on s'attend donc à ce que leur comportement aux interfaces soit différent.

A l'époque où j'ai démarré ce travail, le groupe d'Hatton au MIT^{36, 37} avait utilisé une famille de tensioactifs azobenzène non-ioniques pour modifier la tension de surface de liquides et montré que l'effet optimal est obtenu lorsque le groupe azobenzène est situé au milieu de la queue hydrophobe. Nous nous sommes appuyés sur cette étude pour concevoir notre tensioactif azobenzène. Cependant, nous avons choisi de synthétiser un tensioactif cationique dans le but de pouvoir ensuite stabiliser des mousses, le tensioactif neutre ne donnant pas de mousses stables. Enfin, nous avons ajusté le nombre total d'atomes de carbone sur la queue hydrophobe de manière à viser une

concentration micellaire critique de l'ordre de la millimole, ce qui permet de facilement travailler au dessus de la CMC sans avoir de problèmes liés à l'absorbance du tensioactif.

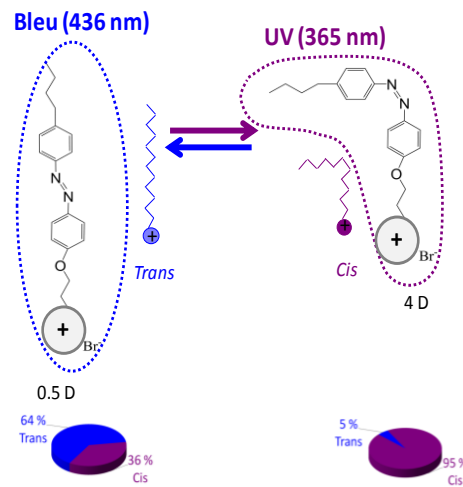


Figure 20 - Tensioactif photostimulable passant de conformation trans à cis lorsqu'on passe du bleu à l'UV. Les camemberts montrent la composition cis-trans de la solution lorsque l'état photostationnaire est atteint sous les longueurs d'onde bleues ou UV.

La dynamique de photoconversion des azobenzènes à l'échelle moléculaire, est bien décrite dans la littérature, permet de prédire la dynamique de photoconversion à l'échelle de la solution³⁶. Voici ce qu'il est important de savoir : lorsque la longueur d'onde passe du bleu (465nm) à l'UV (365nm) ou de l'UV au bleu, la composition cis/trans de la solution change avec une dynamique qui s'écrit de la façon suivante :

$$\frac{dc_{trans}}{dt} = \frac{-dc_{cis}}{dt} = -a.c_{trans} + bc_{cis} \quad (\text{Eq. 14})$$

Avec c_{trans} et c_{cis} les concentrations en trans et en cis, a et b les constantes de photoconversion qui s'écrivent

$$\begin{aligned} a &= \varepsilon_{trans}(\lambda)\phi_{trans-cis}I \\ b &= \varepsilon_{cis}(\lambda)\phi_{cis-trans}I \end{aligned} \quad (\text{Eq. 15})$$

Avec ε_{trans} et ε_{cis} les coefficients d'extinction molaire des cis et des trans qui dépendent de la longueur d'onde, I l'intensité lumineuse et $\phi_{cis-trans}$ et $\phi_{trans-cis}$ les rendements quantiques de photoconversion.

La composition de la solution à l'état photostationnaire sous irradiation bleue ou UV est déterminée par les constantes a et b selon

$$c_{trans}/c_{cis} = b(\lambda)/a(\lambda) \quad (\text{Eq. 16})$$

De plus, le temps typique pour passer d'un état stationnaire à un autre s'écrit $\tau_{\text{photo}} \sim 1/[a(l)+b(l)] \sim 1/l$. Ainsi le flux de photoconversion cis-trans est contrôlé par l'intensité.

Une analyse poussée de la dynamique de photoconversion par spectroscopie UV et RMN nous a permis de déterminer les constantes $a(l)$ et $b(l)$ et ainsi que la composition des solutions qui est 65% de trans sous bleu et 95% cis sous UV. Une fois l'état photostationnaire atteint et l'irradiation coupée, la composition de la solution est stable pour environ 48h. Au-delà, elle relaxe vers une composition 100% trans dans le noir.

2.1. Flux d'adsorption des mélanges cis-trans à l'interface eau-air avec et sans lumière [P20]

Dynamique d'adsorption des mélanges cis-trans dans le noir : les trans sont beaucoup plus surface-actifs que les cis

Nous avons d'abord étudié les dynamiques d'adsorption des mélanges cis-trans en proportions variables dans l'obscurité. Nous avons donc effectué des mesures de tension de surface dynamique de mélanges cis-trans en proportions variables. La modélisation des courbes, prenant en compte les flux de diffusion et d'adsorption/désorption des isomères cis et trans nous a permis de déterminer les constantes d'adsorption et de désorption des cis et des trans et d'en déduire les temps typiques associés aux échanges d'adsorption/désorption des 2 isomères. Ces résultats nous ont ensuite permis de prédire l'effet de la lumière sur les flux de tensioactifs à l'interface eau-air.

Pour modéliser les courbes nous nous sommes appuyés sur les travaux de BonFillon et Langevin³⁸ qui ont étudié expérimentalement et théoriquement l'adsorption d'un tensioactif cationique *standard*, le C₁₄TAB. Elles ont montré qu'il existe une barrière énergétique d'adsorption d'origine électrostatique liée au fait que les tensioactifs adsorbés créent un potentiel de surface qui repousse les tensioactifs et ralentit la dynamique d'adsorption. Il en résulte que la variation temporelle de l'excès de surface, $\Gamma(t)$ en mol/m² s'écrit comme la somme du flux d'adsorption et du flux de désorption, caractérisés respectivement par des constantes d'adsorption et de désorption k_{ads} (en m/s) k_{des} (en mol/m²/s) selon

$$\frac{d\Gamma}{dt} = k_{\text{ads}} c_{\text{sub}} (1 - \omega_{\infty} \Gamma(t)) - k_{\text{des}} \omega_{\infty} \Gamma(t) \quad (\text{Eq. 17a}), \quad \text{dont la solution stationnaire est}$$

$$\Gamma_{\text{eq}} = \frac{k_{\text{ads}} c_{\text{sub}}}{k_{\text{ads}} c_{\text{sub}} \omega_{\infty} + k_{\text{des}} \omega_{\infty}} \quad (\text{Eq. 17b}), \quad \text{avec } c_{\text{sub}}, \text{ la concentration (en mol/m}^3\text{) dans la zone très}$$

proche de l'interface, égale à c_0 la concentration de la solution si la diffusion des tensioactifs vers l'interface est rapide, ω_∞ (en m^2/mol) l'aire occupée par une mole de tensioactif lorsque l'interface est saturée en tensioactifs et la constante d'adsorption, qui varie avec la quantité adsorbée Γ , s'écrit

$$k_{ads} = k_{ads}^0 \cdot e^{-2 \operatorname{arcsinh}\left(\frac{\Gamma l_B}{2\kappa}\right)} \quad (\text{Eq. 18})$$

avec l_B la longueur de Bjerrum et κ la longueur de Debye.

Nous avons ensuite adapté ces équations pour tenir compte du fait que nous avons un mélange de tensioactifs cis et trans avec chacun une constante de désorption et d'adsorption, k_{ads}^{cis} , k_{ads}^{trans} , k_{des}^{trans} , k_{des}^{cis} . La prise en compte du flux diffusif depuis la solution vers l'interface permet de déterminer c_{sub} . Enfin, pour pouvoir décrire quantitativement les courbes de tension de surface $\gamma(t)$ nous avons utilisé un isotherme de type Langmuir qui donne la relation entre γ et Γ . Les détails de la procédure d'ajustement sont donnés dans la publication P 20 et dans la 'supporting information'.

Le principal résultat est que la constante de désorption des isomères trans est de 2 ordres de grandeur plus faible que celle des cis alors que leurs constantes d'adsorption sont du même ordre de grandeur. La raison est que le trans est plus hydrophobe que le cis, son énergie de désorption est donc plus élevée que pour le cis. Il en résulte qu'en moyenne les trans passent plus de temps à l'interface et que dans le noir, l'interface est peuplée presque uniquement que de trans même si la solution contient un mélange de cis et de trans.

La conséquence de ce résultat est que la tension de surface à l'équilibre des mélanges cis-trans dépend uniquement de la concentration en trans. Ainsi, comme le montre la Figure 21, les isothermes de tension de surface de mélanges cis-trans peuvent être renormalisés par la concentration en trans.

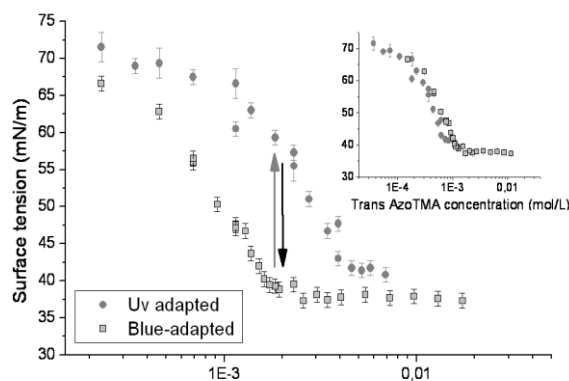


Figure 21 – Isothermes de tension de surface des mélanges cis-trans en fonction de la concentration en tensioactif AzoTAB totale et renormalisés en fonction de la concentration en trans, pour deux compositions différentes.

Sous lumière : mise en évidence de flux de désorption des tensioactifs

Finalement dans l'obscurité, l'excès de surface total est uniquement déterminé par les flux d'adsorption/désorption des trans dont les temps typiques peuvent s'écrire :

- $\tau_{ads}^{trans} \sim \Gamma_{\infty}/k_{ads}^{trans} c_{trans}$ est de l'ordre de la dizaine ou centaine de secondes pour une interface saturée.

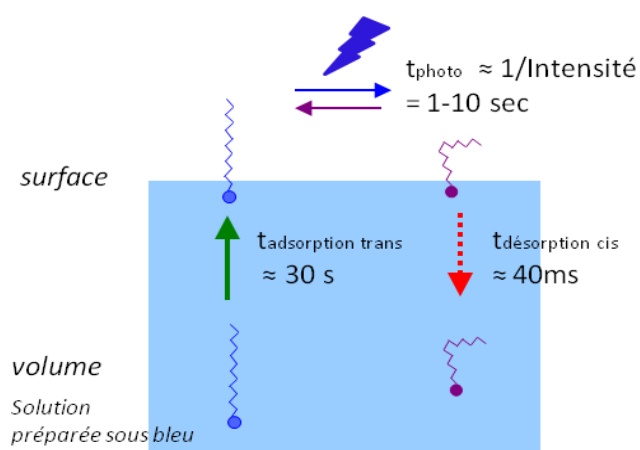
- $\tau_{des}^{trans} = \Gamma_{\infty}/k_{des}^{trans}$ est de l'ordre de la centaine de secondes

Lorsque l'interface, très riche en trans, est stimulée en UV ou en bleu, il faut alors tenir compte des flux suivants, comme le montre la Figure 22:

-un flux de photoconversion des trans adsorbés vers les cis : ainsi dans le cas du bleu, 35% des trans adsorbés sont convertis en cis avec un temps typique τ_{photo} qui varie en $1/(a(I)+b(I))$, entre 1 et 10 secondes selon l'intensité. Afin de ne pas avoir à tenir compte du flux de conversion dans la solution aqueuse, nous nous sommes placés dans des conditions expérimentales où la composition globale de la solution reste constante. Pour cela, il suffit de fixer la composition de la solution au préalable à 35 % grâce à une source bleue. En utilisant la même source bleue pour stimuler l'interface, la composition de la solution reste donc constante.

-le flux de désorption des cis fraîchement convertis avec un temps caractéristique qui peut s'écrire comme $\tau_{des}^{cis} = \Gamma_{\infty}/k_{des}^{cis}$ de l'ordre de la centaine de millisecondes. Ce flux de désorption n'avait jamais été décrit dans la littérature.

Figure 22- Schéma présentant les flux principaux entrant en jeu lors de la stimulation de l'interface



Le bilan est que le flux de désorption des cis fraîchement converti est limité par la vitesse de photoconversion trans-cis à l'interface puisque $\tau_{des}^{cis} \ll \tau_{photo}$. De plus, en considérant que l'adsorption

des cis depuis la solution est négligeable, il est donc possible d'écrire très simplement la variation temporelle de l'excès de surface total sous irradiation :

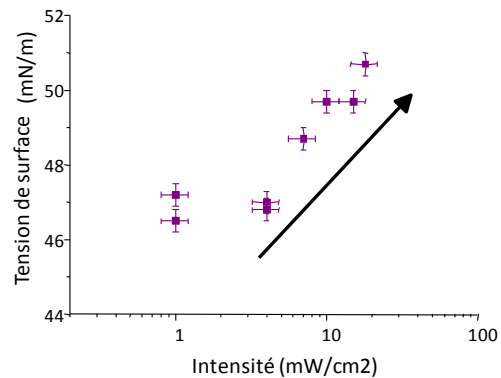
$$\frac{d\Gamma_{stimul}^{total}}{dt} \approx \frac{d\Gamma_{stimul}^{trans}}{dt} = k_{ads}^{trans} c_{trans} (1 - \omega_{\infty}^{trans} \Gamma_{stimul}^{trans}) - [a(I) + k_{des}^{trans} \omega_{\infty}^{trans}] \Gamma_{stimul}^{trans} \quad (\text{Eq. 19})$$

L'équation 19 ressemble beaucoup à l'équation 17a que l'on écrit pour des tensioactifs standards avec un flux de désorption 'effectif' des trans qui est simplement la somme du flux de désorption des trans dans l'obscurité, caractérisé par k_{des}^{trans} , et du flux de désorption lié à la photoconversion, caractérisé par $a(I)$. En régime stationnaire, la solution de cette équation est simplement :

$$\Gamma_{stimulation}^{total} = \frac{k_{ads}^{trans} c_{trans}}{k_{ads}^{trans} c_{trans} \omega_{\infty}^{trans} + k_{des}^{trans} \omega_{\infty}^{trans} + a(I)} \quad (\text{Eq. 20})$$

L'équation montre que le nombre de tensioactifs adsorbés diminue avec l'intensité lumineuse, cad quand $a(I)$ augmente. La conséquence pratique est que la tension de surface augmente avec l'intensité lumineuse, ce que nous avons pu vérifier expérimentalement (Fig 23). De plus, l'équation 20 met également en évidence un effet de seuil : on trouve que Γ_{stimul}^{total} est inférieur à l'excès de surface dans l'obscurité si $a(I) > \omega_{\infty}^{trans} (k_{ads}^{trans} c_{trans} + k_{des}^{trans})$, ce qui donne $I_{seuil} \sim 2 \text{mW.cm}^2$, en très bon accord avec les mesures obtenues expérimentalement.

Figure 23- Tension de surface d'une solution d'AzoTAB mesurée sous lumière UV en fonction de l'intensité lumineuse.



En conclusion, nous avons montré pour la première fois et de manière quantitative que la lumière induit un flux de désorption des tensioactifs de l'interface. L'intensité lumineuse permet alors de piloter la quantité de tensioactifs adsorbés et la tension de surface. Dans les sections suivantes nous verrons comment ce flux de désorption pilote les interactions moléculaires et le drainage lorsqu'il a lieu dans un milieu confiné : des films de savon isolés ou dans les canaux d'une mousse.

2.2. Influence de la lumière sur les interactions moléculaires dans des films de savons [P24]

Intéressons-nous à présent à ce qu'il advient lorsque le flux de désorption des cis photoinduit se produit dans un film de savon, milieu très confiné où le nombre de molécules adsorbées sur les interfaces du film est supérieur au nombre de molécules contenues dans le film. De plus, dans un film de savon, la distance entre les interfaces devient très faible, de l'ordre de la dizaine de nanomètre, et à cette échelle les couches de tensioactifs sont en interaction. Nous avons donc cherché à déterminer quelle est l'influence de la stimulation lumineuse sur les interactions entre les couches de tensioactifs adsorbées sur les interfaces du film liquide.

Pour répondre à cette question, nous avons construit un montage de thin-film balance ou balance à film^{39,40}, qui permet d'étudier un film de savon unique et de mesurer son épaisseur h en fonction de la pression appliquée : on peut alors mesurer l'isotherme de pression de disjonction en fonction de l'épaisseur, $\Pi(h)$ qui est une mesure des interactions entre les deux couches de tensioactifs. Nous avons modifié ce montage de manière à pouvoir provoquer une stimulation lumineuse UV ou bleu contrôlée.

Nous avons mesuré la pression de disjonction pour un film riche en trans et montré qu'elle est d'origine électrostatique à cause du fait que les tensioactifs sont chargés³⁹. La mesure des interactions ne pouvant pas se faire sous stimulation bleue ou UV, nous avons mesuré l'isotherme dans des conditions se rapprochant de conditions d'un film stimulé : un film formé à partir d'une solution très concentrée en cis. Nous avons estimé ces conditions en nous basant sur l'étude présentée dans la section précédente: connaissant l'intensité, nous pouvons prédire la quantité de trans qui se désorbent sous forme de cis dans le film. Connaissant l'épaisseur initiale du film, on sait que la concentration totale en tensioactifs dans le film augmente d'un facteur 10 et que la fraction en cis passe de 36 à 95%. L'isotherme de pression de disjonction d'un film formé à partir d'une solution très riche en cis (concentration totale 20mM, 95% de cis) est représenté sur la Figure 26. L'isotherme est décalé vers des épaisseurs plus faibles par rapport à la courbe obtenue pour une solution contenant 2mM de tensioactifs dont 36% de cis. Cet effet est dû à un écrantage des répulsions électrostatiques entre les deux interfaces des films de savon. En effet, les cis ont une CMC plus élevée que les trans, donc le relargage des cis dans la solution s'accompagne d'une augmentation du nombre de tensioactifs ioniques non micellisés, contribuant à la force ionique. Nous avons montré quantitativement que la diminution de la longueur de Debye associée à cet effet explique très bien le décalage des isothermes de pression de disjonction.

Lorsqu'un film d'épaisseur 30nm est stimulé sous UV ou sous bleu, on observe expérimentalement l'apparition d'une instabilité de profil du film caractérisée par l'apparition de calottes sphériques d'épaisseur 100 nm et espacées d'environ 15µm (Figure 24). Cette instabilité est due au passage d'une branche stable vers une branche instable de l'isotherme de pression de disjonction dominée par l'attraction de Van der Waals. Ceci qui provoque une décomposition spinodale avec coexistence d'un film affiné et un film épais, sous forme de calottes sphériques.

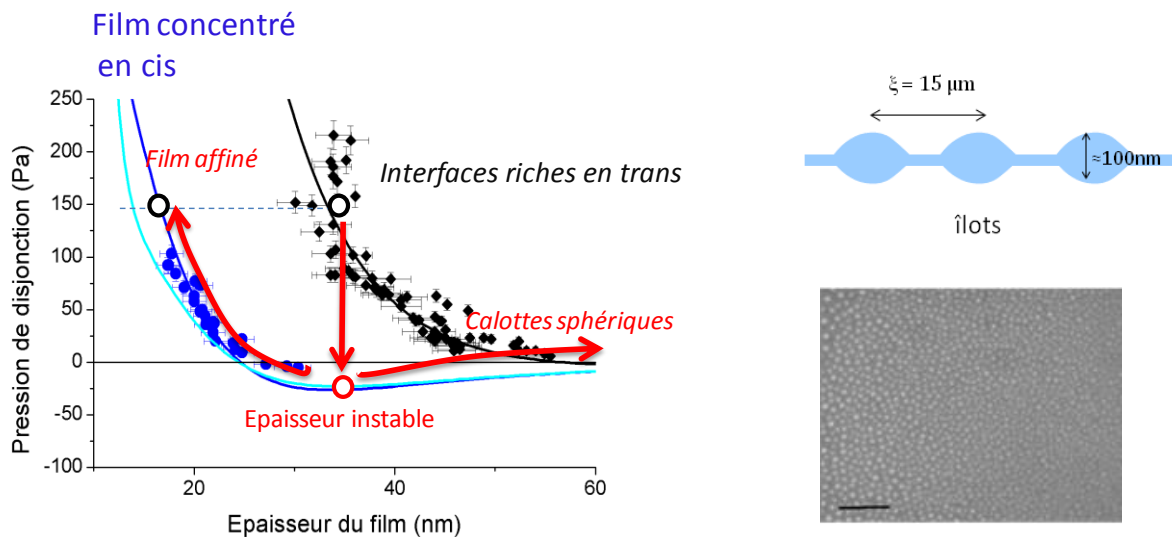


Figure 24-A gauche : Isotherme de Pression de disjonction obtenu pour des solutions riches en trans et riches en cis- A droite- îlots observés dans les films de savon sous stimulation lumineuse, induits par une décomposition spinodale

En s'appuyant sur une théorie de Vrij⁴¹, nous avons pu retrouver théoriquement et expérimentalement que la taille caractéristique de cette instabilité, de l'ordre de 15µm, est donnée par la pente de l'isotherme, $\xi = \sqrt{\frac{\gamma}{\frac{\partial \pi}{\partial h}}}$ (Eq. 21) dans la partie instable.

En conclusion, le flux de désorption des tensioactifs sous lumière induit un écrantage des répulsions électrostatiques entre les deux interfaces du film, à cause du fait que la concentration en ions augmente fortement dans milieu confiné du film. Dans ce qui suit, nous verrons que lorsque le film est raccordé à un ménisque, milieu moins confiné que le film, les flux d'adsorption/désorption sont différents dans ces deux zones. Cela provoque une différence de peuplement de l'interface et un écoulement de type Marangoni entre le ménisque et le film.

2.3. Arrêt du drainage d'un film vertical [P23]

Nous avons étudié l'influence de la lumière sur le drainage d'un film de savon vertical stabilisée avec nos tensioactifs photostimulables. Ces mesures ont été faites en collaboration avec Isabelle Cantat à l'Institut de Physique de Rennes. Nous avons utilisé son montage qui consiste à mettre en contact deux bulles de savon ouvertes (Fig. 25a). Le film de savon vertical obtenu est ainsi en contact avec deux films de savon latéraux via des bords de Plateau.

La présence des bords de Plateau permet de nous rapprocher un peu plus de la situation des mousses macroscopiques. En effet, la stabilité des mousses et leur rhéologie semblent dépendre des échanges de tensioactifs entre les films et les bords de Plateau mis en jeu lors des réarrangements entre bulles, sans que cet effet ne soit complètement compris.

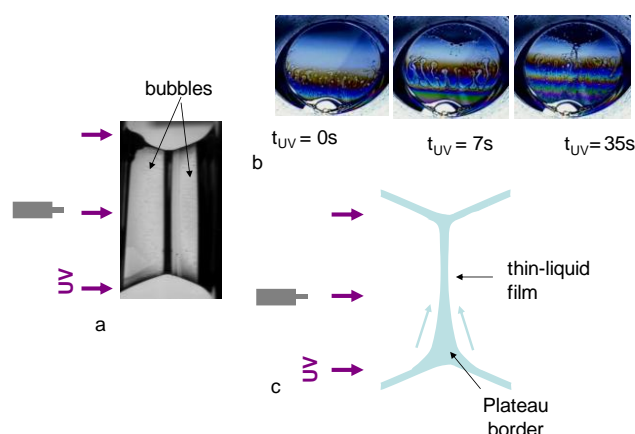


Figure 25 a- dispositif permettant d'étudier le drainage d'un film mince d'AzoTAB connecté à deux films latéraux et d'éclairer le tout en UV. B et c représentent le drainage du film sous l'effet de la gravité puis la remontée du liquide dans le film lorsque l'UV est allumé. Sur la figure 27b on voit la frange marron, $h=140nm$ qui remonte dans le film.

Le problème est complexe puisqu'il existe un fort couplage entre l'écoulement de liquide pendant les réarrangements et le champ de concentration en tensioactifs : l'écoulement crée des gradients de concentrations qui eux-mêmes créent des écoulements de type Marangoni. Depuis quelques années, une série de résultats obtenus avec des dispositifs expérimentaux^{42, 43, 44} permettant d'observer le couplage à l'échelle de quelques bulles ont été publiés et mettent en évidence le rôle de la nature des tensioactifs utilisés, leur dynamique d'adsorption/désorption ou leur viscoélasticité interfaciale.

Dans ce cadre, notre système de tensioactif photostimulable représente un outil moléculaire qui permet de modifier la nature, la dynamique, et la tension de surface à distance.

Lorsque l'on éclaire en UV le dispositif expérimental présenté sur la Figure 25a, le drainage s'arrête : la frange brune (épaisseur de 150 nm) qui descend sous l'effet de la gravité, remonte alors dans le film et entraîne le liquide (Fig. 25 b et c). Le film reste gonflé tant que l'UV est allumé. Afin de comprendre cet effet et de s'affranchir de l'effet de la gravité, nous avons tourné le montage de manière en rendre le film horizontal. Sous l'effet de l'UV, on observe un écoulement radial depuis le bord du film vers le centre qui tend à comprimer le film central et un film épais d'épaisseur H envahit le film (Fig 26).

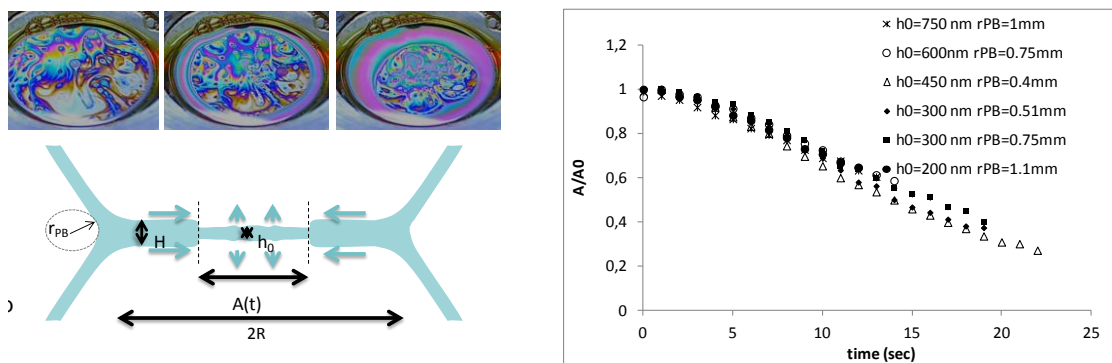
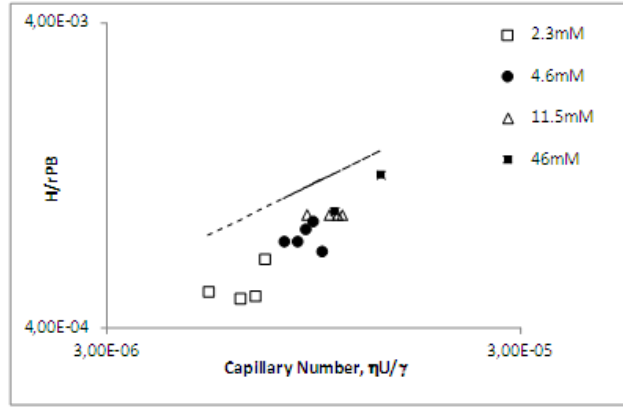


Figure 26- A gauche- Un film horizontal est éclairé en UV. Un film est tiré depuis le ménisque, d'épaisseur H et envahit le film central d'épaisseur initiale h_0 . A droite : la variation de l'aire A/A_0 du film central diminue au cours du temps, avec une vitesse qui ne dépend ni de l'épaisseur initiale h_0 ni du rayon des bords de Plateau, r_{PB}

Cette situation est analogue à la situation décrite par Frankel⁴⁵, lorsqu'un film de savon est entraîné sur un cadre métallique à une vitesse U à partir d'un bain de solution de tensioactif. Dans le cas de Frankel, l'épaisseur H du film résulte de la compétition entre dissipation visqueuse et forces capillaires et $H = 2.68r_mCa^{2/3}$ (Eq. 22) avec r_m le rayon de courbure des bords de Plateau, et $Ca = \eta U / \gamma$ le nombre capillaire γ la tension de surface, η la viscosité. Le rayon de courbure du ménisque est fixé par la longueur capillaire, $r_m \sim l_c / (2)^{1/2}$, avec $l_c = \sqrt{\frac{\rho g}{\gamma}}$ (Eq. 23). Dans notre cas, l'échelle de longueur à prendre en compte est r_{PB} , la courbure des bords de Plateau que l'on peut faire varier expérimentalement en injectant du liquide dans les bords de Plateau à l'aide d'une seringue. U est déterminée en mesurant la vitesse de contraction du film central, $U = dR/dt$, ce qui permet d'estimer le nombre capillaire. On voit sur la Figure 27 que la loi d'échelle en $H/r_{PB} \approx Ca^{2/3}$ est vérifiée dans notre cas (Figure 27).

Figure 27- Epaisseur du film H, renormalisée par le rayon de courbure r_{PB} , en fonction du nombre capillaire, $\eta U/\gamma$, avec $U=dR/dt$ la vitesse d'avancée du film.



Les points sont légèrement en dessous de la courbe théorique, ce qui est probablement dû au fait que l'approximation de Frankel d'interfaces rigides n'est pas parfaitement valable dans notre cas. Il est tout de même fascinant de voir que le scaling en $Ca^{2/3}$ pour décrire le tirage mécanique d'un film fonctionne ici, alors qu'ici, c'est la lumière qui est responsable du tirage du film.

Discutons de l'origine de cet écoulement photo-induit. S'il s'agit d'un effet Marangoni à cause d'une différence de tension de surface entre le bord de Plateau et le film, l'égalité des contraintes à l'interface, impose que le gradient de vitesse sur l'épaisseur du film est compensé par le gradient de tension de surface. A partir des vitesses observées, de l'ordre de 10^{-4} à 10^3 m/s, on peut estimer que la différence de tension de surface entre le film et le ménisque est de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-3} mN/m. Cela correspond à une très faible variation de d'excès de surface, de l'ordre de 1% entre le film et les bords de Plateau. Quelle peut être la cause d'une telle différence ?

Dans notre situation expérimentale, on a $h_0 < \Gamma_{\infty}^{trans}/c_{trans} \sim 1 \mu m \ll r_{PB}$: il en résulte que la concentration en isomères trans est plus faible dans le film que les bords de Plateau. Le flux d'adsorption, qui est proportionnel à c_{trans} (Equation 17) est donc plus faible dans le film que dans le bord de Plateau. Donc Γ est plus faible dans le film et la tension de surface plus élevée, ce qui induit un écoulement Marangoni depuis les bords de Plateau vers le film.

Afin de prédire la vitesse de rétractation du film, dA/dt , on écrit la dynamique des tensioactifs dans le

$$\text{film : } \frac{d\Gamma_{stimul}^{trans}}{dt} = k_{ads}^{trans} c_{trans} (1 - \omega_{\infty}^{trans} \Gamma_{stimul}^{trans}) - [a(I) + k_{des}^{trans} \omega_{\infty}^{trans}] \Gamma_{stimul}^{trans} - \left(\frac{\Gamma^{trans}}{A} \frac{dA}{dt} \right) \quad (\text{Eq.24})$$

Les 3 premiers termes du membre de droite sont les mêmes que dans l'équation 19 et le dernier terme à droite représente l'effet de la contraction du film central qui a tendance à faire augmenter l'excès de surface. En tenant compte de la variation de c_{trans} liée à la photoconversion et en réécrivant l'Eq 24 pour le ménisque (sans variation d'aire) nous avons simulé la vitesse d'avancée du ménisque en fonction de l'intensité de la concentration, qui reproduit de manière très satisfaisante les données expérimentales avec des paramètres ajustables k_{ads} , k_{des} et $a(I)$ très proches des valeurs que nous avons déterminées de manière indépendante (Fig. 28).

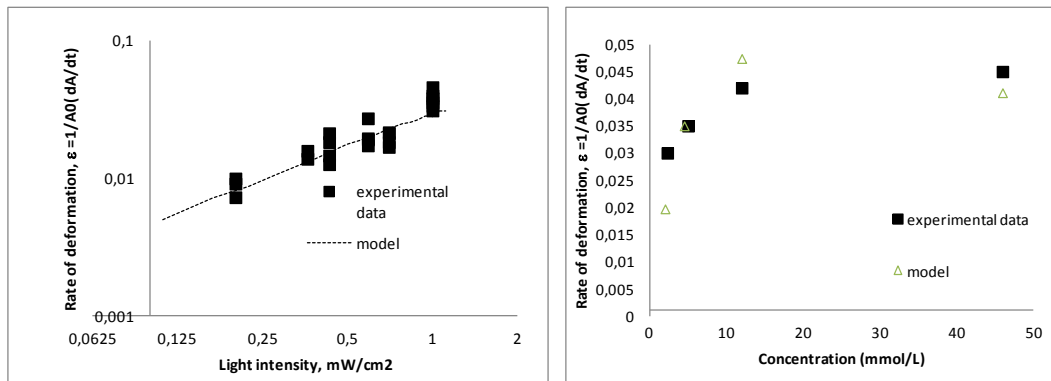


Figure 28- A gauche, taux de contraction du film central en fonction de l'intensité lumineuse. A droite, en fonction de la concentration en AzoTAB. Les carrés représentent les expériences et la ligne pointillée ou les triangles sont les résultats de notre modèle.

En conclusion, cette expérience a mis en évidence que l'on peut contrôler la vitesse d'un écoulement Marangoni avec notre photosurfactant en contrôlant l'intensité lumineuse. Dans notre situation expérimentale, la force motrice est un effet subtil de 'réservoir', lié à une différence de concentration en tensioactif entre le film et le ménisque. Dans ce qui suit, nous verrons l'effet des flux de désorption sur le drainage et la stabilité des mousses.

2.4. Contrôle à distance du drainage et de la déstabilisation d'une mousse [P21, P23]

Nous avons mis en évidence un flux de désorption des tensioactifs de l'interface sous UV et un écrantage des répulsions électrostatiques dans les films de savon: ces deux effets ont tendance à provoquer la rupture d'une mousse. L'arrêt du drainage d'un film vertical observé dans la section précédente aurait plutôt tendance à stabiliser la mousse. Quels sont au final les mécanismes qui l'emportent? Nous avons étudié l'influence de la lumière sur le comportement de mousses macroscopiques dans le cas d'une illumination uniforme et le cas d'un gradient d'intensité.

2.4.1 Destruction photocontrôlée et à distance des mousses

Nous avons produit des mousses d'AzoTAB en faisant buller de l'air dans des solutions à des concentrations variables. En appliquant de l'UV sur le haut de la mousse, on observe la déstabilisation rapide de la mousse en quelques dizaines de secondes. La Figure 29 montre que la

hauteur de mousse décroît pour plusieurs concentrations en dessous et au dessus de la CMC. Nous avons éliminé la possible influence de l'échauffement de la solution sur la déstabilisation de la mousse en illuminant la mousse avec de l'IR à une intensité qui permet d'atteindre la même absorbance que pour les tensioactifs sous UV. L'effet est réversible : si la solution est à nouveau éclairée en bleu, elle redevient moussante et peut à nouveau être déstabilisée en UV.

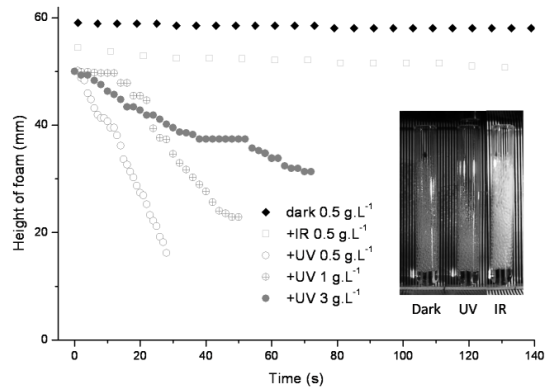


Figure 29- Hauteur de mousse d'AzoTAB en fonction du temps sous UV pour 3 concentrations, sous Infra-rouge et dans l'obscurité. La mousse est détruite sous UV en quelques secondes. La mesure sous IR a été faite pour une intensité permettant un échauffement identique à ce que l'on obtient sous UV : l'échauffement n'est donc pas la cause de la rupture de la mousse.

Afin d'expliquer le mécanisme en jeu, nous avons mesuré la décroissance de la hauteur de mousse dans l'obscurité pour des compositions variables en cis et trans. Nous avons montré que plus la mousse contient de trans, plus elle est stable (Fig. 30). Les mousses contenant une très faible concentration en trans (16%) ne sont pas stables du tout et disparaissent au fur et à mesure de leur formation. Il est aisé d'expliquer cet effet au premier ordre grâce aux résultats présentés en section 2.1. : seuls les trans s'adsorbent à l'interface. Ainsi, plus leur concentration augmente, plus l'excès de surface augmente, ce qui permet de stabiliser la mousse.

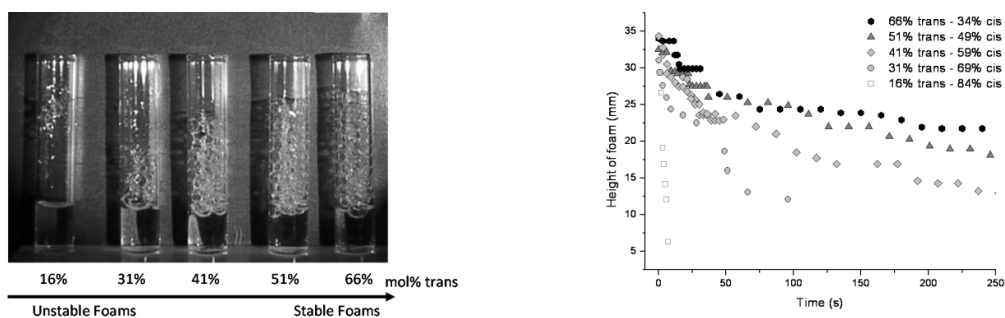


Figure 30. Hauteur de mousses en fonction du temps (dans l'obscurité) pour des mousses d'AzoTAB à différentes compositions cis-trans. Plus la mousse contient de cis, moins elle est stable

Au premier ordre la déstabilisation des mousses observée sous UV semble donc due à la décroissance l'excès de surface au fur et à mesure de la photoconversion des trans sous forme de cis à l'interface et en solution. Cependant, comme nous allons le voir ci-après, nous avons mis en évidence des effets subtils de la lumière sur le drainage des mousses qui pourraient intervenir également.

2.4.2. Cas d'un gradient d'intensité UV : ralentissement 'provisoire' du drainage des mousses

En collaboration avec A. Saint-Jalmes de l'IPR nous avons étudié l'influence de l'UV sur le drainage sur des mousses dont nous contrôlons la taille de bulles et la fraction volumique en eau, ϕ_l , en injectant de l'air à débit contrôlé à travers un poreux de porosité contrôlée⁴⁶. Ensuite, on illumine des portions de 1 cm de hauteur de la mousse avec de l'UV et on mesure la variation de la fraction volumique en eau au cours du temps.

En l'absence d'UV, la fraction volumique ϕ_l décroît de manière continue au cours du temps (Figure 31 a). Ceci est dû au drainage du liquide du haut vers le bas de mousse à cause de la gravité. Lorsqu'on illumine une fraction de la mousse avec de l'UV, la décroissance de ϕ_l ralentit dans la zone éclairée. Dans certains cas, ϕ_l remonte même pendant plusieurs centaines de secondes, avant de casser, similairement à ce que nous avons observé en 2.4.1. Pour le reste de la mousse, dans l'obscurité, la courbe de drainage n'est pas modifiée.

Nous avons exploré l'influence de la fraction volumique initiale en faisant varier l'âge de la mousse auquel l'UV est allumé. On constate que la remontée de la fraction volumique est plus forte pour les mousses sèches que pour les mousses humides (Fig. 31c).

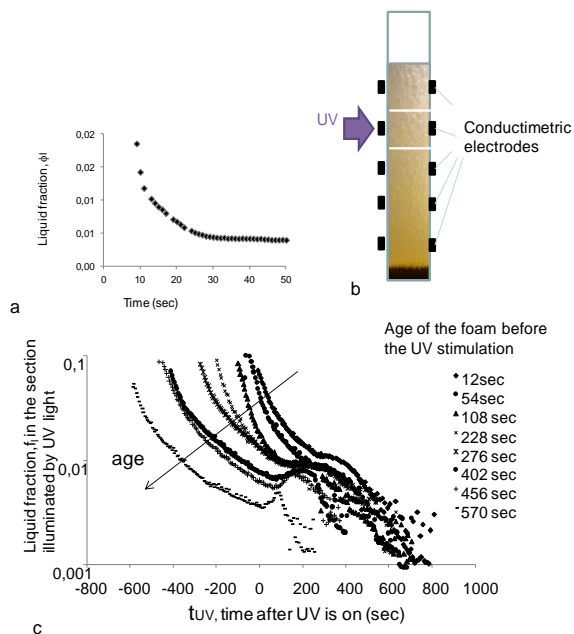


Figure 31 – a- décroissance de la fraction volumique en fonction du temps pour une mousse d'AzoTAB non éclairée. b. dispositif permettant de mesurer la fraction volumique ϕ_l à plusieurs hauteurs dans la mousse. L'UV est focalisé sur une zone d'environ 1cm de large reliée à une électrode. Cela permet d'étudier l'effet de l'UV sur la variation de ϕ_l . c. Remontée de la fraction volumique après allumage de l'UV dans la section éclairée.

Ces résultats mettent en lumière deux questions essentielles :

- Quel est le mécanisme à l'origine du ralentissement du drainage des mousses? Le mécanisme est-ce le même que celui à l'origine du ralentissement du drainage pour les films verticaux en section 2.3 ?
- Comment se fait-il que cet effet stabilisant précède la déstabilisation de la mousse ? Y'a-t-il un lien de cause à effet entre la déstabilisation de la mousse et ce ralentissement du drainage ?

Mécanisme en jeu dans le ralentissement du drainage

En section 2.3 nous avons montré qu'une différence des flux d'adsorption des isomères trans dans les films minces et les bords de Plateau peut provoquer un écoulement Marangoni depuis les bords de Plateau vers les films. Si un tel effet existait dans les mousses à l'échelle de chaque bulle, les écoulements des BP vers les films pourraient induire un ralentissement du drainage en vidant les bords de Plateau. Pourtant, cet effet ne peut pas avoir lieu dans les vraies mousses à cause du fait que la taille des bords de Plateau est bien plus faible, de l'ordre de $6\mu\text{m}$, que l'on estime en prenant $r_{PB} \approx 2.5\phi_i^{1/2}L_{PB}^{31}$ avec $L_{PB} = 200\mu\text{m}$, la taille des bulles. C'est presque deux ordres de grandeurs plus petits que dans l'expérience à deux bulles. En extrapolant les résultats de la loi de Frankel présentée sur la Figure 27 pour de telles valeurs de r_{PB} , on trouve que les films tirés depuis les ménisques auraient une épaisseur ridiculement basse, de l'ordre de 3 nm ce qui ne suffirait pas à vider les bords de Plateau de manière significative. Ainsi, le mécanisme à l'origine de l'écoulement Marangoni dans les expériences à 2 bulles ne peut être transposé aux mousses à cause des fortes différences de pressions capillaires mises en jeu. Ce résultat montre qu'il faut être prudent lorsque l'on cherche à transposer les résultats de ce type d'expérience à l'échelle des mousses.

En fait, le ralentissement du drainage est plus probablement lié à une modification de la pression capillaire due à la modification de la tension de surface dans la zone éclairée. Dans la partie éclairée, la tension de surface étant plus élevée, la différence de pression entre le gaz dans les bulles et le liquide est plus importante que dans les autres zones, ainsi le liquide dans la zone éclairée est en dépression par rapport aux zones non éclairées, ce qui conduit à l'accumulation de liquide dans cette zone. Nous avons estimé par une approche en loi d'échelle la modification du débit de drainage correspondant et montré que cela correspond bien à la modification de vitesse de drainage mesurée expérimentalement²³.

Question ouverte : quel est le lien entre ces écoulements liés au gradient de pression capillaire et la destruction de la mousse ?

Il est contre-intuitif d'observer que le ralentissement du drainage est suivi par la destruction de la mousse. Nous avons vu précédemment que les mousses riches en cis ne sont pas stables. Au premier ordre, cet effet permet d'expliquer pourquoi la partie de la mousse éclairée casse. Mais que se passe-t-il pendant la période où la fraction volumique augmente dans la zone éclairée ? Il est possible que la succion capillaire assèche la partie de la mousse au-dessus de la fraction illuminée et la fragilise très localement. De plus, ces écoulements locaux génèrent probablement des réarrangements de bulles, qui induisent la création de nouveaux films minces : lorsque la fraction en cis devient importante, ces films ne peuvent être stabilisés, ce qui induit des cascades de coalescence des bulles et la rupture de la mousse^{33,42}. Cette question est encore ouverte et ce système de photosurfactant est finalement peut-être un bon outil pour étudier ces cascades de coalescence dans les mousses, qui semblent avoir un rôle important dans la durée de vie des mousses. Pour cela, il faudrait étudier in situ les réarrangements topologiques, une technique de choix est la diffusion multiple de la lumière⁴⁷ ou bien la tomographie X.

Conclusion/impact : Ce travail a permis de montrer pour la première fois que la lumière provoque un flux de désorption de tensioactifs, que nous avons quantifié précisément. A l'échelle des films de savon, le flux de désorption des cis dans le milieu confiné du film provoque une augmentation de la force ionique et un écrantage des répulsions électrostatiques entre les couches de tensioactifs. A l'échelle de deux bulles connectées par des bords de Plateau, une illumination, même homogène peut provoquer un effet Marangoni et un ralentissement du drainage à cause d'une différence de réservoir de tensioactifs entre le film et le ménisque. Enfin, à l'échelle d'une mousse, nous avons mis en évidence qu'une variation de la tension de surface due à l'éclairage peut momentanément ralentir le drainage en modifiant la pression capillaire, mais ultimement, la mousse peut être déstabilisée à distance grâce à la désorption des tensioactifs.

Certains groupes cherchent à contrôler des écoulements (acheminement de gouttes en microfluidique, ou sur des surfaces, mouillage photocontrôlé^{48, 49, 50}) en utilisant le même type de photosurfactant. Les interprétations, qualitatives, se basent sur une vision statique du système photostimulable, c'est-à-dire une variation de la tension de surface entre deux états d'équilibre. Notre étude montre que ce système est bien plus riche et complexe : sous lumière le flux de désorption rend la surface hors-équilibre. Je n'en ai pas parlé dans ce manuscrit mais nous avons

également observé que l'application d'un gradient d'intensité lumineuse à une interface eau-air simple permet de provoquer un écoulement Marangoni. Les calculs que nous avons présentés pour prédire la vitesse de l'écoulement Marangoni dans les films pourraient être aisément adaptés pour prédire la vitesse maximale des gouttes atteinte et optimiser le design des tensioactifs : en modifiant leurs constantes d'adsorption/désorption en jouant sur la longueur de la queue hydrophobe, on pourrait moduler ces vitesses.

Grâce à la compréhension de la dynamique interfaciale de ce système modèle nous pourrions revisiter certaines situations dans la physique des interfaces où il existe des couplages entre concentration en tensioactifs et écoulement. Par exemple, la dynamique de mouillage de solutions de tensioactifs, qui fait partie de mes projets. En ce qui concerne les mousses, on pourrait se servir de ce système pour étudier les effets collectifs dans la déstabilisation des mousses, qui impliquent des transferts complexes de tensioactifs entre les films et les bords de Plateau.

Collaborations et financement : thèse UPMC d'E. Chevallier, stage M2 de A. Mamane. Collaborations F. Lequeux, C. Tribet (ENS- Chimie), H. Stone (Princeton- calculs), I. Cantat (Institut de physique de Rennes - expériences à deux bulles) et A. Saint-Jalmes (Insitut de Physique de Rennes - drainage mousses).

4 publications (P20, 21, 23, 24) et un brevet (B1).

Bibliographie

- ¹ J. Eggers, *Phys. Rev E* 72 061605 (2005)
- ² P. G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.*, 57, 3, 1985
- ³ OV Voinov. *Fl. Dyn.*, 11(5):714–721, 1976
- ⁴ RG Cox. *J. Fl. Mech. Digital Archive*, 168 :169–194, 2006.
- ⁵ Vallet, M, Berge, B, Vovelle, L., *Polymer*, 3(12), 2465, 1996
- ⁶ D. Long, A. Ajdari and L. Leibler, *Langmuir*, 12, 1675, 1996
- ⁷ MER Shanahan, A. Carre, *CR Acad. Sci.*, 1 (2) 263, 2000
- [22] A. Carre, MER. Shanahan, *Langmuir*, 17(10), 2982, 2001
- ⁸ A. Carre, MER. Shanahan, *Langmuir*, 17(10), 2982, 2001
- ⁹ Dos Santos, FM., Ondarcuhu, T., *Phys. Rev. Lett.*, 75(16), 2972, 1995
- ¹⁰ R.D. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel, and T.A. Witten. *Nature*, 389(23), 827–829, 1997
- ¹¹ R.D. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel, and T.A. Witten. *Physical Review E*, 62(1) :756–765, 2000
- ¹² Hu, H. and Larson, RG., *Phys. Chem. Lett. B*, 110, 7090-7094, 2006
- ¹³ Poulard, C. and Damman, P., *EuroPhys. Lett.*, 80, 84001, 2007
- ¹⁴ Yunker, P. et al., *Nature*, 476(7360), 308-311, 2011
- ¹⁵ E. Adachi, A.S. Dimitrov and K. Nagayama, *Langmuir*, 11, 1057, 1995
- ¹⁶ Shmuylovich L, Shen AQ, Stone HA, *Langmuir*, 18 (9): 3441, 2002
- ¹⁷ E. Rio, A. Daerr, F. Lequeux, and L. Limat. *Langmuir*, 22(7) :3186–3191, 2006
- ¹⁸ Bodiguel, H., Doumence, F., Guerrier, B., *Langmuir*, 26(13), 10758-10763, 2010
- ¹⁹ A. Halperin and P. G. DeGennes, *J. Phys.*, 47(7) 5, 1986
- ²⁰ M. Rubinstein, R. H. Colby, A. V. Dobrynin, J. F. Joanny, *Macromolecules*, 29, 398, 1996
- ²¹ P. Muller, G. Sudre, O. Theodoly, *Langmuir*, 2008, 24, 9541
- ²² E.P.K. Currie, W. Norde, M.A. Cohen Stuart, *Adv. Coll. Int. Sci.*, 2003, 100 –102, 205–265
- ²³ M. A. C. Stuart, W. M. De Vos, F. A. M. Leermakers, *Langmuir*, 2006, 22(4), 1722
- ²⁴ Hanni-Ciunel, K., Findenegg, G. H., von Klitzing, R., *Soft materials*, 2007, 5, 61
- ²⁵ Kajiya et al., *Soft Matter*, 7(24), 11425-11432, 2011
- ²⁶ Holmes et al., *Soft Matter*, 7(11), 5188, 2011
- ²⁷ Style et al, *Phys. Rev. Lett.*, 1010(6), 066103, 2013
- ²⁸ Marchand, A., et. al., *Phys. Rev. Lett.*, 109, 23, 236101, 2012
- ²⁹ Li, G., H.-J. Butt, and K. Graf, Microstructures by solvent drop evaporation on polymer surfaces: Dependence on molar mass. *Langmuir*, 2006. 22: p. 11395-11399.
- ³⁰ Bonaccorso, E., et al., Fabrication of microvessels and microlenses from polymers by solvent droplets. *Appl. Phys. Lett.*, 2005. 86: p. 124101.
- ³¹ Les mousses, Structure et dynamique, Cantat et al., collection Echelles, Belin, 2010
- ³² N D. Denkov and S Tcholakova K Golemanov and A Lips, *Phys. Rev. Lett.* , **103**, 118302, 2009
- ³³ Colin, A. and Carrier, V., *Langmuir*, 2003, **19**, p 4535-4538
- ³⁴ Biance, AL; Delbos, A., Pitois, O., *Phys. Rev. Lett.*, 2011, **6**, 068301
- ³⁵ Khoukh, S. Oda, R. Labrot, T.Perrin, P.Tribet, C., *Langmuir*, 23(1), 94, 2007
- ³⁶ T. Shang, K. A. Smith, et T. A. Hatton, *Langmuir*, **19**, 10764-10773, 2003.
- ³⁷ B. A. Ciccirelli, T. A. Hatton, K. A. Smith, *Langmuir*, 2007, **23**, 4753-4764.
- ³⁸ A. Bonfillon, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1994, **168**, 497-504.
- ³⁹ Mysels, *Farad. Discuss.*, 1966

-
- ⁴⁰ Bergeron, V., *Curr. Op. in Coll. Int. Sci.*, 4(4), 249-255, 1999
- ⁴¹ Vrij, A., *Discuss. Farad. Soc.*, 42(23), 95-112, 1966
- ⁴² Biance, AL; Delbos, A., Pitois, O., *Phys. Rev. Lett.*, 2011, **6**, 068301
- ⁴³ J. Emile, S. Hardy, G. Ropars, A. Saint-Jalmes, R. Delannay., *Coll. Surf. A*, 2007, 304, 72-76.
- ⁴⁴ a Cantat I. Dollet B. , *Soft Matter*, 2012, 8, 7790-7796- 29b O. Pitois and C. Fritz and M. Vignes-Adler, *Coll. Surf. A*, 2005, 261, 109
- ⁴⁵ K. J. Mysels, K. Shinoda, S. Frankel, *Soap films : studies of their thinning*. New York, Pergamon Press, (1959)
- ⁴⁶ K. Feitosa, S. Marze, A. Saint-Jalmes, D. J. Durian, *J. Phys.: Conden. matter*, 2005, **17**,6301
- ⁴⁷ Le Merrer, M., Cohen-Addad, S., Hoehler, R., *Phys. Rev. Lett.*, 108(18), 188301, 2012
- ⁴⁸ A. Diguët, R. Guillermic, N. Magome, A. Saint-Jalmes, Y. Chen, K. Yoshikawa, et D. Baigl, *Angew. Chem.*, 2009, **121**, 9445-9448.
- ⁴⁹ Baigl, D., *Lab on Chip*, 12(19), 3637, 2012
- ⁵⁰ Delorme, N., Bardeau, JF, Bulou, A., Poncin-Epaillard, F., *Langmuir*, 21(26), 12278-12282, 2005