



Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI

École doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de
Paris-Centre

Présentée Par

Abdou Rachid THIAM

Pour obtenir le grade de **DOCTEUR**

ÉMULSIONS ADHÉSIVES ET NON ADHÉSIVES : STABILITÉ ET PROPRIÉTÉS DES INTERFACES ÉTUDIÉES PAR LA MICROFLUIDIQUE

— O —

Soutenue le 15 Septembre 2010

Devant le jury formé par :

Mme V.CABUIL	Présidente
Mme D.LANGEVIN	Rapporteur
Mme E.CHARLAIX	Rapporteur
Mr P.POULIN	Examineur
Mr B.CABANE	Examineur
Mr J.BIBETTE	Directeur de Thèse

Dans ce préambule, je souhaite adresser mes remerciements aux personnes qui m'ont aidé et soutenu pendant ces années de thèse que j'ai passées au Laboratoire de Colloïdes et Matériaux Divisés.

Tout d'abord, je souhaite remercier chaleureusement Monsieur Jérôme Bibette qui m'a accueilli dans son laboratoire et qui m'a supervisé pendant cette thèse. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a accordée, son approche pragmatique des problèmes qui m'a inspiré tout ce temps et pour m'avoir mis à l'aise au sein de son laboratoire.

Je souhaite remercier également Nicolas Bremond avec qui j'ai beaucoup travaillé toutes ces années. Monsieur Jean Baudry m'a beaucoup soutenu par ses conseils sur les plans scientifiques, humains et professionnels. Je remercie sincèrement Enric Santanach pour tous ses encouragements et sa serviabilité.

Je remercie les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail : Mme Langevin, Mme Cabuil, Mme Charlaix, Mr Cabane et Mr Poulin. Je remercie également toutes les personnes avec qui j'ai pu entretenir des discussions intéressantes m'ayant permis de mieux orienter mes réflexions scientifiques et mes choix expérimentaux : Messieurs Bernard Cabane, Paul Chaikin, David Weitz, Philippe Poulin, Mike Cates, Andrew Griffith, David Pine.

Merci à tous mes collègues du LCMD : Laurent Boitard, Jean Daniel Emerard, Damien Demoulin, Audrey Royère, Leslie, Denis, Florence, Isabelle, Lise, Donatien, Aurore, Fernando, Wang, Quiao et enfin Geneviève. Je remercie beaucoup Fabien Bertholle et Julie George.

J'adresse mes sincères remerciements à Saliou Dieng qui m'a beaucoup inspiré dans mon parcours et je ziar tous mes serignes de Fathoul Ghafar qui m'ont aidé à garder une motivation croissante tout au long de cette thèse.

Pour terminer, j'aimerais remercier les personnes qui ont toujours cru en moi et qui m'ont aidé durant ce parcours. Je commence par mes parents Mame Mbacké et Mame Segn Thiam que je ne pourrais suffisamment remercier. Je remercie du fond du coeur segn Bamba, segn Dimé, segn Cheikh, Ami, Yama, tata Fatou, Mamy, Aida, Ely, Fatou et Absa. Je remercie toute ma belle famille qui m'a également soutenu.

Je remercie ma femme Thioro Seck et nos deux enfants Khadim et Amar qui ont constitué une source de motivation permanente.

J'adresse mes sincères remerciements à Ahmadou Lamine Thiam pour ses encouragements et ses conseils. Cette thèse est également la sienne.

Table des matières

I	Introduction	1
II	Évolution des émulsions	7
1	Concepts généraux sur les émulsions	11
1.1	Destruction	11
1.2	Stabilisation des émulsions	12
1.3	Tension de surface	12
1.4	La <i>CMC</i>	13
2	Déstabilisation hydrodynamique d'une émulsion	15
2.1	Introduction	15
2.2	Description de la coalescence	15
2.3	Drainage d'un film interstitiel	16
2.3.1	Cinétique du drainage d'un film	17
2.3.2	Pression dans le film	19
3	Électrocoalescence	21
3.1	Un conducteur dans un champ électrique	21
3.2	Bilan des contraintes	22
3.2.1	Goutte stable $Be < Be_c$	23
3.2.2	Goutte instable $Be > Be_c$	25
3.2.3	Déstabilisation prématurée ou retardée	25

3.3	Interaction entre deux conducteurs	26
3.3.1	Description	27
3.3.2	Critère de déstabilisation	28
3.3.3	Diagramme de phase	28
4	Émulsions adhésives	31
4.1	Organisation des tensioactifs	31
4.2	Formation de bicouches lamellaires	32
4.3	Étude thermodynamique	33
4.3.1	Équilibre mécanique du film	33
4.3.2	Énergie d'adhésion	34
4.4	Angle de contact et tension de surface γ_{m0}	37
5	Les membranes biologiques	39
5.1	Les Phospholipides	39
5.2	Fluidité	40
5.3	Transitions de phase	40
5.3.1	Transition fluide-gel	41
5.3.2	Influence de la conformation	41
5.3.3	Mesure de la transition : Balance de Langmuir	42
6	Perméabilité des membranes	45
6.1	Stabilité de bicouches	46
6.1.1	Préambule	46
6.1.2	Équilibre des potentiels chimiques	46
6.1.3	Énergie de nucléation de trou	47
6.1.4	Rupture de la membrane : $C < C_e$	47
6.2	Perméabilité passive : exemple du déséquilibre osmotique	49
6.2.1	Mise en évidence	49
6.2.2	Définition de la perméabilité	50
6.2.3	Détermination expérimentale	51

6.2.4	Exemples et Remarques	51
6.3	Perméabilité active : Electroporation	53
6.3.1	Introduction	53
6.3.2	Description microscopique	54
6.3.3	Énergie de formation de pores	56
6.3.4	Rupture d'une membrane	58
III	Émulsions non-adhésives	61
7	Déstabilisation hydrodynamique d'une émulsion	65
7.1	Le dispositif microfluidique	65
7.2	Fusion libre	67
7.2.1	Principe	67
7.2.2	Paramétrage	68
7.3	Séparation et coalescence	70
7.3.1	Cas libre	70
7.3.2	Forçage hydrodynamique	71
7.4	Formation de bourgeons	72
7.4.1	Temps de déformation	74
7.4.2	En présence de tensioactifs	75
7.5	Séparation ou rapprochement ?	76
7.6	Propagation du forçage	77
7.7	Conclusion	77
8	Électrocoalescence	79
8.1	Outil expérimental	80
8.1.1	Formation de paires de gouttes et application du champ électrique	80
8.1.2	Champ électrique effectif dans la chambre	81
8.1.3	Paramètres géométriques et électrostatiques	83
8.2	Comportement à l'échelle de paires de gouttes	83

8.2.1	Paires stables	84
8.2.2	Paires instables : coalescence	86
8.2.3	Paires instables : "coalescence partielle et séparation"	86
8.3	Diagrammes de phase instantanés	90
8.3.1	Construction et description des diagrammes	90
8.3.2	Chemins de coalescence : influence des interactions dipôle-dipôle	92
8.3.3	Couplage électromécanique	93
8.4	A l'échelle de trains de gouttes	95
8.4.1	Évolution de trains de gouttes sous champ électrique	95
8.4.2	Cas $\tilde{E} < \tilde{E}_c$	95
8.4.3	Cas $\tilde{E} > \tilde{E}_c$	96
8.5	Résumé	100

IV Émulsions Adhésives 103

9 Caractérisation des émulsions adhésives 107

9.1	Méthode expérimentale	107
9.1.1	Conditions physicochimiques	107
9.1.2	Expérimentation	109
9.2	Stabilité des émulsions adhésives	112
9.2.1	Diagramme de stabilité	112
9.2.2	Limite de formulation à ϕ^*	113
9.3	Régime pauvre en phospholipides : adhésion instable	115
9.3.1	Problème de transport : coalescence aux temps courts	116
9.3.2	Bicouche métastable : coalescence aux temps longs	120
9.4	Saturation en tensioactifs : adhésion stable	122
9.4.1	Énergie d'adhésion	123
9.4.2	Transition de phase	125
9.4.3	Au-delà de ϕ^*	128
9.5	Propagation de l'adhésion	130

9.6 Conclusion	131
V Perméabilité et électroporation des membranes artificielles	133
10 Le gradient osmotique	137
10.1 Principe expérimental	137
10.2 Perméabilité à l'eau	138
10.2.1 Mise en évidence	138
10.2.2 Transition de phase dans la monocouche	139
10.3 Dépendance avec l'angle de contact	140
10.3.1 Résultats expérimentaux	140
10.3.2 Influence de l'état de la bicouche	141
10.3.3 Remarque : transition du moteur de perméation	144
10.4 Résumé	145
11 Électroperméation	147
11.1 Dispositif expérimental	147
11.2 Paires adhésives sous champ électrique	149
11.2.1 Diagramme de phase	149
11.2.2 Détachement des gouttes	150
11.2.3 Gouttes adhésives stables	153
11.2.4 État instable : Fusion de gouttes	154
11.3 Frontières de transition	156
11.3.1 Diagramme de phase	156
11.3.2 Définition des frontières	157
11.3.3 Bifurcation à $\theta = 30^\circ$	161
11.3.4 Dynamique du diagramme de phase	162
11.4 Bilan du mécanisme	163
VI Conclusion	165

Première partie

Introduction

Les problèmes de stabilité d'interfaces suscitent un intérêt ancien aussi bien dans le cadre de la recherche scientifique que dans la vie courante. Un cas trivial est celui des émulsions, qui font encore l'objet de nombreuses recherches, notamment dans les domaines agroalimentaire, cosmétique, pétrochimique ou encore médical...

Une émulsion est principalement une dispersion de gouttes d'un fluide, appelé phase dispersée, dans un autre fluide, la phase continue. Il existe plusieurs façons de la former : grâce au touillage à la cuillère une fois le fluide (phase dispersée) introduit, ou de façon plus pointue, grâce à des appareils microfluidiques lorsqu'on cherche à étudier le phénomène à l'échelle microscopique ou juste à former des émulsions de façon contrôlée.

Former une émulsion semble être bien sûr simple ! En revanche, la rendre stable est bien plus délicat, car l'équilibre thermodynamique d'un mélange de deux fluides conduit à la séparation des deux phases, donc à la déstabilisation de l'émulsion. En fait, la séparation des phases procède de la minimisation de l'énergie interfaciale, et peut se faire par mûrissement d'Oswald, par floculation, par crémage, par sédimentation ou encore, par coalescence^[39].

La déstabilisation par coalescence consiste à la séparation des phases par fusion des gouttes de l'émulsion, ce qui peut s'opérer sous contrôle hydrodynamique ou électrique. Dans le premier cas, on peut cisailer une émulsion et faire fusionner les gouttes conduisant à la création de domaines monophasiques de plus en plus importants. De la même manière, en appliquant un champ électrique à une émulsion de gouttes d'eau dans de l'huile, on peut fusionner les gouttes d'eau et séparer ainsi les phases aqueuse et huileuse^[5]. Ce procédé, appelé électrocoalescence, est utilisé dans la récupération du pétrole.

Pour stabiliser l'émulsion vis à vis de la coalescence, on utilise souvent des molécules amphiphiles qui sont des molécules ayant des affinités pour la phase continue et la phase dispersée^[48]. Ces molécules se mettent aux interfaces et forment ainsi une monocouche autour de chaque goutte. Par ce procédé, les énergies interfaciales ainsi que le taux de coalescence sont réduits^[39]. C'est pour cette raison que les amphiphiles sont appelés tensioactifs^[15]. Une autre façon de comprendre le blocage de la coalescence, par la présence de ces monocouches de tensioactifs, est que ces derniers forment des gênes électrostatiques ou stériques qui empêchent la fusion de deux gouttes se rapprochant.

La présence de ces tensioactifs peut avoir d'autres effets spectaculaires autres que la gêne

stérique inhibant la coalescence. Par exemple, dans une émulsion, les monocouches autour de gouttes proches peuvent développer des interactions attractives, suivant certaines conditions, et préférer alors organiser localement une bicouche. Cela a été réalisé pour la première fois dans les années 1980^[4] pour une émulsion de gouttes d'huile dans de l'eau (émulsion directe) et plus tard avec une émulsion de gouttes d'eau dans de l'huile^[81] (émulsion inverse). On obtient alors des émulsions dites adhésives.

Ces émulsions adhésives sont intéressantes car elles offrent une nouvelle approche d'étude des bicouches. En utilisant comme tensioactifs des phospholipides dans une émulsion inverse adhésive, il est possible de reproduire une bicouche phospholipidique. Les bicouches lipidiques forment essentiellement les membranes des cellules et des vésicules^[53, 84]. Leur bonne compréhension est primordiale pour les biologistes et biophysiciens. Elles sont en effet impliquées dans tous les processus de communication synaptique et de transport dans le milieu cellulaire.

Beaucoup de propriétés de ces types de bicouches liées au transport cellulaire ont été mises en évidence depuis longtemps^[92]. La propriété principale, qui a une incidence immédiate sur toutes les autres, est la fluidité de la bicouche. Elle reflète essentiellement la mobilité des phospholipides sur les deux monocouches^[96], traduisant ainsi la cohésion de la bicouche. La perméabilité, qui est la capacité de rétention de la bicouche vis à vis de certaines molécules, est elle directement affectée par l'état de fluidité de la bicouche^[110]. La perméabilité est une propriété importante des bicouches car elle détermine les molécules qui peuvent pénétrer dans une cellule ou en sortir. Par ailleurs, elle peut être également modulée par un champ électrique qui peut créer des pores à travers la membrane^[29] : c'est le principe de l'électroporation. Par ce procédé, des composés de grandes tailles, tels que les molécules d'ADN ou les vésicules, peuvent être insérés dans des cellules^[18, 84].

Les émulsions adhésives offrent la possibilité de moduler facilement la nature des bicouches et d'étudier ainsi son impact sur les différentes propriétés résultantes. Cela peut représenter un vrai atout par rapport aux moyens d'étude classiques tel que le pipetage de vésicules^[36]. Mais, afin que cette approche puisse avoir une réelle valeur ajoutée, il faudrait pouvoir contrôler les gouttes d'émulsion de façon aisée. La technologie microfluidique remplit ce critère.

La microfluidique, branche relativement jeune des Sciences Physiques, a connu une expansion faramineuse ces dix dernières années, avec des domaines d'application immenses : en biotechno-

logie, en recherche scientifique, en cosmétique... Avec la microfluidique, il est possible de générer les gouttes avec une fréquence de formation élevée, tout en ayant la liberté d'agir sur leur monodispersité, leur vitesse, leur sélection ou leur stockage^[118, 106]. Ces possibilités qu'offre la microfluidique constituent une des raisons clé qui a motivé notre idée de revisiter les problématiques de stabilité d'interface évoquées tout au long de cette introduction.

Le plan de ce manuscrit suit la chronologie de l'introduction, à savoir une première partie qui est consacrée aux émulsions non adhésives et une deuxième dédiée à celles adhésives.

Plus précisément, en premiers, seront développés deux modes de déstabilisation d'émulsions non adhésives. La première est la coalescence entre gouttes. Elle concerne le cas particuliers de gouttes proches et met en jeu un mécanisme hydrodynamique. Le second chapitre présentera l'électrocoalescence qui elle permet de fusionner des gouttes, plus ou moins proches, à l'aide d'un champ électrique.

Dans la deuxième partie, les conditions physicochimiques de stabilité des émulsions adhésives seront établies. Leurs mécanismes de déstabilisation seront présentés. En cas de stabilité, les propriétés des membranes artificielles qu'elles forment seront établies. Plus particulièrement, une propriété importante de ces membranes sera étudiée : leur perméabilité. Pour finir, il sera également sondé l'effet d'un champ électrique sur ces systèmes.

Avant de débiter ces deux parties, ce manuscrit sera introduit par une importante partie bibliographique. Elle abordera toutes les thématiques concernant les différentes émulsions évoquées. Cette partie fera un état de l'art dans ces différents domaines et sera plus orientée vers des résultats qui seront directement impliqués dans la compréhension des observations expérimentales que nous présenterons.



Deuxième partie

Évolution des émulsions

Ce chapitre fait appel à une bibliographie très diversifiée concernant respectivement les chapitres qui seront abordées sur les émulsions non-adhésives et celles adhésives.

Pour les émulsions non adhésives, nous nous pencherons très rapidement, sur le mécanisme de déstabilisation par la coalescence de gouttes, en nous focalisant essentiellement sur le rôle de l'hydrodynamique. Ensuite, nous évoquerons plus largement le cas de la coalescence aidée par un champ électrique.

Pour ce qui est des émulsions adhésives, nous commencerons d'abord par les décrire en mettant l'accent sur la possibilité qu'elles offrent de revisiter les membranes biologiques. Nous nous intéresserons à la fluidité de ces membranes puis nous ferons un rappel sur leur perméabilité notamment à l'aide d'un champ électrique.



Chapitre 1

Concepts généraux sur les émulsions

Une émulsion est un mélange de deux fluides non miscibles. C'est un cas particulier de colloïdes^[39]. L'une des phases la constituant est dite continue et l'autre phase, discontinue, est dispersée dans la première sous forme de petites gouttelettes. Les émulsions sont souvent composées d'une phase aqueuse et d'une phase huileuse. On parle d'émulsion directe lorsque c'est une émulsion d'huile dans l'eau (H/E ou O/W pour oil in water), la phase huileuse étant dispersée dans la phase aqueuse. Dans le cas contraire on parle d'émulsion inverse. On peut également trouver des émulsions multiples (H/E/H ou E/H/E).

Les émulsions sont instables du point de vue thermodynamique mais on peut les rendre stables du point de vue cinétique sur une importante période, ce qui détermine leur durée de vie.

1.1 Destruction

Les modes de déstabilisation des émulsions peuvent être classés en deux mécanismes majeurs :

- Des phénomènes migratoires par lesquels la différence de densité entre la phase continue et dispersée entraînent une séparation de phase gravitationnelle. Cela a lieu par crémage où la phase dispersée, moins dense que la phase continue, migre vers le haut, ou par sédimentation.
- Des phénomènes d'augmentation de taille par lesquels la taille des gouttes augmente de manière réversible (floculation) ou de manière irréversible (agrégation, coalescence, mûris-

sement d'Ostwald)^[39]. Nous nous focaliserons sur les modes de déstabilisation irréversibles par coalescence.

En général, pour stabiliser une émulsion vis à vis de ces modes de déstabilisation irréversibles, on utilise des émulsifiants.

1.2 Stabilisation des émulsions

Les émulsifiants stabilisent l'émulsion. Ce sont le plus souvent des tensioactifs, ou agents de surface, et sont des molécules amphiphiles, d'origine naturelle ou synthétique, dont la structure chimique est constituée de deux parties de polarités différentes : une tête polaire hydrophile (polaire ou chargée) liée à une queue hydrocarbonée hydrophobe. La partie polaire est généralement solvatée par les solutions aqueuses tandis que la partie hydrophobe se dissout aisément dans les huiles. Cet antagonisme au sein d'eux mêmes est à l'origine du fait qu'ils s'adsorbent facilement aux interfaces entre deux milieux de polarités différentes (exemple : eau air, eau huile) et confère aux émulsions des propriétés intéressantes.

Par ailleurs, outre la présence de tensioactifs, le fait d'avoir des gouttes de petites tailles augmente la stabilité d'une émulsion. Pour beaucoup d'autres raisons pratiques en cosmétique ou en agroalimentaire par exemple, cela est juste indispensable. Ceci est la raison pour laquelle beaucoup de technologies ont été développées pour la fabrication de gouttes de petites tailles^[39].

1.3 Tension de surface

Lorsque les tensioactifs sont dispersés dans une émulsion, ils s'adsorbent aux interfaces et modifient leurs propriétés physico-chimiques. Cette adsorption provoque un abaissement de la tension superficielle des interfaces^[17]. L'approche de Gibbs^[15] représente un modèle adéquat pour conceptualiser ces systèmes à interfaces fluide-fluide à petite échelle. En différentiant l'énergie interne à température constante, cela permet de déterminer la tension de surface.

$$\delta G = \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.1)$$

où γdA est le travail de surface, μ_i et dn_i désignent respectivement le potentiel chimique de surface et le nombre de mols du composé i . En se fondant également sur des principes thermodynamiques généraux, on obtient finalement l'isotherme d'adsorption de Gibbs :

$$-d\gamma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (1.2)$$

où γ est la tension superficielle ou interfaciale du solvant et Γ_i l'excès superficiel (ou concentration superficielle d'excès) de l'espèce i .

Par ailleurs, à température constante, le potentiel chimique de l'espèce i s'écrit :

$$d\mu_i = RT d\ln(a_i) \quad (1.3)$$

où a_i représente l'activité chimique du soluté i . Finalement, on retrouve l'expression usuelle de l'isotherme d'adsorption de Gibbs :

$$\Gamma_{max} = -\frac{c}{RT} \frac{d(\gamma)}{d(c)} \quad (1.4)$$

où l'activité est remplacée par la concentration molaire adsorbée. Cela suppose un comportement idéal qui hypothèse justifiée par le caractère dilué des solutions^[15].

1.4 La CMC

Une propriété intéressante des tensioactifs est certainement leur capacité à former des agrégats ordonnés, une fois que leur concentration dépasse un certain seuil, la concentration micellaire critique (*CMC*). La *CMC* est alors définie comme la concentration au-delà de laquelle les molécules de tensioactifs s'auto-associent pour former des agrégats appelés micelles. La définition thermodynamique correspondante est que le potentiel chimique devient constant. L'équation(1.4), définissant l'adsorption, n'est plus vérifiée car l'équation de Gibbs n'est plus valable. Dans ce cas, l'adsorption, notée Γ^0 , est un paramètre déterminant dans la diffusion des tensioactifs vers les interfaces. A la *CMC*, de nombreuses propriétés physico-chimiques subissent une soudaine « discontinuité ». C'est le cas par exemple de la tension de surface qui devient constante.

Chapitre 1. Concepts généraux sur les émulsions

Chapitre 2

Déstabilisation hydrodynamique d'une émulsion

2.1 Introduction

Ce chapitre s'intéresse à la déstabilisation de gouttes d'émulsion par coalescence. L'étude que nous présentons ici est dirigée vers la compréhension d'un éventuel rôle de des écoulements hydrodynamiques des gouttes dans cette fusion. L'intérêt que cela suscite provient de la nécessité de comprendre sa participation dans la déstabilisation des émulsions par la coalescence. En effet, ces dernières, une fois formées, peuvent subir différentes sortes de contraintes hydrodynamiques (cisaillement, transport, écoulement...) pouvant causer leur déstabilisation alors que non désirée.

2.2 Description de la coalescence

Dans la description classique^[1, 115, 12] de la coalescence, on distingue habituellement deux étapes : une première étape purement hydrodynamique mettant en jeu le rapprochement des gouttes jusqu'à une épaisseur de séparation critique h_c , en dessous de laquelle, une seconde étape d'instabilité du film se met place et permet la fusion des gouttes^[112, 115]. Un exemple de ses étapes est résumé sur la figure(2.1).

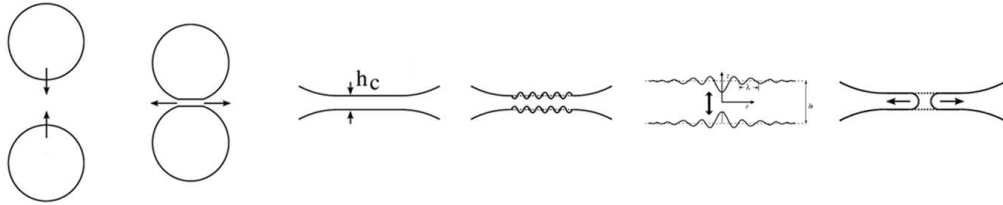


Figure 2.1 – Étapes de coalescence entre deux gouttes. La première phase est la phase de rapprochement par drainage du film interstitiel. Lorsque les gouttes deviennent proches, en dessous de h_c , un mode d'instabilité du film connecte les gouttes et les fusionnent.

Le mécanisme de cette dernière étape met en jeu la croissance d'un mode d'instabilité des interfaces. Cette instabilité peut avoir une origine mécanique ou thermique. Sa croissance permet de connecter les gouttes et les fusionner.

L'épaisseur critique h_c , en dessous de laquelle elles sont susceptibles de déstabiliser deux gouttes, est obtenue en équilibrant la pression de disjonction du film entre les gouttes et leur pression capillaire^[112]. Elle dépend de la présence de tensioactifs, de la viscosité de la phase continue... Dans le cas général, son expression est donnée par :

$$h_c = 0.48 \left(\frac{A_H R^2}{\gamma} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (2.1)$$

R désigne le rayon du film et A_H , la constante d'Hamaker, est de l'ordre de $10^{-20} J$. Par exemple, en prenant deux gouttes qui forment un film interstitiel d'huile hexadécane de $50 \mu m$ de rayon et une tension de surface γ de l'ordre de $50 mN/m$, on trouve une épaisseur critique de $100 nm$.

Au delà de h_c , l'étape de rapprochement des gouttes est celle qui est déterminante dans l'efficacité de la fusion. Elle dépend essentiellement de la cinétique de drainage du film interstitiel.

2.3 Drainage d'un film interstitiel

Le drainage d'un film interstitiel entre deux gouttes est conditionné par le gradient de pression radial dans le film. En effet, le liquide interstitiel va aller des domaines de haute pression vers ceux de basse pression. Le drainage du liquide se fait alors avec une vitesse de drainage U_d et

son efficacité dépend donc de la rapidité à laquelle le film s'amincit jusqu'à atteindre l'épaisseur critique h_c . Afin de nous familiariser avec l'hydrodynamique de ce drainage, nous allons estimer la vitesse du film dans le cas de deux gouttes en collision. Par ailleurs, plus généralement, nous allons nous intéresser à l'évolution de la pression dans un film formé entre deux interfaces.

2.3.1 Cinétique du drainage d'un film

Étudions le cas de deux gouttes qui entrent en collision^[123, 19]. La cinétique du drainage du film interstitiel formé dépend essentiellement du nombre capillaire Ca et des différentes viscosités des phases de l'émulsion^[123].

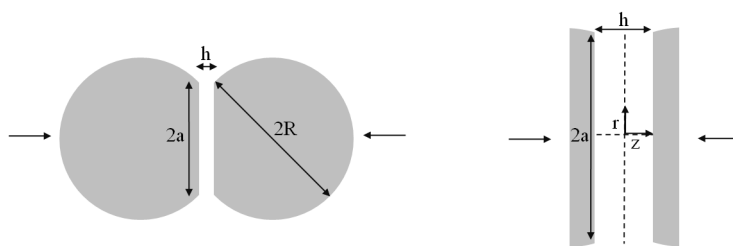


Figure 2.2 – Collision entre deux gouttes formant un film d'épaisseur h . À droite, un zoom sur le film.

On considère, comme l'indique la figure(2.2), que les gouttes forment un film plat lorsqu'elles sont en collision. Nous faisons également l'approximation de lubrification^[122], ($h \ll a \ll R$). Par ailleurs, le nombre de Reynolds, $Re = \frac{RU}{\nu_{huile}}$, est considéré suffisamment faible pour être en régime laminaire. ν_{huile} désigne la viscosité cinématique de la phase continue, R est le rayon des gouttes et U leur vitesse.

2.3.1.1 La vitesse de drainage

La vitesse de drainage, U_d , d'un film liquide entre deux gouttes dépend de la physicochimie des interfaces. En effet, dans le cas d'une émulsion pauvre en tensioactifs, il faut prendre en compte les vitesses de glissement sur les parois liquides, ce qui rend complexifie le problème^[98, 91]. En revanche, si l'émulsion est riche en tensioactifs, au delà de la CMC par exemple, on peut considérer que les interfaces sont figées^[91].

Dans tous les cas, l'expression de cette vitesse de drainage, U_d , est généralisée. Elle est définie

Chapitre 2. Déstabilisation hydrodynamique d'une émulsion

comme une pseudo vitesse de Reynolds qui est celle établie dans le cas du drainage d'un fluide entre deux plaques rigides^[98] :

$$U_d = \frac{2h^3 \Delta P}{3\bar{\eta}_{huile} a^2} \quad (2.2)$$

Δp désigne ici la pression de disjonction du film. $\bar{\eta}_{huile}$ représente une viscosité réduite de l'huile qui dépend de la quantité de tensioactifs présents. Au delà de la *CMC*, $\bar{\eta}_{huile} = \eta_{huile}$, et l'équation(2.2) donne la vitesse de Reynolds réelle. L'expression de cette vitesse montre que le drainage est d'autant plus efficace que la viscosité de la phase continue est faible.

2.3.1.2 Conditions favorables au drainage

L'efficacité du drainage dépend essentiellement de deux paramètres : le nombre capillaire, Ca , et le rapport des viscosités $\tilde{\eta}$.

$$Ca = \frac{\eta_{huile} U_d}{\gamma}, \quad \tilde{\eta} = \frac{\eta_{eau}}{\eta_{huile}} \quad (2.3)$$

U_d désigne la vitesse de drainage de la phase continue donnée par l'équation(2.2). γ est la tension de surface entre l'huile et l'eau. Le nombre capillaire reflète l'importance des forces visqueuses par rapport aux forces capillaires.

Intuitivement, on peut se rendre compte que, si la phase extérieure est plus visqueuse que la phase continue, le drainage sera moins efficace. Théoriquement, cela peut être vérifié en écrivant la continuité des contraintes tangentielles dans le cas où la tension de surface est constante. En effet, on a^[123] :

$$U_{dt} \sim \frac{U_{gt} a}{\tilde{\eta} h} \quad (2.4)$$

où U_{dt} est la composante de la vitesse de drainage du film près des interfaces avec les gouttes. U_{gt} est la vitesse de glissement au niveau de la surface de la goutte^[122]. Cette relation montre bien que la composante tangentielle de la vitesse de drainage du film est plus importante lorsque la phase continue a une viscosité basse.

En ce qui concerne l'influence du nombre capillaire, il existe beaucoup de lois empiriques qui

2.3. Drainage d'un film interstitiel

montrent que le drainage se fait plus rapidement quand le nombre capillaire est faible^[8, 123]. Pour les nombres capillaires de plus en plus petits, les forces capillaires sont de plus en plus importantes par rapport aux forces visqueuses. Ainsi, l'impact entre deux gouttes se fait avec une déformation moindre de celles-ci par rapport au cas de grands nombres capillaires. En des termes plus illustratifs, l'énergie de collision est mieux communiquée au drainage du film et celui-ci se fait plus rapidement.

Une façon de résumer l'influence de ces deux paramètres, Ca et $\tilde{\eta}$, c'est de rappeler la dépendance du temps de drainage^[123] pour deux gouttes en collision : $\tau_d \sim Ca^{3/2} \tilde{\eta}$.

2.3.2 Pression dans le film

Intéressons nous au cas de deux interfaces formant un film d'épaisseur e variable. Considérons qu'un fluide s'écoule entre elles dans la configuration qui est indiquée sur la figure(2.3).

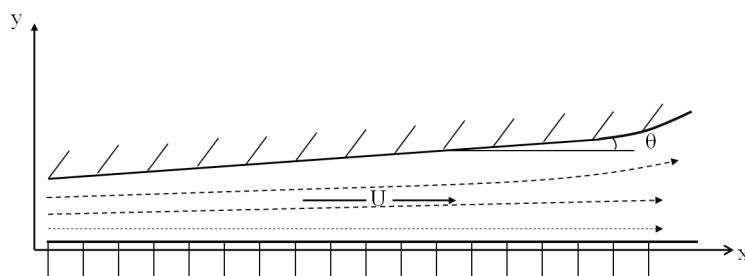


Figure 2.3 – Drainage d'un fluide entre deux interfaces légèrement inclinées. L'épaisseur du film est $e(x)$. θ représente l'angle d'inclinaison qui est faible.

Ces interfaces sont légèrement inclinées. Supposons alors que l'approximation de lubrification est applicable (les vitesses suivant y sont négligeables devant celles suivant x). Un régime stationnaire de drainage du film est également supposé : c'est à dire que le débit d'écoulement est constant.

Dans ces conditions, l'évolution de la pression dans le film est donnée par l'équation^[34] :

$$\frac{\partial P}{\partial x} = -\frac{6\eta U}{e(x)^2} - \frac{12Q\eta}{e(x)^3} \quad (2.5)$$

Chapitre 2. Déstabilisation hydrodynamique d'une émulsion

où Q , le débit de drainage du film, est une constante d'après l'hypothèse du régime stationnaire. e est l'épaisseur du film.

Avec l'hypothèse de lubrification et sachant que $de = \theta dx$, la résolution de cette équation permet de voir que la pression admet un maximum comme illustré à la figure(2.4).

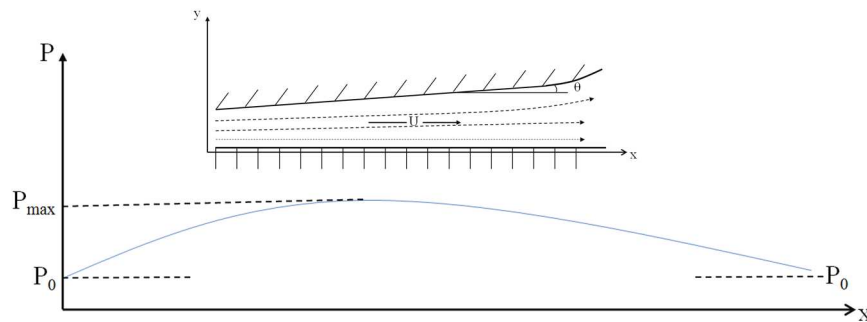


Figure 2.4 – Variation de la pression, entre deux plans légèrement inclinés, provoquée par le mouvement du fluide.

Nous mettons en avant ce point parce que ce maximum de pression devient un minimum de pression lorsque le sens d'écoulement du fluide change : $U = -U$ ou $Q = -Q$. Une dépression se crée alors dans le film.

Chapitre 3

Électrocoalescence

L'électrocoalescence, comme l'indique le terme, est la fusion de gouttes par le biais d'un champ électrique. Il avait été évoqué par les scientifiques dans les années 1960 afin d'expliquer les phénomènes météorologiques de formation d'éclairs^[22]. Par la suite, il s'avérera important pour beaucoup d'autres applications.

La configuration fréquemment rencontrée est celle de gouttes conductrices qui baignent dans un milieu diélectrique où règne un champ électrique. Nous nous intéresserons à celle là et ne traitons ici que le cas où ces conducteurs ne sont pas chargés.

3.1 Un conducteur dans un champ électrique

Lorsqu'on place un objet conducteur dans milieu diélectrique, où règne un champ électrique, les charges libres du conducteur se déplacent jusqu'à atteindre les extrémités du conducteur. Le déséquilibre de charges va induire un champ électrique qui s'oppose au champ électrique qui régnait en l'absence du conducteur.

Lorsque ces deux champs s'opposent en tout point intérieur du conducteur, un équilibre électrostatique s'établit. Dans le cas où le conducteur est déformable, une goutte d'eau par exemple, la polarisation des charges aux surfaces va induire une pression électrostatique, maximale dans le sens de polarisation et donnant à la goutte une forme quasi ellipsoïde^[104].

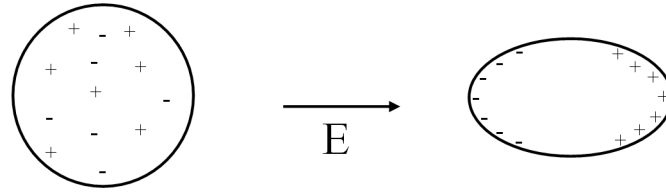


Figure 3.1 – Schématisation d’une goutte conductrice sous champ électrique adoptant une forme quasi ellipsoïdale.

3.2 Bilan des contraintes

Lorsqu’une goutte d’eau est placée dans un milieu diélectrique où règne un champ électrique, elle subit des contraintes capillaire et électrostatique. L’équilibre de ces contraintes se traduit simplement par l’équilibre des pressions^[104] correspondantes.

La pression capillaire s’exprime en fonction de la tension de surface et de la forme de la goutte.

$$P_{cap} = \gamma f(a, b, x) - P_0 \quad (3.1)$$

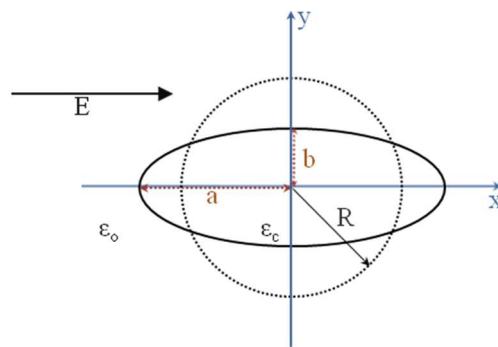


Figure 3.2 – Une goutte en équilibre sous champ électrique. Définition des paramètres de l’ellipse.

a et b , représentés sur la figure(3.5), sont respectivement le demi-grand axe et le demi-petit axe de la goutte. f représente la courbure en tout point de la goutte, x est l’abscisse et γ est la tension de surface.

La pression électrostatique, induite par le champ électrique, est fonction de la constante

diélectrique du milieu diélectrique et du champ autour de la goutte^[104, 58].

$$P_{es} = \frac{1}{2} \epsilon_d \epsilon_0 E_0^2 g(a, b, x) \quad (3.2)$$

g est un paramètre géométrique s'annulant en $x=0$ (pression électrostatique nulle à l'équateur), maximal en $x=a, -a$ (pression maximale aux pôles).

Les pressions capillaire et électrostatique sont inhomogènes autour de la goutte. On définit en général un nombre constant, sans dimension, dit nombre électrostatique de Bond (ou de Weber^[32, 6]). Il permet de décrire l'état d'équilibre du système.

$$Be = \frac{\epsilon_d \epsilon_0 R E_0^2}{\gamma} \quad (3.3)$$

En effet, il reflète l'importance de la pression électrostatique relativement à la pression capillaire. Il est essentiellement fonction de la tension de surface de la goutte, de son rayon et de l'amplitude du champ appliqué.

3.2.1 Goutte stable $Be < Be_c$

Le critère de stabilité d'une goutte a été établi très tôt en 1882 par Lord Rayleigh^[87]. Il a été montré qu'une goutte soumise à un champ électrique est stable pour :

$$Be < Be_c = 0.2, \text{ valeur trouvée par Taylor}^{[104]} \quad (3.4)$$

D'autres résultats établissent des nombres critiques de déstabilisation entre 0.17 et 0.44 ^[70, 119].

La stabilité de la goutte signifie alors que la pression électrostatique est beaucoup moins importante que la pression capillaire de la goutte sphérique. En revanche, elle est égale à la pression capillaire de la goutte déformée. A l'équilibre, on a alors :

$$P_{cap} = P_{es} \quad (3.5)$$

Cette équation se résout en considérant les conditions limites aux sommets A et B de la goutte^[104, 58], figure(3.3).

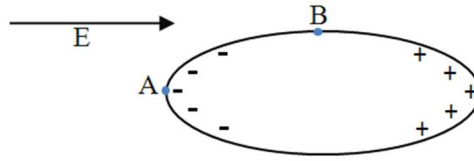


Figure 3.3 – Conditions limites. Au pôle A, la pression électrostatique est maximale. A l'équateur B, elle est nulle.

Sa résolution complète décrit l'évolution du nombre de Bond électrique :

$$Be = h(a/b) \quad \text{avec} \quad h = \frac{2R \left(2\frac{a}{b^2} - \frac{b}{a^2} - \frac{1}{b} \right)}{g(a/b)} \quad (3.6)$$

L'allure de la fonction h est d'abord croissante : la goutte se déforme au fur et à mesure que l'amplitude du champ électrique augmente. Ensuite, elle décroît signifiant que la goutte devient instable.

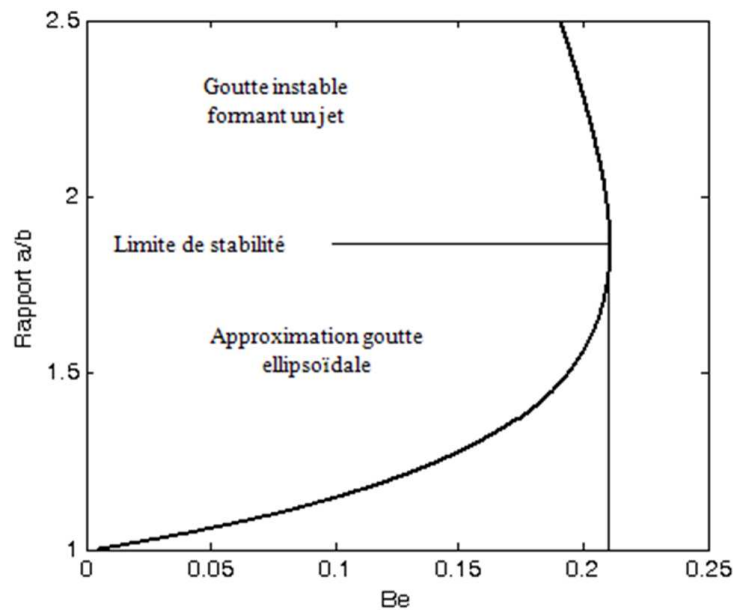


Figure 3.4 – Évolution du rapport a/b en fonction du nombre de Bond. A la déstabilisation a/b atteint son maximum.

Expérimentalement, lorsqu'une goutte est stable, a/b atteint une valeur d'équilibre. Cette valeur d'équilibre est croissante avec l'amplitude du champ appliqué. Ainsi, en augmentant pas

à pas le champ, on peut construire de proche en proche la courbe de la figure(3.4) dans sa phase croissante et vérifier le nombre de Bond théorique correspondant.

3.2.2 Goutte instable $Be > Be_c$

Une goutte peut se déstabiliser lorsqu'elle subit un champ électrique de grande amplitude. Cette déstabilisation a lieu lorsque $Be > Be_c$ et se manifeste par la formation de jets.

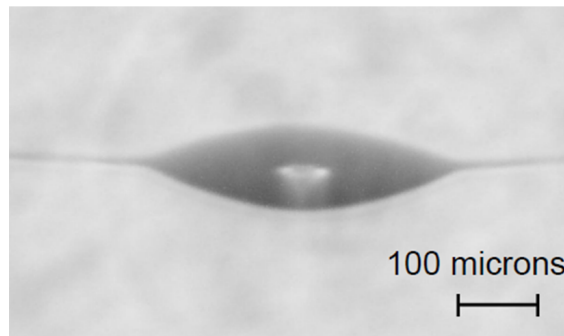


Figure 3.5 – Goutte instable, dans l'air, suite à application d'un champ électrique élevé entre deux électrodes. Image tirée de l'article Ronald.L et al.^[46]. Des jets se forment de part et d'autre de la goutte.

Dans cette situation la pression électrostatique devient très importante.

3.2.3 Déstabilisation prématurée ou retardée

Cette section aborde la façon dont le nombre de Bond électrique critique peut être influencé par des paramètres non électrostatiques. Le premier à l'avoir constaté est McDonald en 1954. Il avait observé qu'une goutte se déstabilisait différemment lorsqu'elle était en chute libre.

Dans cette expérience, une pression hydrostatique vient s'ajouter aux différentes pressions déjà présentes et modifie l'équilibre. En effet, si elle provoque une déformation dans le même sens que à la pression électrostatique, le nombre électrostatique de Bond critique va être diminué. Dans le cas contraire, il est augmenté. L'illustration est faite à la figure(3.6).

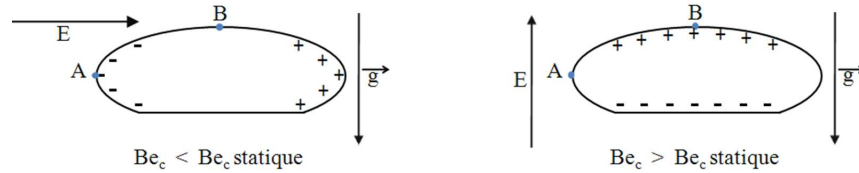


Figure 3.6 – Illustration d’une goutte en chute libre. A droite, la pression hydrostatique retarde la déstabilisation. A gauche, la déstabilisation est facilitée.

3.2.3.1 Cas général

Nous pouvons généraliser ce phénomène en considérant l’action d’une surpression, de quelque origine, notée P_s . On peut déterminer son effet sur Be_c suivant qu’elle s’exerce en A ou en B.

Si nous rajoutons $-P_s$ sur l’équilibre des pressions en A, de la même manière que l’équation(3.6) est obtenue^[104], nous retrouvons :

$$Be = h\left(\frac{a}{b}\right) \quad \text{avec} \quad h = \frac{2R \left(2\frac{a}{b^2} - \frac{b}{a^2} - \frac{1}{b}\right) - \frac{2RP_s}{\gamma}}{g(a/b)} \quad (3.7)$$

3.2.3.2 Illustration

La figure(3.7) montre l’évolution de Be_c , dans le cadre de la déstabilisation d’une goutte de $50\mu\text{m}$ de rayon, en prenant une tension de surface de 10mN/m . Le cas d’une surpression de 10 Pas imposée en A, puis en B, est représenté. La courbe du milieu représente la situation de référence où la pression additionnelle est nulle.

On observe très bien que Be_c diminue lorsque la pression additionnelle $-P_s$ est exercée en A. Au passage, le rapport a/b de déstabilisation est également diminué. En B, les effets inverses sont produits^[86].

3.3 Interaction entre deux conducteurs

La déstabilisation d’une goutte seule a lieu au delà de Be_c . La présence d’une goutte voisine influe sur le critère de déstabilisation^[22], comme précédemment avec l’influence d’une surpression. Sa présence peut être vue comme l’apparition d’une surpression qui n’est plus de nature

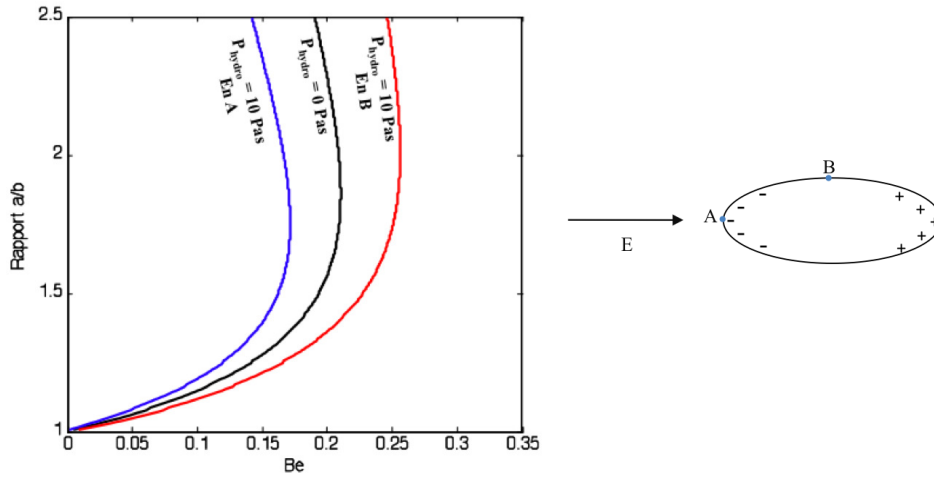


Figure 3.7 – Déstabilisation d’une goutte de $50\mu\text{m}$ de rayon et de 10mN/m de tension de surface. Une surpression de -10Pas est rajoutée en A puis en B, comme indiqué sur le graphique. Le champ est toujours suivant A.

hydrodynamique mais électrostatique.

3.3.1 Description

Considérons deux gouttes conductrices dans un milieu diélectrique et la présence d’un champ électrique suivant leur axe. On suppose^[104] que la forme des gouttes déformées est toujours ellipsoïdale. Le même calcul des contraintes, effectué dans le cas d’une goutte seule, est encore valable.

Les gouttes, sous l’effet du champ électrique appliqué, se comportent comme des dipôles et rayonnent un champ électrique supplémentaire ressenti par chacune d’elle. Ce comportement se traduit comme une amplification locale du champ électrique appliqué. Le coefficient d’amplification, Σ , a été calculé par Davis^[22]. Il ne dépend que de la distance entre les gouttes $h = h_0 + 2(a - R)$, figure(3.8) a).

Ce coefficient d’amplification est faible pour des gouttes éloignées et augmente lorsque les gouttes s’approchent. Son évolution est représentée à la figure(3.8) b).

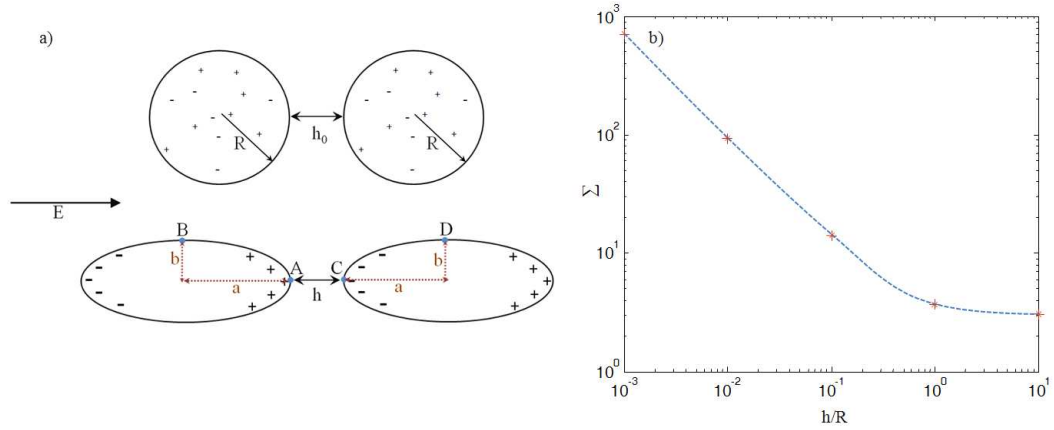


Figure 3.8 – Amplification du champ électrique entre deux gouttes en fonction de leur séparation.

3.3.2 Critère de déstabilisation

L'accentuation du champ est plus importante au niveau des pôles, au milieu des gouttes. Ainsi, la déstabilisation aura d'abord lieu entre les gouttes (en A et C, figure(3.8)). En écrivant l'équilibre des contraintes en A (ou en C), on retrouve, au facteur d'amplification près, la même expression que dans le cas d'une goutte.

$$Be = \frac{3h(\frac{a}{b})}{\Sigma(\frac{h}{R})} \quad (3.8)$$

Remarques Σ est toujours supérieur à 3. Elle est égale à cette valeur pour deux gouttes infiniment distantes, auquel cas, on retrouve le cas particulier d'une goutte isolée avec l'équation(3.6). En outre, le maximum de cette équation donne le nombre de Bond critique de déstabilisation de deux gouttes. Il décroît avec la distance entre les gouttes. En clair, il est plus facile de déstabiliser des gouttes proches.

3.3.3 Diagramme de phase

Vue que l'accentuation du champ dépend de la distance entre les gouttes, le critère de déstabilisation aussi. Ainsi, en variant la distance de séparation initiale et l'amplitude du champ électrique appliqué, on peut construire le diagramme de stabilité à l'échelle de paires de gouttes^[104, 58].

3.3. Interaction entre deux conducteurs

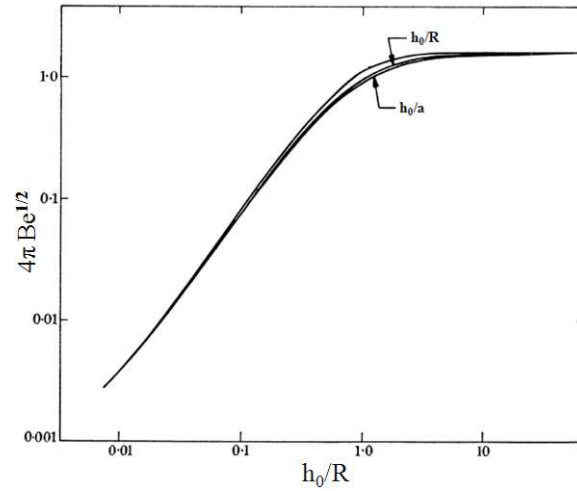


Figure 3.9 – Diagramme de stabilité d'une paire de gouttes soumise à un champ électrique^[58]. Au dessus de la frontière se trouve la zone d'instabilité.

La figure(3.9) en est une illustration. Elle montre qu'une paire de gouttes est stable (i.e. les gouttes se déforment uniquement) lorsque le champ appliqué est faible. On se trouve alors en dessous de la courbe.

L'instabilité des gouttes, au dessus de la courbe, est définie par la formation de jets comme pour une goutte seule^[58]. Lorsque ces jets connectent les gouttes, elles peuvent fusionner. Pour le moment, un critère de fusion précis n'est pas établi.

Chapitre 4

Émulsions adhésives

Une émulsion adhésive est une émulsion dans laquelle les gouttelettes de la phase dispersée adhèrent entre elles. Les premiers à s'être intéressés à ce type d'émulsions sont Aronson et Princen^[4]. Ils ont pu former une émulsion adhésive directe par simple ajout de sel dans la phase aqueuse continue. Par la suite, cela a été réalisé pour des émulsions inverses en modifiant ^[80, 26] l'affinité des tensioactifs vis à vis de la phase continue. Dans les deux cas, le moteur de l'adhésion est le développement d'une interaction entre les interfaces couvertes de tensioactifs. Dans ce chapitre, nous nous pencherons sur le cas d'une émulsion inverse adhésive obtenue grâce à un mélange de phases huileuses^[81] bon et mauvais solvant du tensioactif utilisé.

4.1 Organisation des tensioactifs

En fonction de l'amplitude relative de leurs forces hydrophobe et hydrophile, les tensioactifs peuvent se regrouper pour former une grande variété de structures que l'on peut moduler en ajustant des paramètres moléculaires et thermodynamiques. En effet, en jouant sur l'architecture moléculaire (structure des chaînes hydrophobe et hydrophile), la concentration du tensioactif, la nature du solvant, la concentration d'un sel ou d'un cotensioactif ajouté, et enfin la température, on obtient des agrégats de structures très variées : micelles directes sphéroïdales, cylindriques, micelles inverses, vésicules, cristaux liquides lyotropes cubiques, hexagonaux ou lamellaires (bi-couches), microémulsions ^[90, 47, 27].

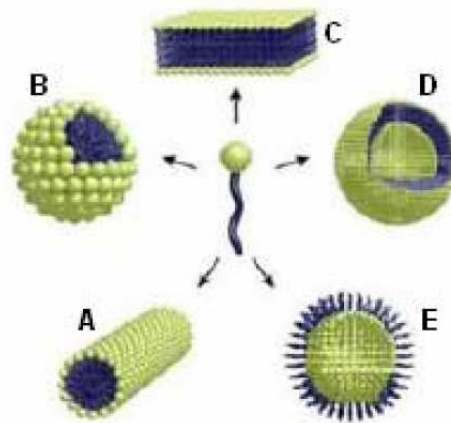


Figure 4.1 – Exemples de structures formées par des molécules de tensioactif. A) micelle cylindrique, B) micelle directe, C) bicouche, D) vésicule, E) micelle inverse.

4.2 Formation de bicouches lamellaires

Prenons le cas de gouttes d'eau couvertes de tensioactifs dont la partie hydrophobe baigne dans la phase continue huileuse. Si on rajoute une huile, miscible à la première mais dans laquelle ces tensioactifs sont insolubles (on parlera alors de mauvais solvant, MS), ils perdent leur affinité avec le solvant et préfèrent assembler leur queues hydrophobes.

Lorsque deux gouttes sont suffisamment proches, cela les fait s'adhérer et former localement une bicouche lamellaire. La taille du patch adhésif dépend de la quantité de mauvais solvant ajoutée^[81].

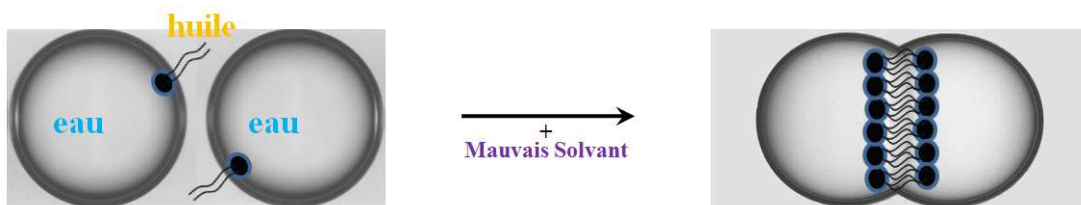


Figure 4.2 – Formation d'une paire adhésive par ajout de mauvais solvant.

Dans ce système, les forces mises en jeu lors de l'adhésion des gouttes ne sont pas complètement connues. Plusieurs modèles théoriques ont été avancés pour expliquer leurs origines.

Ils proposent des forces d'origine enthalpique, avec des potentiels d'interaction type Lennard-Jones^[62], ou des forces de déplétion d'origine entropique^[114].

Intuitivement, ce que nous pouvons dire c'est qu'elles sont de même nature que celles qui sont impliquées dans la formation des micelles.

Bien que ces forces ne soient pas bien connues, une description complète de l'état thermodynamique de ce système adhésif est accessible.

4.3 Étude thermodynamique

La description thermodynamique des émulsions adhésives permet de déterminer leur stabilité, le coût énergétique de l'adhésion entre deux gouttes ainsi que la tension de surface des bicouches qu'elles forment.

4.3.1 Équilibre mécanique du film

La thermodynamique impliquée dans les émulsions adhésives est celle utilisée pour décrire des films minces. Un exemple est celui des films de mousses. Une méthode classique, pour décrire cette thermodynamique, est de considérer chaque goutte comme une « surface de Gibbs »^[109] interagissant depuis l'infini jusqu'à une épaisseur d'équilibre h_e . L'illustration est faite à la figure(4.3).

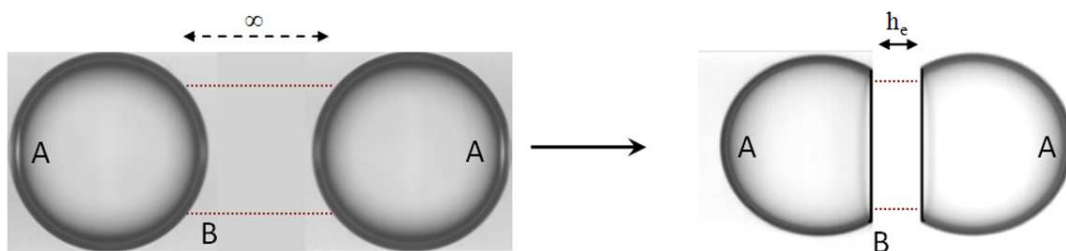


Figure 4.3 – Configuration des gouttes avant et après leur adhésion.

Nous pouvons écrire la variation de l'énergie libre d'Helmholtz du film dans les deux configurations.

A l'épaisseur h_e :

$$dF^f = -S^f dT - \Pi dV^f + \gamma_b dA + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i^f \quad (4.1)$$

A l'infini :

$$dF^f = -S^f dT - \Pi A dh + 2\gamma_m dA + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i^f \quad (4.2)$$

Dans ces équations, F , S , N_i , μ_i représentent respectivement l'énergie libre d'Helmholtz, l'entropie, le nombre de mols et le potentiel chimique de l'espèce i . γ_b représente la tension de surface du film et γ_m la tension de surface d'une interface dans le film. Π est la pression de disjonction du film qui vaut $P_A - P_B$.

Le volume du film vaut Ah . Sa différentielle donne :

$$dV^f = A dh + h dA$$

Ainsi, en considérant que l'énergie libre est continue, nous pouvons écrire d'après les équations (4.1) et (4.2) :

$$\gamma_b = 2\gamma_m + \Pi(h)h \quad (4.3)$$

Cette dernière équation est souvent évoquée comme l'équilibre mécanique du film^[81].

4.3.2 Énergie d'adhésion

L'énergie d'adhésion par unité de surface, ϵ , entre deux gouttes, est l'énergie qu'il faut fournir pour les rapprocher depuis l'infini jusqu'à une épaisseur h_e ^[39, 81].

$$\epsilon = \Delta E = - \int_{\infty}^{h_e} \Pi(h) dh \quad (4.4)$$

Par ailleurs, l'écriture de l'équation de Gibbs-Duhem donne

$$d\gamma_b = -S^f dT + h d\Pi(h) - \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i^f \quad (4.5)$$

4.3. Étude thermodynamique

Ce qui permet d'avoir, à température et potentiel chimique constants :

$$d\gamma_b = hd\Pi(h) \quad (4.6)$$

$d\gamma$ peut s'exprimer autrement, en différentiant l'équation (4.3) :

$$d\gamma_b = 2d\gamma_m + hd\Pi(h) + \Pi(h)dh \quad (4.7)$$

En égalant ces précédentes expressions de $d\gamma$, on trouve

$$2\gamma_m = -\Pi(h)dh \quad (4.8)$$

soit par intégration :

$$2\gamma_m - 2\gamma_{m0} = -\int_{\infty}^{h_e} \Pi(h)dh = -\epsilon \quad (4.9)$$

Ainsi, nous avons tout simplement :

$$2\gamma_m = 2\gamma_{m0} - \epsilon \quad (4.10)$$

γ_{m0} est la tension de surface à l'infini (assimilée à la tension de surface au niveau de la partie sphérique de la goutte, figure(4.4)). γ_m est la tension de surface d'une interface de monocouche dans la zone de contact, figure(4.4)).

Enfin, en écrivant la condition d'équilibre sur le bord de plateau, on retrouve

$$\gamma_m = \gamma_{m0} \cos \theta \quad (4.11)$$

où θ est l'angle de contact. Ceci permet d'écrire au final

$$\epsilon = 2\gamma_{m0}(1 - \cos \theta)$$

Cette équation coïncide avec la loi de Young-Dupré.

Expression de la tension de surface

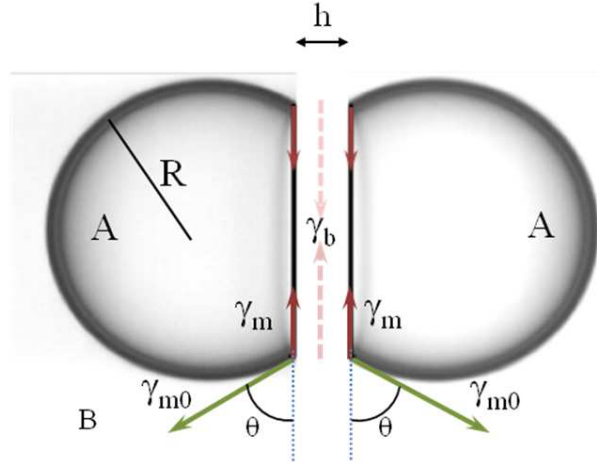


Figure 4.4 – Description des différentes tensions de surfaces, impliquées dans le processus d’adhésion, et l’angle de contact θ . γ_{m0} est la tension de surface à l’infini. γ_m est la tension de surface d’une interface de monocouche dans le film qui est de tension de surface γ_b .

En injectant l’équation (4.3) dans (4.10), nous trouvons :

$$\gamma_b = 2\gamma_{m0} + h\Pi(h) - \epsilon \quad (4.12)$$

Sachant que

$$h\Pi(h) = (P_A - P_B)h \quad \text{et} \quad \gamma_{m0} = R(P_A - P_B)/2$$

pour les films minces, où $h \ll R$, cela donne l’expression simplifiée suivante :

$$\gamma_b = 2\gamma_{m0} - \epsilon = 2\gamma_m = 2\gamma_{m0} \cos \theta \quad (4.13)$$

Nous avons déterminé essentiellement deux paramètres qui caractérisent l’état d’une bicouche formée entre deux gouttes adhésives : la tension de la bicouche et l’énergie d’adhésion. Ils dépendent uniquement de la tension de surface à l’infini et de l’angle de contact entre les gouttes.

$$\gamma_b = 2\gamma_{m0} \cos \theta \quad (4.14)$$

$$\epsilon = 2\gamma_{m0}(1 - \cos \theta) \quad (4.15)$$

4.4 Angle de contact et tension de surface γ_{m0}

Considérons le cas général de deux gouttes adhésives de taille différente. La mesure directe de l'angle de contact, par les tangentes, est très imprécise. Pour l'estimer avec beaucoup de précisions, il est possible de se servir de la taille des gouttes et celle du patch.

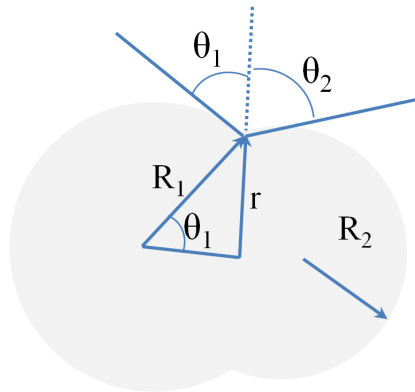


Figure 4.5 – Géométrie de gouttes adhésives.

Par définition

$$2\theta = \theta_1 + \theta_2 \quad (4.16)$$

Une visualisation de la figure(4.5) permet de déterminer les différents angles. Ils sont donnés par :

$$\theta_i = \sin^{-1}\left(\frac{r}{R_i}\right)$$

Finalement :

$$2\theta = \sin^{-1}\left(\frac{r}{R_1}\right) + \sin^{-1}\left(\frac{r}{R_2}\right) \quad (4.17)$$

Pour ce qui est de la mesure de la tension entre la phase dispersée et la phase continue, on peut procéder par la méthode de la goutte pendante.

Chapitre 5

Les membranes biologiques

Par le biais des émulsions inverses adhésives que nous venons de présenter, lorsque deux gouttes adhésives sont recouvertes de phospholipides, elles reproduisent localement la configuration d'une membrane biologique. Cela peut représenter un grand intérêt du fait que les membranes biologiques ont encore des attributs toujours mal compris. Cette approche des émulsions adhésives pourrait apporter une nouvelle vision intéressante pour les étudier.

5.1 Les Phospholipides

Les membranes biologiques sont essentiellement formées de lipides. En général, trois types de lipides les constituent^[30] : les stérols, les sphingolipides et les phospholipides. Ces derniers sont les plus représentatifs. Ils sont composés d'une tête polaire hydrophile (surface moyenne de 50 \AA^2) et d'une queue apolaire hydrophobe, comportant deux chaînes d'acides gras ($2 - 3 \text{ nm}$ de longueur), figure(5.1). Les chaînes peuvent être de longueurs différentes et peuvent porter une ou plusieurs doubles liaisons. Du fait de ces possibilités d'isomérisation, les membranes ont des propriétés physico-chimiques, mécaniques différentes.

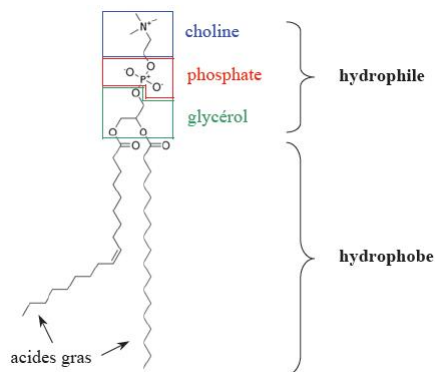


Figure 5.1 – Tête hydrophile et queue hydrophobe des phospholipides. Ce sont des molécules zwitterioniques.

5.2 Fluidité

La fluidité est une propriété importante des membranes. En effet, celles-ci contiennent plein de constituants biologiques, comme les protéines, qui doivent en permanence se déplacer à travers elles pour mener à bien leurs fonctions^[67]. Par définition, lorsque les lipides d'une membrane ont une grande mobilité, la membrane est dite fluide^[53]. Pour se déplacer dans une membrane fluide, les lipides peuvent faire une simple rotation sur eux-même ou diffuser latéralement dans la monocouche dont ils font partie. La fréquence de leurs mouvements dépend de leur environnement, de la température, de la pression.

Par ailleurs, d'autres facteurs intrinsèques à leur structure ont des conséquences directes sur la fluidité d'une membrane^[53]. En effet, les phospholipides sont plus mobiles dans leur feuillet lorsqu'ils ont une courte chaîne hydrophobe ou que cette dernière présente des insaturations. Le nombre d'insaturations, par exemple, induit un encombrement stérique au niveau de la chaîne carbonée, ce qui engendre un désordre dans l'agencement des lipides dans la bicouche^[53]. Au final cela se traduit par une plus grande fluidité de la membrane^[85, 53].

5.3 Transitions de phase

Les membranes lipidiques peuvent exhiber des transitions de phase suivant l'évolution de paramètres thermodynamiques tels que la température, la pression... Ces transitions de phase

traduisent une diminution de la mobilité des lipides et leur arrangement moléculaire.

5.3.1 Transition fluide-gel

En fonction de la température, une bicouche lipidique se trouve principalement sous deux états : une phase gel et une phase fluide.

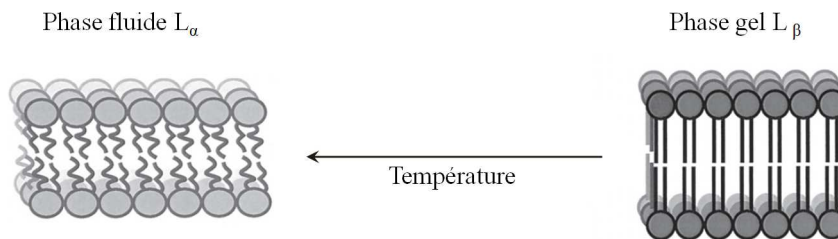


Figure 5.2 – Schématisation de la phase lamellaire gel (L_β) et de la phase lamellaire fluide (L_α)^[28].

La phase lamellaire ordonnée ou phase gel(L_β), est une phase où les chaînes d'acides gras développent de fortes interactions hydrophobes. La phase lamellaire fluide(L_α) est une phase désordonnée où les chaînes d'acides gras sont mieux mobiles^[30]. La température de transition entre ces deux états est notée T_m .

Une des conséquences de la transition fluide-gel d'une membrane est le changement de son épaisseur. Dans la phase gel, où les molécules tensioactives sont plus ordonnées et plus droites, l'épaisseur de la bicouche est plus grande^[53, 28]. Dans le cas d'une membrane formée avec du Dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC) par exemple, elle passe de $6.7nm$ à $7.1nm$ lors de la transition fluide-gel^[38].

5.3.2 Influence de la conformation

Pour les lipides ayant une même tête polaire, la température de transition T_m augmente avec la longueur des chaînes (le nombre de carbones) car les interactions de Van der Waals augmentent^[96]. La variation de T_m en fonction de la longueur de chaîne augmente avec le même incrément, pour les phosphatidylcholines et les phosphatidyléthanolamines, montrant bien ainsi qu'elle est principalement déterminée par la cohésion des chaînes hydrocarbonées, figure(5.3). Par ailleurs, la présence d'insaturations, comme nous l'avons évoqué plus haut, défavorise les

Chapitre 5. Les membranes biologiques

interactions entre chaînes et va au contraire abaisser T_m , Voir figure(5.3).

Par ailleurs, pour les mélanges de lipides miscibles, la température de transition du système sera intermédiaire entre celles des lipides purs [53, 28]. Elle sera plus proche de celle du phospholipide majoritaire.

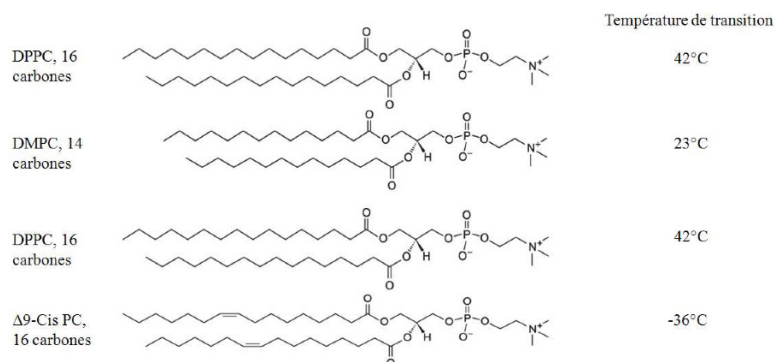


Figure 5.3 – Effet de la longueur de la chaîne et du nombre d'insaturations sur la température de transition. Valeurs de température prises du fournisseur Avanti Polar Lipids.

Pour déceler une transition de phase, il est possible de travailler à température donnée et de varier la pression dans un feuillet. Cela peut être réalisé grâce à la cuve de Langmuir.

5.3.3 Mesure de la transition : Balance de Langmuir

Un film de Langmuir est une monocouche de tensioactifs absorbés sur une interface eau-air, figure(5.4). Les molécules tensioactives diminuent la tension de surface de cette dernière. Par le biais d'un capteur de pression placé également à l'interface, on peut suivre l'évolution de la pression du film en fonction de la densité de tensioactifs[53].

La pression du film est définie comme étant l'abaissement de la tension de surface. Elle s'exprime alors sous la forme :

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma \quad (mN/m) \quad (5.1)$$

γ_0 est la tension de surface de l'interface nue et γ est celle en présence de tensioactifs.

Pour mesurer l'état de fluidité de la monocouche de tensioactifs, on relève la pression de surface de la monocouche en fonction de l'aire moléculaire A qu'ils occupent à l'interface. L'aire

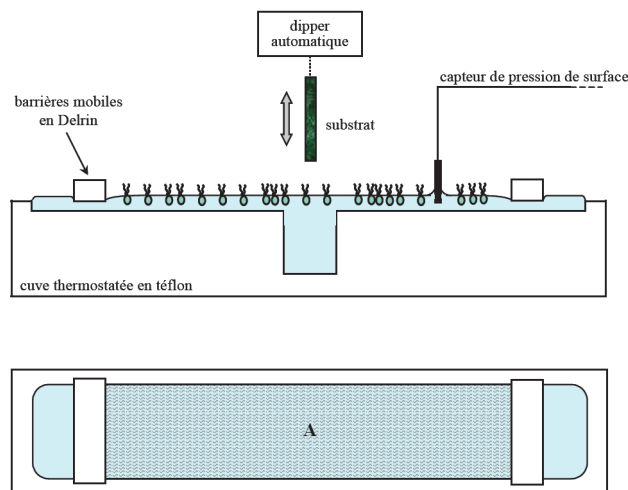


Figure 5.4 – Présentation de la cuve de Langmuir. Le piston peut comprimer la monocouche et varier la densité de tensioactifs.

moléculaire est définie comme la surface moyenne disponible pour chaque molécule amphiphile constituant le film. Elle dépend de la taille de la tête polaire mais aussi de l'encombrement des chaînes. Ces mesures de pression sont obtenues en comprimant le film à l'aide d'un piston et en mesurant, grâce à un piézoélectrique, la pression à la surface. Elles peuvent être répétées à différentes températures, ce qui permet de construire des isothermes de compression $\Pi = f(A)$. Lorsqu'une transition de phase a lieu lors de la compression d'une monocouche, on trouve des isothermes de compression qui ont une allure présentant des plateaux^[69], figure(5.5).

En général, l'apparition d'une transition de phase dans une membrane s'accompagne d'un changement des propriétés mécanique, physicochimique, de perméabilité...^[79, 73, 89].

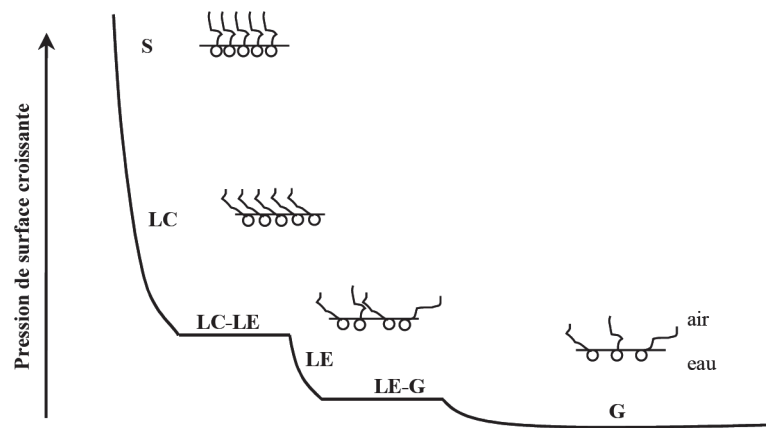


Figure 5.5 – Isotherme de compression typique d'un acide gras. En comprimant la monocouche, les molécules passent successivement d'un état gazeux (G) à une phase liquide expansé (LE) puis liquide condensé (LC).

Chapitre 6

Perméabilité des membranes

La perméabilité d'une membrane est sa capacité à retenir certains composés. Prenons le cas du milieu vivant. Les cellules sont dans un milieu physiologique dans lequel évoluent une diversité de molécules biologiques et chimiques. Leur équilibre osmotique est maintenu grâce à la semi-perméabilité de leurs membranes ^[54] qui laissent passer l'eau. En effet, cette semi-perméabilité permet de réguler les concentrations physiologiques, des différentes molécules, dans les différents compartiments.

Dans un cadre totalement différent, nous pouvons évoquer d'autres procédés de filtration se servant de la semi-perméabilité de membranes artificielles ou naturelles : la dialyse, l'extraction de phases aqueuses, la rétention de polluants^[27].

Nous allons présenter deux façons de mettre en évidence et de caractériser la perméabilité d'une membrane. La première, que nous qualifions de passive, met en évidence la perméabilité d'une membrane à l'eau, suite à un choc osmotique. La deuxième, active, nécessite l'application d'un champ électrique : on parle généralement d'électroperméation ou d'électroporation.

Avant cela, nous allons nous intéresser à un état métastable d'une membrane impliquant la formation de pores de grande taille causant sa rupture.

6.1 Stabilité de bicouches

6.1.1 Préambule

Une bicouche est formée de deux feuillets de tensioactifs en interactions. Lorsque que les feuillets sont pauvres en tensioactifs, la bicouche peut se trouver dans un état métastable, auquel cas, elle se rompt au bout d'un temps^[38]. Ce type d'instabilité de bicouches a été développé depuis longtemps essentiellement dans la description de l'instabilité des mousses^[95]. Un modèle de nucléation de trou est utilisé pour décrire son instabilité lorsqu'elle est pauvre en tensioactifs^[38, 95].

A température fixée, des pores apparaissent de façon aléatoire dans la bicouche. Dans ces conditions, leur taille et leur fréquence d'apparition dépend de richesse de cette dernière en tensioactifs. Lorsqu'il apparaît un pore de taille critique, la membrane se rompt.

6.1.2 Équilibre des potentiels chimiques

La stabilité d'une bicouche dépend essentiellement de la concentration en tensioactifs disponibles pour la former. Considérons une bicouche formée dans un milieu environnant, réservoir de tensioactifs, à une concentration C .

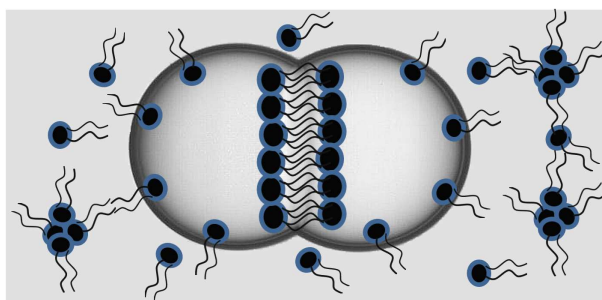


Figure 6.1 – Bicouche formée dans une solution contenant une concentration C en tensioactifs.

On peut définir une concentration d'équilibre de la bicouche, C_e , qui est la concentration à laquelle on a un équilibre entre les potentiels chimiques d'un tensioactif dans la bicouche et d'un autre en solution^[38].

La différence de potentiel chimique, entre la bicouche et la solution, peut s'écrire :

$$\Delta\mu(C) = k_B T \log \left(\frac{C_e}{C} \right) \quad (6.1)$$

Cette équation s'écrit comme telle uniquement dans le cas où la tension de surface varie peu en fonction de la concentration en tensioactifs. Pour une émulsion, cela veut dire près de la *CMC*.

6.1.3 Énergie de nucléation de trou

Pour estimer l'énergie de création d'un pore de rayon r_i , correspondant à un déficit de n_i tensioactifs ($n_i \gg 1$), il faut compter l'énergie de passage d'un tensioactif de la bicouche à la solution et l'énergie de ligne du pore créé.

$$E_i = -n_i \Delta\mu(C) + \sigma \pi r_i \quad (6.2)$$

σ est la tension de ligne d'un pore dans la bicouche. Il peut être supposée constante car elle va dépendre essentiellement de l'épaisseur de la membrane^[15].

Deux cas peuvent être distingués :

- $\Delta\mu(C) \leq 0$

E_i est toujours positif et l'expansion d'un pore devient de plus en plus difficile car elle nécessiterait beaucoup d'énergie. Dans ce cas, la bicouche est stable.

- $\Delta\mu(C) > 0$

C'est le cas le plus intéressant car on a deux effets liés au fait E_i admette un maximum, figure(6.2).

En effet, dans ce cas, la rupture de la bicouche a lieu lorsque qu'elle présente un pore de taille supérieure à r_i^* . Comme l'illustre la courbe de la figure(6.2), au delà de r_i^* , l'expansion du pore nécessite moins d'énergie que sa fermeture. Dans le cas inverse, $\Delta\mu \leq 0$, les pores se résorbent.

6.1.4 Rupture de la membrane : $C < C_e$

D'après le modèle précédent, on voit qu'une membrane pauvre en tensioactifs peut se rompre si $C < C_e$ (ou $\Delta\mu(C) > 0$). Dans cette situation, nous pouvons nous intéresser au temps nécessaire pour qu'elle se rompe.

Considérons la bicouche comme un réseau de tensioactifs et de trous. Si A_0 représente la

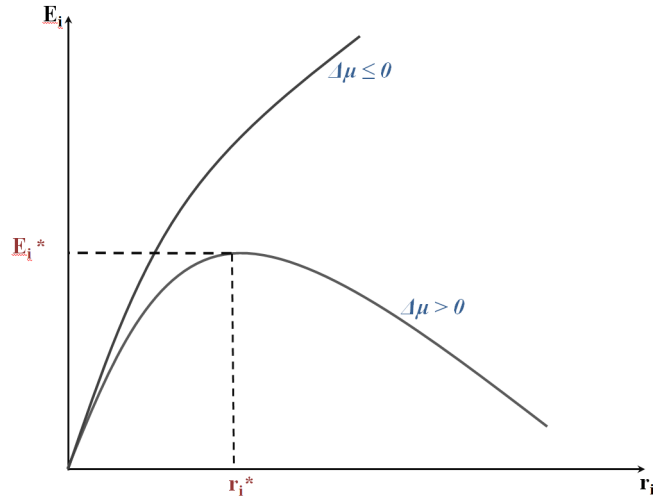


Figure 6.2 – Énergie de formation d'un pore. Pour une bicouche métastable, $\Delta\mu(C) > 0$. Pour une bicouche stable, $\Delta\mu(C) \leq 0$.

taille totale des trous, la probabilité d'avoir un pore de taille A_i est donnée par l'équation de Boltzmann^[38] :

$$\left(\frac{A_i}{A_0}\right) = \exp\left(\frac{E_i}{k_B T}\right)$$

Pour que la bicouche se rompe, il faut que l'aire d'un pore atteigne la valeur critique $A_i^* = \pi r_i^{*2}$, ce qui correspond à une probabilité

$$\left(\frac{A_i^*}{A_0}\right) = \exp\left(\frac{E_i^*}{k_B T}\right)$$

Pour atteindre cette taille de pore A_i^* , il faut que plusieurs pores fusionnent progressivement avec un pore primitif jusqu'à l'atteindre. Cela nécessite un certain temps. On peut alors définir une fréquence f caractéristique, inverse de ce temps, dont l'expression est donnée par^[38] :

$$f = \left(\frac{cwS}{A_i^*}\right) \quad (6.3)$$

c est une constante, S est la taille de la bicouche et w est la fréquence de fusion d'un pore au pore initial. Cette dernière s'exprime avec la diffusion d'un pore de taille minimale A_{imin} dans la bicouche : $w = D/A_{imin}$, D est le coefficient de diffusion des pores dans la bicouche.

Ainsi, la probabilité qu'une bicouche, pauvre en tensioactifs, se rompe au bout d'un temps t

6.2. Perméabilité passive : exemple du déséquilibre osmotique

s'obtient grâce à cette fréquence. Elle est donnée par une loi exponentielle décroissante^[38] :

$$p(t) = e^{-ft} \quad (6.4)$$

Conclusion Lorsqu'une bicouche est formée en déficit de tensioactifs, elle se rompt au bout d'un temps t associé à une probabilité $p(t) = e^{-ft}$. Si cette bicouche est formée entre deux gouttes d'émulsion, sa rupture traduit la fusion des deux compartiments au bout de ce temps associée avec sa probabilité.

6.2 Perméabilité passive : exemple du déséquilibre osmotique

Une description microscopique de la perméabilité des membranes peut être faite grâce au modèle précédent de formation de pores microscopiques qui, suivant leur taille et leur durée de vie, permettent le passage de molécules plus ou moins grandes^[38]. Ici nous allons présenter un autre modèle, dit de solubilité diffusion^[76], qui est plus approprié à notre système.

6.2.1 Mise en évidence

Pour mettre en évidence la perméabilité d'une membrane, on impose généralement un gradient de concentration à travers elle et suivre la façon dont l'équilibre se fait, s'il a lieu.

En biologie, pour se rendre compte de la perméabilité d'une vésicule aqueuse, on la place dans un milieu environnant aqueux. Cet environnement est de concentration en espèces différente de celle de la vésicule.

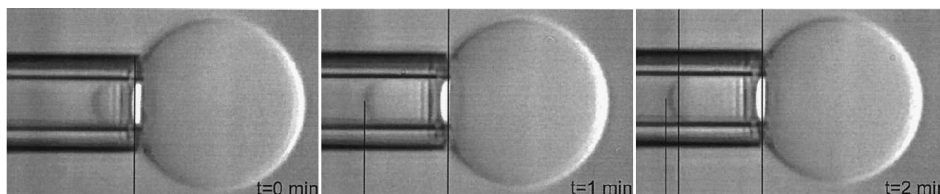


Figure 6.3 – Gonflement d'une vésicule, contenant $220mM$ de glucose, placée dans un milieu à $200mM$. Olbrich et al.^[79].

Chapitre 6. Perméabilité des membranes

Dans le cas où la concentration dans la vésicule est supérieure à celle du milieu, elle gonfle. C'est cette configuration qui est représentée à la figure(6.3). Le gonflement a entraîné un déplacement supplémentaire de la vésicule dans la pipette. Le cas opposé entraîne un dégonflement de la vésicule.

Les cas extrêmes, correspondant à des chocs osmotiques très importants dans un sens ou dans l'autre, conduisent à l'explosion ou à l'implosion d'une vésicule.

6.2.2 Définition de la perméabilité

La perméabilité peut être estimée par le biais du paramètre de perméabilité p , en $\mu\text{m}/\text{s}$, définie dans le modèle de solubilité diffusion^[73, 76], par :

$$p = \frac{J}{\Delta C} \quad (6.5)$$

où J est le flux de soluté et ΔC la différence de concentration entre les compartiments.

C'est l'équivalent de la résistivité électrique dans la loi de Joule

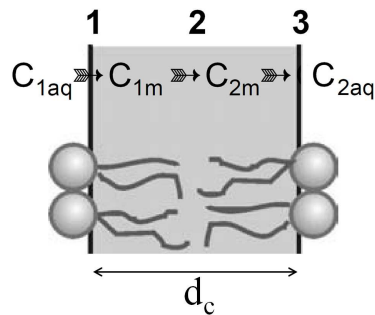


Figure 6.4 – Représentation du passage d'un soluté d'un compartiment 1 à un compartiment 3 via une bicouche 2.

Si on considère, a , le coefficient de partage du soluté dans la bicouche, il s'écrit :

$$a = \frac{C_{1m}}{C_{1aq}} = \frac{C_{2m}}{C_{2aq}} \quad (6.6)$$

Les paramètres C_{1m} , C_{2m} , C_{1aq} , C_{2aq} sont les concentrations définies à la figure(6.4). En considérant la loi de Fick ($J = -D_c dc/dx = -D_c \Delta c/d_c$), l'expression de cette perméabilité devient :

6.2. Perméabilité passive : exemple du déséquilibre osmotique

$$p = \frac{aD_c}{d_c} \quad (6.7)$$

Dans l'équation(6.7), D_c est le coefficient diffusion du soluté dans la bicouche et d_c représente la taille de la bicouche.

Remarque Cette définition de la perméabilité est générale. Elle montre, pour un système quelconque, que la perméabilité est inversement proportionnelle à la distance entre les deux compartiments.

6.2.3 Détermination expérimentale

Considérons une vésicule aqueuse riche en solutés imperméables à sa membrane. Lorsque la vésicule est placée dans un environnement aqueux, pauvre en solutés, un flux d'eau s'établit et la fait gonfler^[79].

On peut exprimer le nombre de moles d'eau ayant traversé sa membrane, de surface S , pendant un laps de temps dt : il vaut $Jdt * S$ et est donné par la variation de volume de la vésicule pendant cette durée.

$$Jdt * S = -\frac{dV}{v_m} \quad (6.8)$$

où dV représente la variation de volume de la vésicule, et v_m le volume molaire de l'eau.

Ainsi l'équation 6.5 devient :

$$\frac{dV}{dt} = -pSv_m\Delta C \quad (6.9)$$

Cette équation est universelle et sa résolution dépend intimement des conditions initiales.

6.2.4 Exemples et Remarques

Considérons l'exemple d'une vésicule plongée dans milieu environnant avide de solutés. ΔC se résume alors à la concentration du soluté dans la vésicule. La résolution de l'équation(6.9) est en conséquence plus simple. En effet, on a :

$$\Delta C = C_{vesicule} = \frac{C_0 V_0}{V}, \quad \text{l'indice 0 fait référence à la condition initiale}$$

et sa résolution conduit à

$$V^2 = V_0^2 \left(1 + 2 \frac{\mathbf{p} S v_m C_0}{V_0} t \right) \quad (6.10)$$

Dans le cas où la concentration du milieu extérieur est constante, cas d'un milieu réservoir infini, la résolution complète conduit à une expression un peu plus compliquée^[79] :

$$(V - V_f) e^{\frac{V}{V_f}} = (V_0 - V_f) e^{\frac{\mathbf{p} S v_m C_f}{V_f} t + \frac{V_0}{V_f}} \quad (6.11)$$

l'indice f fait référence à l'état finale de la vésicule.

Dans le cas où la concentration du milieu extérieur change également, cas d'un milieu fini, la résolution analytique est quasi impossible.

On voit ainsi que, l'évolution du volume de la vésicule ne suit plus la même loi, suivant la configuration du choc osmotique.

Remarques

- Dans tous les cas, le modèle correspondant à la situation expérimentale permet de déterminer la constante de temps qui reste toujours proportionnelle à la perméabilité de la membrane.
- Dans le cas d'une bicouche de phospholipides, un résultat intéressant^[76] est que la perméabilité d'une bicouche est essentiellement corrélée à l'aire par tête de tensioactifs et non à son épaisseur ou aux propriétés mécaniques de la bicouche. Cette corrélation va alors dans le sens que la perméabilité diminue avec l'aire par tête de molécule tensioactive.
- Cela implique ainsi qu'une bicouche est moins perméable en phase gel qu'en phase fluide. Cette tendance a été confirmée par des simulations numériques^[110] qui ont suggéré que les

molécules d'eau devenaient 100 fois moins perméables dans une bicouche phospholipidique qui passe d'un état fluide à un état gel.

6.3 Perméabilité active : Electroporation

6.3.1 Introduction

L'électroperméation ou électroporation est l'augmentation soudaine de la conductivité, ou de la perméabilité, d'une membrane suite à l'application d'un champ électrique. Ce procédé est utilisé en biologie moléculaire pour insérer, dans les cellules, des molécules de grandes tailles tels que des marqueurs chimiques, des molécules d'ADN^[29, 92]...

Il existe plusieurs modèles^[18], presque tous acceptés, permettant de décrire l'électroporation d'une membrane. Un modèle, basé sur l'évaluation du potentiel transmembranaire, est très utilisé. Il a été développé depuis longtemps par le groupe de Weaver^[117, 40, 121]. Par ailleurs, dans le cas des membranes phospholipidiques, une description microscopique de l'évolution de la membrane, sous l'effet d'un champ électrique^[64], existe également. Elle a été développée par Lewis, T.J. Elle est très acceptée car l'approche qu'elle propose conforte les intuitions et les observations faites généralement sur l'électroporation.

Il existe deux effets majeurs produits par un champ électrique sur une membrane :

- Pour des amplitudes de champ électrique appliqué pas très élevées, la perméabilité de la bicouche peut changer de façon notable à partir d'un seuil d'amplitude ^[40, 25]. Ce comportement est expliqué par l'apparition ponctuelle de pores parsemés dans la membrane^[18].
- Lorsque l'amplitude du champ électrique est importante, elle peut entraîner la rupture de la bicouche^[117, 84]. Il existe deux modèles pour ce cas : l'un préconise la formation d'un pore taille critique^[51] entraînant la rupture de la bicouche, l'autre suggère la rupture brutale de la bicouche, suite à une instabilité développée par l'importance de la pression électrostatique ressentie^[117].

Quelque soit le cas, tous ces modèles suggèrent pratiquement les mêmes comportements : une perte de cohésion de la membrane menant à sa poration ou à sa rupture. Ils ne diffèrent

généralement que sur les valeurs seuils à partir desquelles les phénomènes d'électroporation et de rupture de la bicouche ont lieu. Ici nous détaillerons le modèle de formation de pores dans la membrane. Il est susceptible d'expliquer les phénomènes observés dans le système que nous présenterons.

6.3.2 Description microscopique

6.3.2.1 Effet du champ électrique

Afin de comprendre les conséquences du champ électrique sur une membrane phospholipidique, nous pouvons suivre l'effet qu'il a sur sa tension de surface. Autrement dit, l'effet qu'il a sur l'aire occupée par un phospholipide.

En effet, en appliquant un champ électrique sur une membrane de phospholipides, Lewis M.J.^[64] a montré que la tension de surface résultante de la membrane diminue. Et pourtant, cela s'accompagne d'une augmentation de l'aire par tête de phospholipide.

En absence de champ électrique, pour une bicouche plane, la tension de surface évolue dans le même sens que l'aire par tensioactif. En présence de champ électrique, l'effet inverse se produit. En fait, l'accumulation de charges autour de la membrane augmente sa "rugosité"^[97, 59]. En d'autres termes, les modes de fluctuations thermiques prennent de l'ampleur.

Cette amplification des modes de fluctuation thermique est attribuée à une contrainte électrostatique résultant de la discontinuité brutale du champ électrique sur une faible distance^[97] (sur l'épaisseur du film, 5 à 7nm).

Ainsi, on comprends bien que, si la membrane a une densité de phospholipides fixée, ces fluctuations tendent à augmenter l'aire moyenne occupée par un phospholipide. Schématiquement, il est considéré que la membrane est dilatée^[108, 63], figure(6.5).

En ce qui concerne la diminution de la tension de surface, elle se traduit par l'apparition d'une tension mécanique^[97] latérale, du fait de l'ampleur des fluctuations, qui la fait décroître.

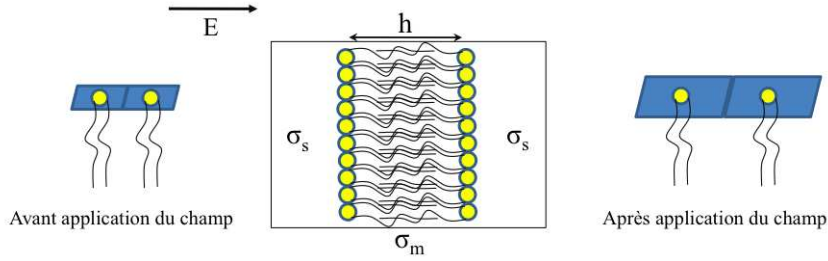


Figure 6.5 – Augmentation de l’aire par phospholipide suite à l’application du champ électrique. La membrane est de conductivité σ_m et de constante diélectrique ϵ_m . Elle est placée dans une solution de conductivité σ_s .

6.3.2.2 Aire par phospholipides

L’application du champ électrique diminue la tension de surface. En d’autres termes^[97, 59], on peut définir une tension de surface γ_{el} , associée au champ électrique, qui se déduit à la tension de surface initiale de la membrane, γ . La résultante de la tension de surface s’exprime alors au premier ordre^[59] par :

$$\tilde{\gamma} = \gamma - \gamma_{el} \quad \text{où} \quad \gamma_{el} \sim \epsilon_m \epsilon_0 \left(\frac{\sigma_s}{\sigma_m} \right)^2 E^2 h \quad (6.12)$$

h désigne ici l’épaisseur de la membrane et E représente l’amplitude du champ électrique appliqué. ϵ_m et σ_m désignent la constante diélectrique et la conductivité de la membrane (de l’ordre de $2\epsilon_0$ et $3.10^{-10} S.m^{-1}$, respectivement). Enfin, σ_s désigne la conductivité de la solution.

Par ailleurs, le modèle de Lewis M.J.^[64] mène à une aire par tête de tensioactif, a , donnée en l’absence de champ par :

$$a = \left(\frac{K}{\gamma} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6.13)$$

où K est une constante dépendant de l’équilibre entre les fluctuations kT et le module de courbure de la membrane. En présence de champ électrique, nous vérifions alors que l’aire par tête de phospholipide va bien dans le sens d’une augmentation, puisque la tension de surface résultante diminue.

$$a = \left(\frac{K}{\tilde{\gamma}} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{K}{\gamma - \gamma_{el}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6.14)$$

Pour résumer ce modèle microscopique, l'augmentation de l'aire par tensioactif peut être vue comme une diminution de la densité en phospholipides dans la bicouche. Autrement dit, elle se "dilata" sous l'effet du champ électrique. En conséquence, la formation de pores est facilitée dans une pareille situation, chapitre 6.1.4.

6.3.3 Énergie de formation de pores

Pour former un pore de taille πr^2 , il faut que l'énergie de fluctuations thermiques, kT , soit suffisante pour atteindre l'énergie nécessaire à sa formation^[18], ΔW_p . Cette énergie est le même que celle étudiée au chapitre 6.1.3. Ici, elle est donnée par :

$$\Delta W_p = 2\Gamma r - \pi r^2 \gamma \quad (6.15)$$

r désigne le rayon du pore, Γ désigne la tension de ligne de la bicouche et γ sa tension de surface.

Si maintenant les pores sont formés suite à l'application d'un champ électrique, il faut prendre en compte ce dernier dans l'expression de cette énergie. Pour cela, un modèle électrique simplifié^[68, 103] permet de considérer la membrane comme une capacité dont la capacitance par unité de surface C_m vaut ϵ_m/h (de l'ordre de $10mF.m^{-2}$ pour les membranes cellulaires). L'application du champ électrique entraîne la formation de pores de capacitance $C_s = \epsilon_s/h$.

Dans ce modèle, ces pores sont obtenus en remplaçant un certain nombre de phospholipides par la solution environnante.

La variation d'énergie associée à leur apparition s'écrit alors

$$\Delta W_p = 2\Gamma r - \pi r^2 \gamma - \frac{1}{2}(C_s - C_m)\pi r^2 U^2 \quad (6.16)$$

où U représente le potentiel transmembranaire. On peut l'exprimer par Eh , avec E étant le champ électrique au niveau de la membrane d'épaisseur h . Γ est prise constante car elle dépend essentiellement de l'épaisseur de la bicouche^[15]. Le dernier terme de l'équation(6.16) est

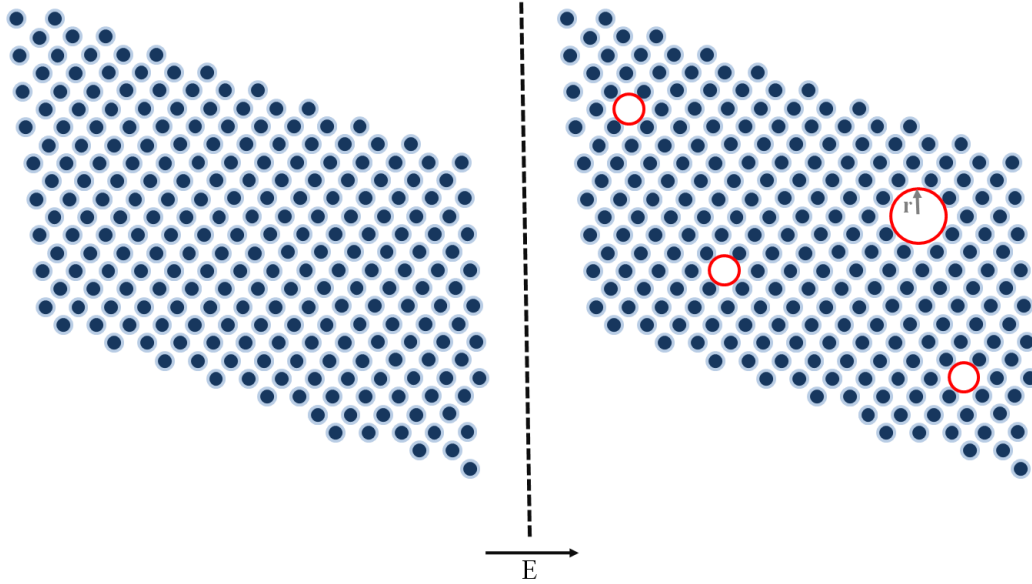


Figure 6.6 – Schématisation de la vue de dessus d’une membrane de phospholipides, avant et après application d’un champ électrique.

en $\frac{1}{2}CU^2$. Il représente l’énergie emmagasinée par une capacité C soumise à une différence de potentiel U .

Au passage, remarquons qu’avec l’expression exacte de $\tilde{\gamma}$, on pourrait retrouver l’équation(6.16) en utilisant directement l’équation(6.15) :

$$\Delta W_p = 2\Gamma r - \pi r^2 \tilde{\gamma} \quad (6.17)$$

Finalement, nous pouvons alors réécrire l’énergie de formation de pores par

$$\Delta W_p = 2\Gamma r - \left(\gamma + \frac{1}{2}C_{sm}h^2E^2\right)\pi r^2 \quad (6.18)$$

avec

$$C_{sm} = C_s - C_m = \frac{1}{h} \left(\frac{\epsilon_s}{\epsilon_m} - 1 \right)$$

6.3.4 Rupture d'une membrane

Lorsque l'amplitude du champ électrique imposée à la membrane est très importante, elle peut se rompre. Dans les modèles de rupture directe^[20], qui ne supposent pas la formation de pores, il est établi que la membrane se disloque lorsque le potentiel transmembranaire dépasse une valeur seuil trouvée entre ^[18] 0.20V et 1V.

Dans le modèle de formation de pores, on peut voir que l'expression de l'énergie de formation de pores, comme au chapitre 6.1.3, présente un maximum, ΔW_p^* , pour un rayon critique r^* .

Pour que la membrane se rompe, il faudrait que l'énergie de fluctuation thermique, kT , soit supérieure à ΔW_p^* . Cela entraînerait la formation de pores de taille supérieure à r^* . L'expression de ces différentes valeurs seuils est obtenue en minimisant ΔW_p . Elles valent :

$$r^* = \frac{\Gamma/\pi}{\gamma + \frac{1}{2}C_{sm}h^2E^2} \quad (6.19)$$

et

$$\Delta W_p^* = \frac{\Gamma^2}{\gamma + \frac{1}{2}C_{sm}h^2E^2} \quad (6.20)$$

La réécriture de l'équation(6.20) permet de voir l'existence d'une valeur critique E_c , du champ électrique appliqué, au dessus de laquelle la membrane se rompt.

$$E_c = \left(\frac{\Gamma^2 - \gamma\Delta W_p}{\frac{1}{2}C_{sm}h^2\Delta W_p^*} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6.21)$$

Les valeurs critiques de rupture de la membrane, obtenues avec ce modèle^[64], correspondent à un potentiel transmembranaire de l'ordre de 0.34V. Cette valeur est proche des valeurs rapportées plus haut, avec les modèles de rupture directe (entre 0.2V et 1V).

Par ailleurs, rappelons que l'effet du champ électrique est l'augmentation de l'aire par phospholipide. Ainsi, le champ électrique critique qui permet de rompre une bicouche correspond à une dilatation seuil de la bicouche. Elle correspond à une valeur seuil de "pression" de dilatation,

6.3. Perméabilité active : Electroporation

$-\gamma_{el}$.

Des simulations numériques faites par Tieleman et al.^[108] ainsi que Leontiadou et al.^[63], trouvent que cette pression seuil est de l'ordre de $-38mN/m$. Cette valeur est dans la gamme des valeurs trouvées par Evans et Heinrich^[37] qui sont entre $-30mN/m$ et $-100mN/m$.

Chapitre 6. Perméabilité des membranes

Troisième partie

Émulsions non-adhésives

Conformément au plan de l'introduction, cette partie aborde la déstabilisation d'une émulsion non adhésive en utilisant deux types de forçage : un forçage hydrodynamique et un forçage électrique. Dans le premier chapitre, il y sera présenté un mécanisme hydrodynamique, contre intuitif, qui favorise la fusion de gouttes. Le second chapitre étudie la déstabilisation d'une émulsion par un champ électrique. Il y sera montré un état surprenant qualifié de "coalescence partielle". Nous verrons qu'il joue un rôle primordial dans la destruction totale d'une émulsion par électrocoalescence.



Chapitre 7

Déstabilisation hydrodynamique d'une émulsion

La déstabilisation d'une émulsion macroscopique entraîne l'apparition d'importants domaines monophasiques. Quand cette déstabilisation s'opère par un mode de coalescence, elle se fait à l'échelle de plusieurs gouttes. Dans la mesure où nous souhaitons comprendre le rôle de l'écoulement l'hydrodynamique évoqué en 2.3, cette déstabilisation collective des gouttes empêche de déceler son origine et son mécanisme.

Dès lors, pour étudier ce processus de coalescence, il est judicieux de se focaliser à l'échelle de paires de gouttes. La généralisation pourra se faire par la suite. La microfluidique devient alors un outil très adapté pour mener à bien des expériences aussi ciblées, tout en procurant une excellente résolution spatiale et temporelle pour étudier les évènements.

7.1 Le dispositif microfluidique

Comme nous l'avons soulevé dans l'introduction de ce manuscrit, la microfluidique a révolutionné le milieu des biotechnologies^[106, 107, 118, 56] et permet d'avoir une nouvelle approche sur les émulsions. Durant cette thèse nous avons utilisé ses atouts pour concevoir des circuits adaptés aux expériences souhaitées.

Chapitre 7. Déstabilisation hydrodynamique d'une émulsion

Par exemple, nous formons des émulsions dans un circuit microfluidique pour lequel le design est adapté à la formation de paires de gouttes. L'exemple de circuits typiques que nous utilisons est représenté à la figure(7.1).

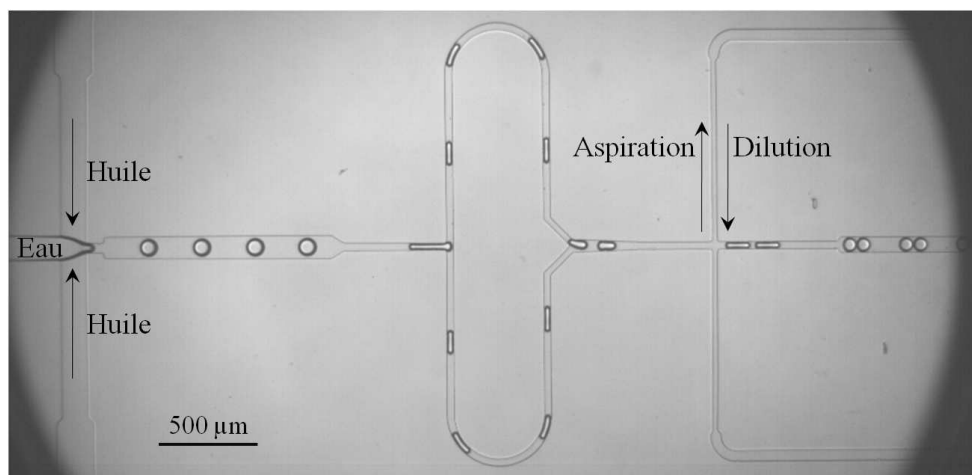


Figure 7.1 – Formation d'une émulsion par flow focusing. Chaque goutte est divisée par la boucle pour former une paire. Un système d'aspiration et de dilution permet de changer l'espacement entre les gouttes. L'épaisseur du canal est de l'ordre de $22\mu m$.

Ce type de circuit microfluidique est fabriqué en suivant les procédés classiques de lithographie sur des Wafers en silice^[74].

Le Wafer sert de moule sur lequel un polymère, le PDMS(Polydiméthylsiloxane), est réticulé. Ce dernier est ensuite démoulé puis collé sur un support en verre par la méthode de gradient^[75].

Il existe beaucoup d'autres types de circuits microfluidiques^[83] : gravure sur du silicium ou sur du verre, gravure sèche sur du silicium(physique ou chimique)... Les circuits en PDMS restent de loin les plus flexibles au niveau de l'expérimentation et de la fabrication...

Dans le circuit de la figure(7.1), des gouttes d'eau sont formées dans une huile hexadécane par flow focusing^[43, 44, 116, 101, 3]. Elles sont ensuite divisées successivement en paires grâce à une boucle^[66, 42]. Enfin, ces dernières sont dirigées dans un canal où leur déstabilisation pourra être suivie grâce à un microscope(Nikon, TE300). Une caméra rapide(Photron FASTCAM Viewer X-1024) permet l'enregistrement des événements avec une excellente résolution temporelle.

Par ailleurs, les différents phases sont contenues dans des seringues. Les débits des diffé-

rents fluides sont alors imposés grâce à des pousse-seringues (PHD Ultra Syringe Pump Infuse/Withdraw Standard). Le choix de former une émulsion inverse est fait pour plusieurs raisons. Dans le domaine industriel, surtout des biotechnologies, on retrouve fréquemment cette configuration. Aussi, pour une formation de gouttes par flow focusing^[44, 77], elle est mieux adaptée pour ces phases.

Enfin, l'utilisation de l'huile hexadécane, comme phase continue, permet d'être dans les conditions idéales de drainage^[123] : un nombre capillaire bas, ici autour de 0.1, et d'une viscosité pas très élevée par rapport à celle de l'eau, $3cP$ par rapport à $1cP$.

7.2 Fusion libre

L'efficacité de la coalescence entre deux gouttes dépend de la rapidité à laquelle se fait le drainage du film interstitiel qui les sépare. Nous avons montré cela au chapitre 2.3. Notre premier pas est alors de comprendre comment la coalescence entre deux gouttes peut être reliée à l'histoire du drainage du film les séparant.

7.2.1 Principe

Des paires de gouttes sont formées par le procédé décrit à la section précédente. Les débits de formation sont fixés, $q_h = 450\mu l/h$ et $q_e = 100\mu l/h$. Par ailleurs, aucun tensioactif n'est utilisé pour le moment. Juste après être formées, les paires sont dirigées vers un canal principal ($60\mu m$ de largeur, $22\mu m$ de hauteur). Initialement, elles sont confinées afin d'être suffisamment éloignées l'une de l'autre pour ne pas fusionner prématurément. Elles rentrent en collision dans le canal principal avant d'y fusionner au bout d'un certain temps. Nous notons alors la position de coalescence x_c . Toutes les positions de coalescence sont représentées à la figure(7.2) *b*). A la figure(7.2) *a*), nous avons montré l'historique de quelques paires fusionnant dans le canal principal.

Une position moyenne de coalescence est observée autour de $530\mu m$. Cela signifie que le temps de drainage, τ_d , est quasi identique pour toutes les paires. Par ailleurs, nous avons également observé qu'avec des débits moins élevés, la position moyenne de coalescence est abaissée. Ainsi,

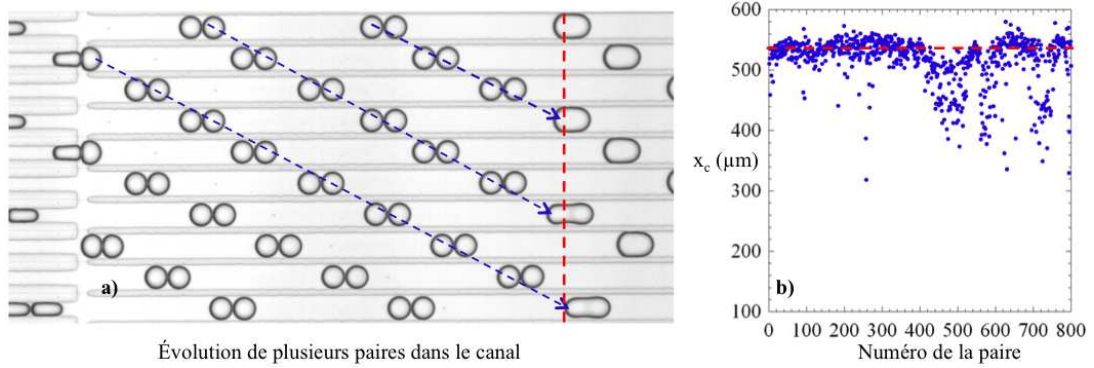


Figure 7.2 – Coalescence de paires de gouttes formées dans les mêmes conditions. A gauche, l'historique de chaque paire. A droite, la position moyenne de coalescence. $q_h = 450 \mu\text{l}/h$ et $q_e = 100 \mu\text{l}/h$. La largeur du canal est de $60 \mu\text{m}$ et sa profondeur est de $22 \mu\text{m}$.

la position de coalescence moyenne semble être corrélée aux débits. Le but est de comprendre la corrélation de la position de coalescence, ou de τ_d , avec les paramètres contrôlables comme les débits.

7.2.2 Paramétrage

La position de coalescence est corrélée au temps de drainage τ_d du film interstitiel entre deux gouttes. Dans le cas de gouttes en collision^[19], ce dernier ne dépend que du nombre capillaire du système, Ca , et du rapport de viscosité^[123], $\tilde{\eta}$: $\tau_d \sim Ca^{3/2} \tilde{\eta}$.

Les viscosités étant fixées, il ne dépend plus que du nombre capillaire qui est donné par :

$$Ca = \frac{\eta_{huile} U_d}{\gamma} \quad \text{où} \quad U_d = \frac{2h^3 \Delta P}{3\bar{\eta}_{huile} a^2} \quad (7.1)$$

La tension de surface γ étant constante, cela montre que Ca , donc τ_d , ne dépend que de la vitesse de drainage du film, U_d . Cette vitesse de drainage, connue sous le nom de vitesse de Reynolds, dépend de l'épaisseur h du film, de son rayon a et de la pression de disjonction du film, ΔP .

Ainsi, ces trois données paramètrent le drainage du film. Autrement dit, elles fixent le temps de drainage et la position de coalescence en conséquence.

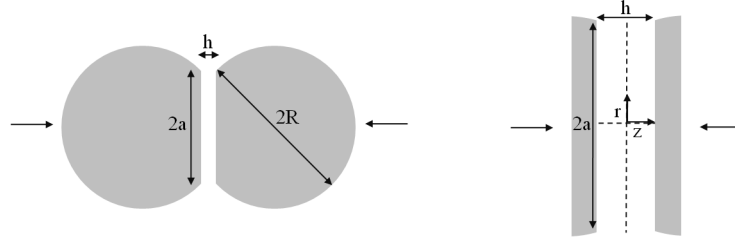


Figure 7.3 – Collision entre deux gouttes formant un film de taille $2a$ et d'épaisseur h . ΔP impose la façon dont le film se forme.

Justement, la forme des gouttes dans leur phase de collision est fixée par ces trois paramètres!, figure(7.3). Leur forme, lorsqu'elles sont en collision, définit h et a et dépend de la pression de disjonction ΔP .

Ces paramètres sont contenus dans un paramètre, K , de compression des gouttes. Ce paramètre traduit la formation du film interstitiel entre les gouttes lorsqu'elles rentrent collision dans le canal principal. Cette collision a lieu parce que les gouttes, initialement confinées, ressentent une perte de charges en entrant dans le canal principal élargi. La première goutte est alors ralentie et la deuxième a le temps de se heurter à elle.

$$K = \frac{D_{eff}}{2R} \quad (7.2)$$

Comme le montre la figure(7.4), D_{eff} représente la distance entre les centres de masse des gouttes lorsqu'elles sont en collision. R est leur rayon. On peut constater que $K = 1$ lorsque les gouttes relaxent.

En admettant que le volume du film se conserve, lors du passage des gouttes du canal de confinement au canal élargi, l'expression de K devient mieux exploitable car les paramètres expérimentaux pour la définir sont plus précis, équation(7.3).

$$K = \frac{WD_0}{4R^2} \quad (7.3)$$

D_0 est la distance entre les centre de masse dans la phase confinée. Sa mesure est plus résolue que celle de D_{eff} . W est l'épaisseur de confinement qui est de l'ordre de $30\mu m$.

En résumé, le coefficient de compression permet de décrire l'état initial du film interstitiel

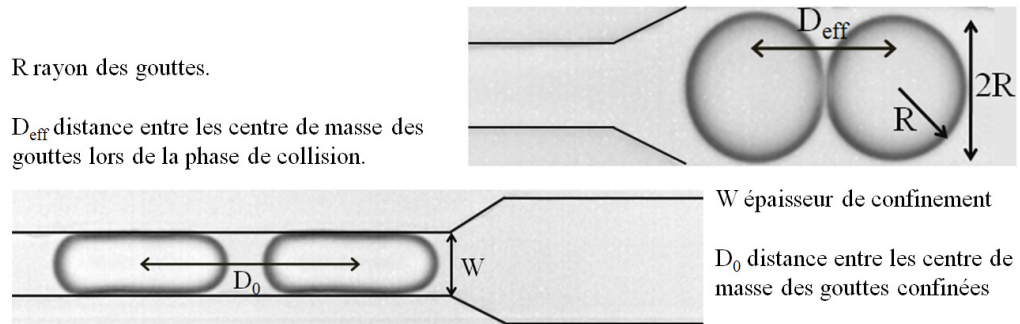


Figure 7.4 – Collision entre deux gouttes rentrant dans le canal élargi. Le schéma du bas représente l'état des gouttes, dans le canal de confinement, juste avant de pénétrer dans le canal.

entre deux gouttes. Il détermine alors le temps nécessaire à son drainage. Sa corrélation avec la position de coalescence x_c peut être étudiée.

7.3 Séparation et coalescence

7.3.1 Cas libre

L'évolution d'une paire est suivie en traçant la distance de séparation, D , entre les centres de masse des gouttes. Elles sont largement séparées dans la zone de confinement. La distance diminue ensuite progressivement pendant qu'elles rentrent en collision dans le canal élargi. En effet, l'élargissement du canal se traduit par une perte de charge qui ralentit la première goutte. La seconde goutte a alors le temps de venir la percuter. Pour deux gouttes qui fusionnent, cette évolution de D est représentée à la figure(7.5).

Le zéro des abscisses est définie par le début du canal élargi. Par ailleurs, l'étape qui suit la collision est celle de la relaxation des gouttes, car D augmente. Celles-ci retrouvent alors une forme sphérique durant cette phase.

Ce qui est remarquable, c'est que la coalescence a lieu alors que les gouttes sont entrain de s'éloigner légèrement l'une de l'autre(D continue à croître). Ainsi, cela suggère que la coalescence est favorisée par cette séparation. Nous essayons alors de la contrôler en espérant déclencher la coalescence.

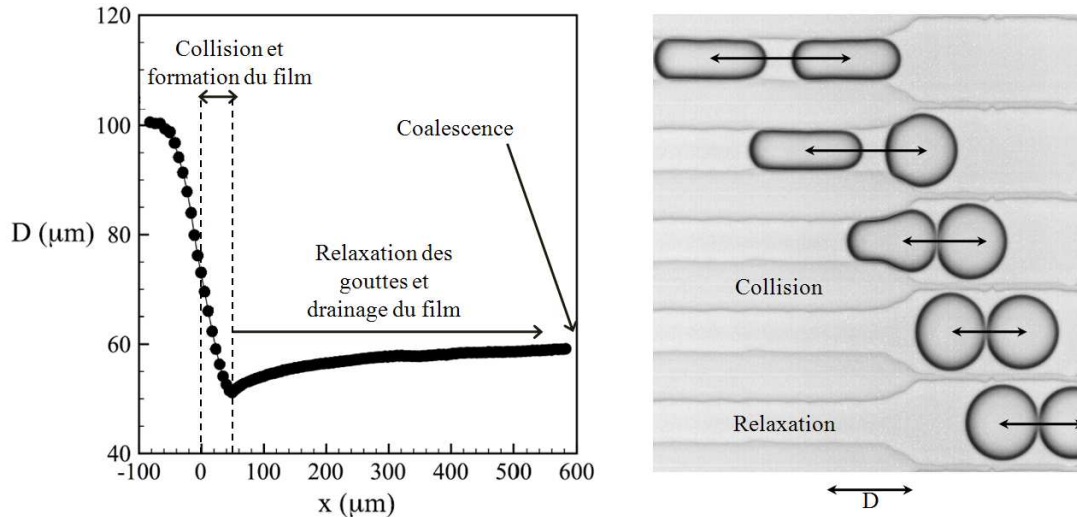


Figure 7.5 – Évolution de la distance entre les centres de masse de gouttes qui fusionnent. A Droite, une illustration. Les flèches représentent D .

7.3.2 Forçage hydrodynamique

Deux objets dotés de vitesses différentes se séparent au fil du temps. En mécanique des fluides, le champ de vitesse est plus important au niveau des confinements de section. En considérant ces fondements, nous avons fabriqués des circuits microfluidiques présentant des zones convergentes, figure(7.6). Lorsqu'une paire arrive dans cette zone, la première goutte est accélérée par rapport à la seconde et elles se séparent¹.

Avec ce procédé, nous observons effectivement que les évènements de coalescence sont souvent déclenchés au niveau des points d'accélération. Pour comprendre le mécanisme de cette coalescence, nous avons essayé de corrélérer la position de coalescence au coefficient de compression K . Le résultat obtenu est représenté en figure(7.7).

Nous avons travaillé avec deux débits de formation des paires : $q_h = 400\mu\text{L}/h$ et $q_e = 100\mu\text{L}/h$ puis $q_h = 200\mu\text{L}/h$ et $q_e = 50\mu\text{L}/h$.

Deux comportements sont révélés par le graphe de la figure(7.7). Le premier point est que l'influence des débits semble être essentiellement contenue dans le paramètre de compression. K est plus petit pour des débits élevés. Le deuxième point, qui est très intéressant, c'est que la

1. Decompressing Emulsion Droplets Favors Coalescence, PRL,100-2,2008

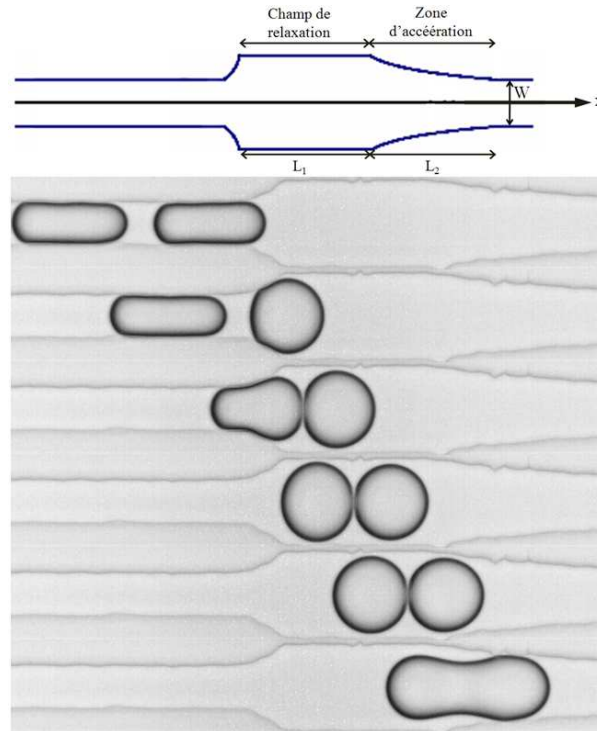


Figure 7.6 – Suivie d'une paire dans la chambre d'accélération. La chambre possède une zone de relaxation de taille L_1 et une zone d'accélération sur une longueur L_2 .

position de coalescence est linéaire avec K .

Ces deux points tendent à montrer que ce ne sont pas les débits qui fixent la position de coalescence mais la façon dont les gouttes forment le film, en arrivant dans le canal principal. Toutefois, cela ne nous dit toujours pas pourquoi la coalescence a lieu lors de la phase de séparation.

7.4 Formation de bourgeons

Avec la caméra rapide, nous avons essayé de filmer les dernières étapes avant la coalescence d'une paire assujettie au forçage hydrodynamique. Afin d'avoir une meilleure résolution spatiale, les gouttes sont visualisées avec un objectif d'agrandissement 40.

La figure(7.8) présente l'image des gouttes $0.1ms$ avant leur fusion dans la chambre d'accélération. On peut y déceler la formation de bourgeons au niveau de chacune d'elles. Cela veut dire qu'au moment d'être séparées, les gouttes se sont localement rapprochées et c'est ce mécanisme

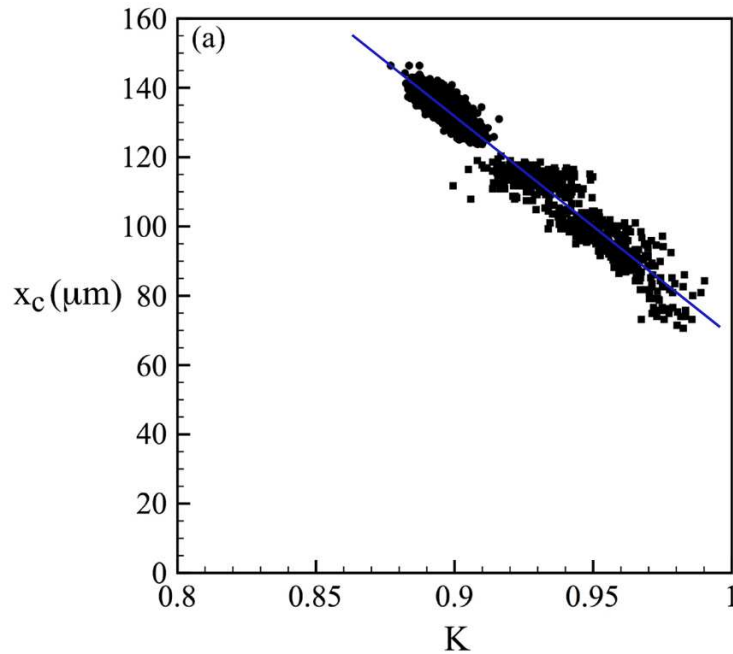


Figure 7.7 – Position de coalescence dans le zone convergente en fonction du coefficient de compression K . En \bullet , pour des débits d’huile et d’eau valant $q_h = 400\mu L/h$ et $q_e = 100\mu L/h$. En \blacksquare , $q_h = 200\mu L/h$ et $q_e = 50\mu L/h$. Les caractéristiques de la chambre d’accélération sont $L_1 = 60\mu m$ et $L_2 = 200\mu m$.

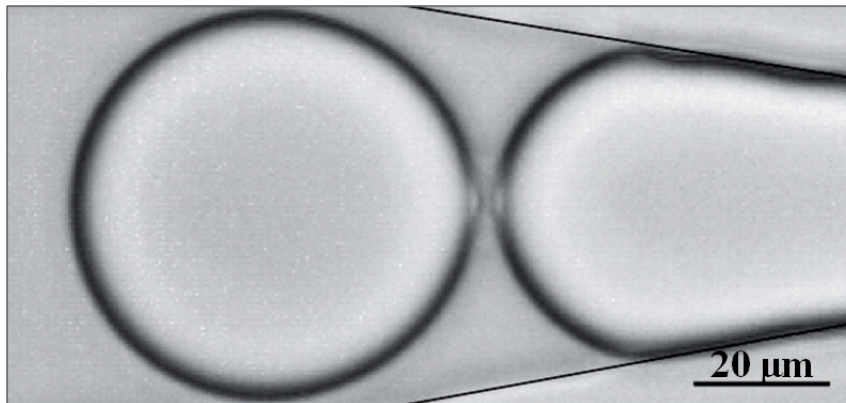


Figure 7.8 – Apparition des bourgeons entre les gouttes lors de la phase d’accélération.

qui a facilité leur fusion.

Dans leur dynamique de séparation, il s’établit un flux de liquide allant de l’extérieur des gouttes vers le film. Ce flux est opposé au flux de drainage qui, normalement, éjecte le liquide du film.

Dans l'exemple traité dans la section 2.3.2, nous avons montré qu'une dépression se produit lorsque la vitesse du fluide, entre les deux interfaces, est dirigée vers l'intérieur du film ! Ici, nous suggérons que cette dépression se produit lors de la séparation des deux gouttes. De fait, comme ces dernières sont déformables, leur seule façon de réagir instantanément face à cette dépression, c'est de former localement une courbure plus petite. L'apparition des bourgeons se comprend dès lors.

En effet, rappelons la loi de Laplace :

$$P_{goutte} - P_{ext} = \frac{2\gamma}{R} \quad (7.4)$$

Dans le cas d'une dépression, P_{ext} diminue ce qui entraîne bien une diminution du rayon de courbure local R . L'équilibre des pressions est ainsi respecté.

7.4.1 Temps de déformation

L'efficacité du forçage dépend du type de forçage utilisé. Le cas du canal droit peut être vu comme un cas de forçage ayant lieu sur des temps longs car les gouttes se séparent très lentement. Sur la figure(7.9), nous pouvons observer la différence entre une fusion dans canal droit et une fusion contrôlée avec le forçage hydrodynamique.

Le forçage a lieu dans la phase croissante de D . Récemment, sur la base de ces résultats, Lai et al. [57] ont montré que, dans la chambre d'accélération, la séparation entre les deux gouttes peut être définie par :

$$D(t) = D(0) + \alpha t^2 \quad (7.5)$$

Pour les circuits que nous avons utilisés, une valeur α de l'ordre de $2m.s^{-2}$ est établie. Le temps caractéristique de formation des bourgeons, lors de la séparation, est inversement proportionnel à ce coefficient[57]. Pour les contraintes de déformation impliquées ici, ce temps τ_{def} est de l'ordre de $1ms$.

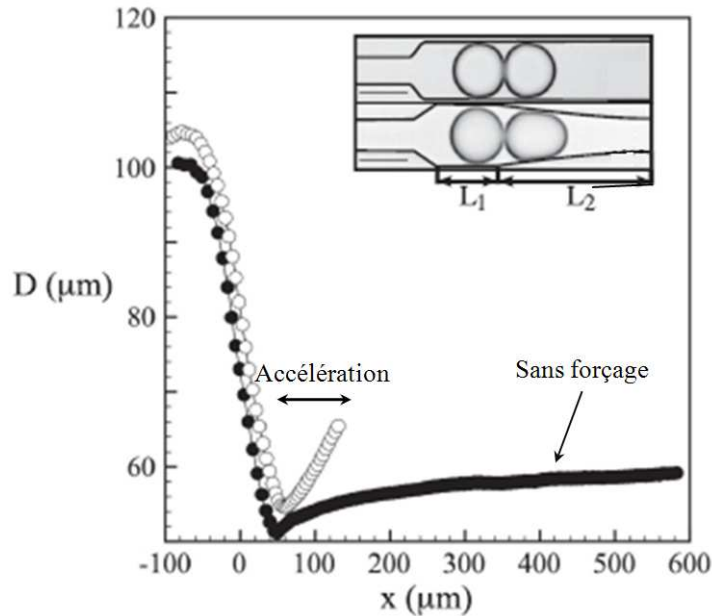


Figure 7.9 – Efficacité du forçage par rapport au cas libre.

7.4.2 En présence de tensioactifs

Jusqu'ici, les émulsions que nous avons étudiées ne contenaient pas de tensioactifs. Nous avons alors essayé de savoir si cette déstabilisation hydrodynamique est efficace lorsque les gouttes sont recouvertes de tensioactifs.

Pour cela, nous avons utilisé une solution d'huile hexadécane contenant $2.3mM$ de Span80(Fluka). Cette concentration est au dessus de la CMC qui est de l'ordre de $0.45mM$ dans cette huile^[93]. Dans ces conditions, des évènements de coalescence ont toujours été observés au niveau du forçage hydrodynamique.

Pour comprendre cela, il faut considérer le temps de diffusion du Span80 et le temps de formation des bourgeons qui estimé^[57] précédemment à $1ms$. En effet, la formation des bourgeons s'accompagne d'une création de surface dénudée de tensioactifs, figure(9.3.1). La coalescence ne peut être inhibée que si les tensioactifs ont le temps de repeupler la surface créée, soit $\tau_{diff} < \tau_{def}$.

Le temps de diffusion du Span80, τ_{diff} , est donné par son coefficient de diffusion^[93], $D \sim 10^{-10}m^2/sec$, et son adsorption, Γ^0 , de l'ordre de $3.10^{-4}mol.cm^{-2}$). Pour une concentration de

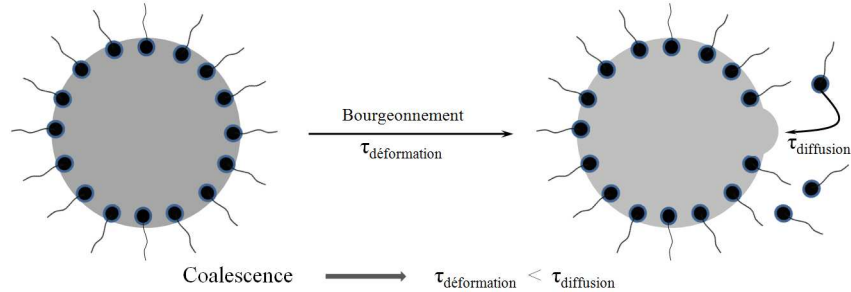


Figure 7.10 – Compétition entre le temps de déformation et le temps de diffusion.

0.1% (ou $0.45mM$), il vaut $\tau_{diff} = (\Gamma^0/c_0^2)/D \sim 1sec$ et on se trouve dans une situation favorable à la fusion des gouttes puisque $\tau_{diff} > \tau_{def} = 1ms$.

7.5 Séparation ou rapprochement ?

Le mécanisme de séparation est inutile lorsque des gouttes sont initialement très éloignées l'une de l'autre. Dans ce cas d'ailleurs, il faut drainer le film pour espérer les fusionner. Sur la base des expériences faites ici, Lai et al.^[57] ont pu établir un paramètre A , sans dimension, prenant en compte la séparation initiale des gouttes et rendant compte de l'efficacité du forçage hydrodynamique. Par une simple analyse dimensionnelle, ils l'expriment de la façon suivante :

$$A \sim \frac{\tilde{\eta}\eta_{huile}R^2\alpha^{\frac{1}{2}}}{\pi\gamma h_0(0)^{\frac{3}{2}}} \quad (7.6)$$

$\tilde{\eta}$ représente le rapport des viscosités, R les rayon moyen des gouttes, $h_0(0)$ leur espacement initial et γ leur tension de surface. Ils ont établi l'existence d'une valeur critique de ce paramètre, en dessous de laquelle, la séparation de deux gouttes facilite mieux la coalescence, plutôt qu'un drainage continu du film liquide les séparant.

Des expériences que nous avons faites, comme celle présentée à la figure(7.11), tendent à prouver cela. Nous pouvons y voir que les gouttes ne fusionnent ni dans la phase de collision lente, ni dans la phase de drainage pendant la relaxation, mais dans la phase d'accélération. Lorsque l'expérience est réalisée dans les mêmes conditions mais dans un canal droit, les gouttes ne fusionnent pas ou fusionnent plus loin dans le canal.

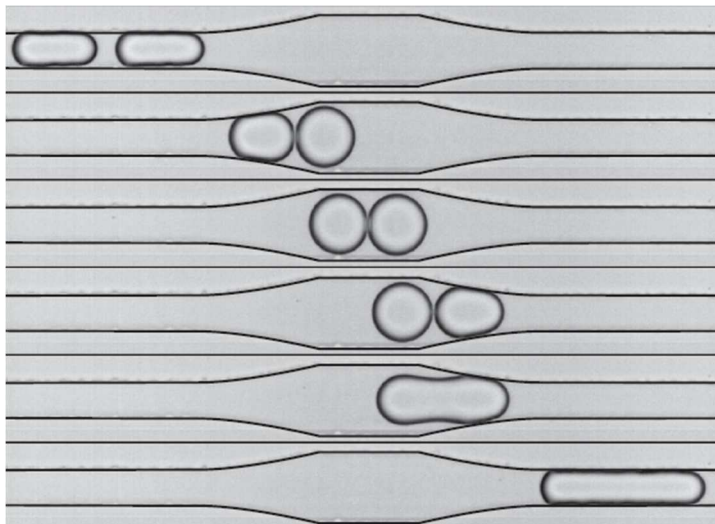


Figure 7.11 – Coalescence plus efficace lors de la séparation.

7.6 Propagation du forçage

La déstabilisation d'une paire grâce au mécanisme de séparation est un peu plus claire maintenant. Nous nous intéressons alors à des systèmes un peu plus denses. Pour cela, nous avons fabriqués des trains de gouttes. Lorsque l'extrémité du train est assujettie au même type forçage hydrodynamique, nous avons observé une propagation de la coalescence, figure(7.12).

Lorsque la goutte de tête passe par l'accélération, elle fusionne avec sa première voisine comme pour des paires. La propagation de la coalescence peut se comprendre comme une propagation du forçage. En effet, la fusion des deux gouttes entraîne une diminution de leur aire totale. Les interfaces entre la deuxième et la troisième goutte se séparent! Le même principe de forçage hydrodynamique a lieu et, de proche en proche, le train se déstabilise.

7.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu mettre en évidence le fait que la microfluidique constitue une nouvelle voie, très intéressante, pour revisiter les émulsions de façon générale. Concrètement, en ce qui concerne le sujet qui y est traité, la coalescence, nous avons pu isoler des paires de

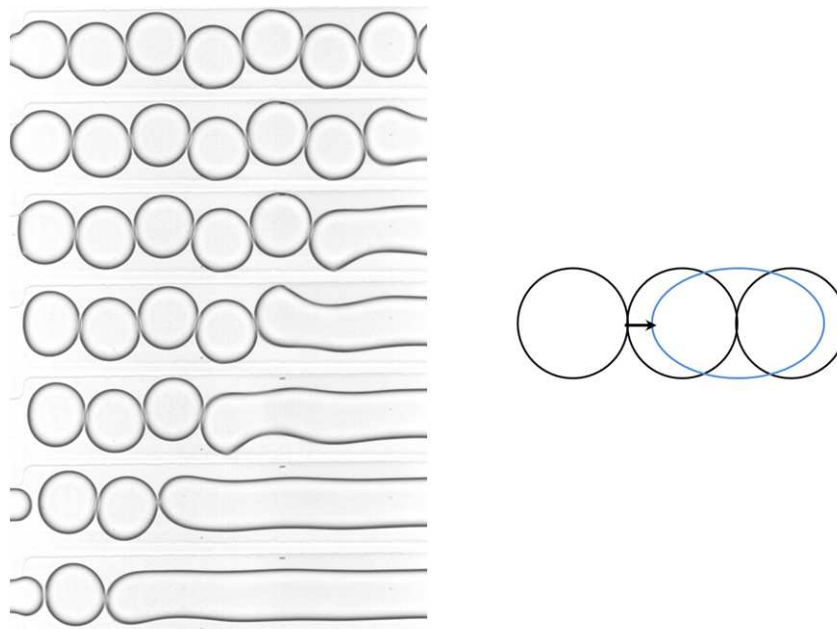


Figure 7.12 – Propagation d'une coalescence déclenchée par un forçage. A droite, est schématisée l'éloignement des interfaces entre une goutte qui fusionne et sa voisine.

gouttes et étudier leur déstabilisation. Nous avons pu, grâce à cela, mettre en avant un mécanisme, contre intuitif, qui est la fusion de gouttes proches lorsqu'elles sont subitement séparées l'une de l'autre². Ce mécanisme peut être même efficace lorsque les gouttes sont couvertes de tensioactifs. Enfin, nous avons également vu que, dans le cas de trains de gouttes, la déstabilisation se propage une fois qu'elle est initiée.

Jusqu'ici, les émulsions que nous avons formés sont denses, les gouttes sont proches. Si on s'intéresse à la déstabilisation contrôlée d'émulsions diluées, il faut faire appel à une force extérieure comme un champ électrique.

2. Decompressing Emulsion Droplets Favors Coalescence, PRL,100-2,2008

Chapitre 8

Électrocoalescence

Le phénomène d'électrocoalescence a intéressé les scientifiques dans les années 1960 car il était susceptible d'être impliqué dans le mécanisme d'électrification des nuages menant à la formation d'éclairs. Davis^[22] s'était intéressé pour cela au comportement de deux conducteurs solides placés dans un champ électrique. Il a pu effectuer une description électrostatique complète de cette situation. Concrètement, il a montré une amplification du champ électrique entre les gouttes et a établi le facteur d'amplification correspondant à chaque situation. Cela a permis, par la suite, de comprendre un cas particulier, très important jusqu'à nos jours^[82], qui est celui de l'interaction entre gouttes conductrices dans un milieu diélectrique en présence de champ électrique [104, 58].

En effet, il a pu être décrit des états de stabilité et d'instabilité de ces gouttes. Ils dépendent essentiellement de l'espacement entre elles et de l'amplitude du champ électrique appliqué^[33]. Dans l'état stable, les gouttes sont simplement déformées alors que, dans l'état instable, elles forment des jets comme dans le cas d'une goutte seule^[87].

Dans les domaines industriels, pétrolier ou de biotechnologie, le champ électrique est utilisé pour séparer les phases aqueuse et huileuse. Pour de telles applications par exemple, il est nécessaire de définir un critère de coalescence qui n'est pas forcément celui d'instabilité.

Nous utilisons la microfluidique pour essayer de répondre à cette question. Nous pouvons aisément former des paires de gouttes avec des paramètres géométriques et électrostatiques maî-

trisés. Les paires peuvent ensuite être dirigées vers des chambres de coalescence où un champ électrique est appliqué. Avec ce procédé, un diagramme de phase de paires de gouttes pourra être établi et permettre de visualiser le critère de coalescence ¹.

8.1 Outil expérimental

8.1.1 Formation de paires de gouttes et application du champ électrique

Pour former des paires de gouttes, nous utilisons le même circuit microfluidique décrit dans la section 7.1. Le même système physicochimique est utilisé : il s'agit d'une émulsion inverse de gouttes d'eau dans une huile hexadécane en présence de 1% de Span80.

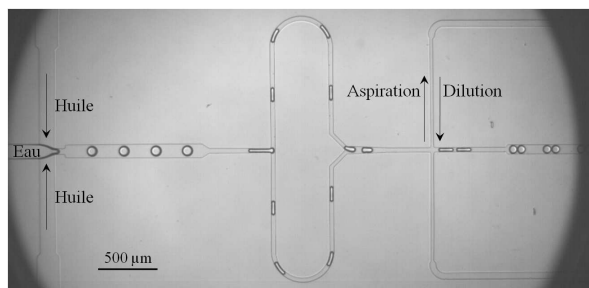


Figure 8.1 – Formation de paires de gouttes par division d'une goutte mère au niveau de la boucle.

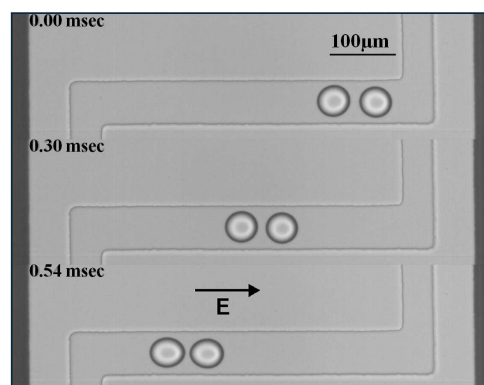


Figure 8.2 – Évolution, au fil du temps, d'une paire de gouttes dans la chambre de fusion. Le champ électrique est déclenché au bout de 0.40ms.

Les gouttes sont ensuite dirigées dans une chambre où le champ électrique est déclenché par synchronisation avec l'acquisition d'images, figure(8.2). Ce champ est dirigé suivant l'axe des gouttes et son application se fait grâce à des électrodes qui sont coulées à chaud dans des canaux adjacents à la chambre. Elles se solidifient ensuite à température ambiante. Ce procédé de fabrication des électrodes a été développé par le groupe de Whitesides^[99]. Un amplificateur

1. Breaking of an Emulsion under an ac Electric Field, PRL, 102-18, 2009

de tension (Trek) est utilisé pour amplifier (par 1000) le signal imposé par un générateur de tension(tti).

8.1.2 Champ électrique effectif dans la chambre

8.1.2.1 En courant alternatif

Le type de chambre de fusion présenté ci-dessous est formé d'une superposition de milieux diélectriques différents : PDMS, huile hexadécane, PDMS. Pour cette raison, le champ électrique effectif subit par les gouttes diffère de celui qu'elles ressentiraient dans un milieu diélectrique uniforme. L'équivalent électrique de ce système est schématisé sur la figure(8.3).

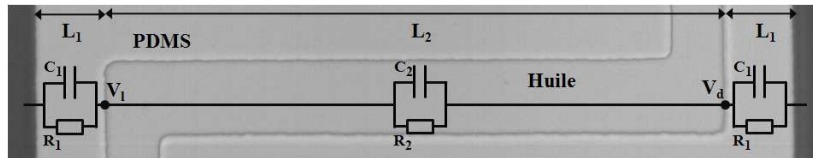


Figure 8.3 – Modèle électrique équivalent à la superposition des différents milieux.

Dans ce circuit, C_i et R_i désignent la capacité et la résistance électrique des différents milieux. Elles sont données par :

$$C_i = \epsilon_i \frac{S}{L_i} \quad \text{et} \quad R_i = \rho_i \frac{L_i}{S}$$

ρ_i représente la résistivité électrique du milieu i et S est la section suivant la profondeur du canal. La résistivité du PDMS^[71] est égale à $4.10^{13}\Omega m$.

Le champ électrique effectif est donné par la différence de potentiel dans la chambre.

$$E = \frac{V_l - V_d}{L_2} \quad (8.1)$$

Pour une différence de potentiel ΔV appliquée en courant alternatif aux électrodes, si la fréquence d'excitation w est telle que $w \gg (R_i C_i)^{-1}$, alors le calcul de $V_l - V_d$ permet d'avoir le champ électrique effectif. L'équation(8.1) devient alors :

$$E = \frac{\Delta V}{L_2 + 2\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}L_1} \quad (8.2)$$

Exemple $\epsilon_1 = 2$ et $\epsilon_2 = 2.5$. Pour une chambre qui est telle que $L_1 = 60\mu m$, $L_2 = 500\mu m$, le champ effectif vaut à peu près 70% du champ $E_0 = \Delta V / (2L_1 + L_2)$. E_0 est le champ électrique qui est présent dans un milieu diélectrique uniforme.

8.1.2.2 En courant continu

Dans le cas d'un courant continu, l'amplitude du champ appliqué est donnée quasiment par la même expression précédente. En fait, elle décroît de façon exponentielle avec un temps caractéristique τ égal à $(\epsilon_1\rho_1)$. C'est la conséquence directe de l'écrantage du champ électrostatique par les quelques charges libres dans l'huile qui s'accumulent sur les parois. Nous pouvons d'ailleurs suivre la dynamique de cet écrantage grâce à l'évolution de l'ellipticité d'une goutte sous champ statique, figure(8.4).

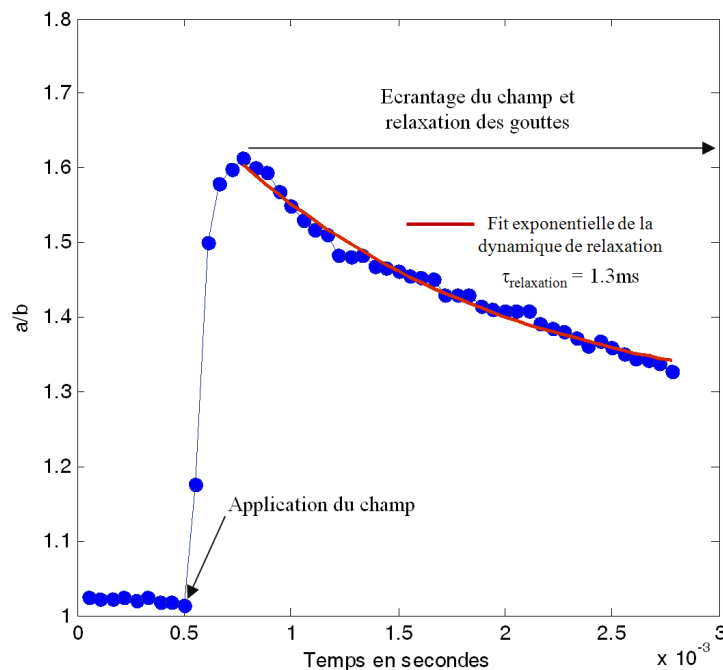


Figure 8.4 – Relaxation d'une goutte suite à l'application d'un champ électrique en courant continu.

Le temps caractéristique d'écrantage du champ est donné par le temps de relaxation exponen-

8.2. Comportement à l'échelle de paires de gouttes

tielle de la goutte. Il est de l'ordre de $1.3ms$ et coïncide avec la valeur théorique, $(\epsilon_2\rho_2) = 1ms$, du temps caractéristique de migration des charges dans le PDMS.

En pratique, pour étudier l'effet d'un champ électrique en mode DC, des impulsions de tension sont appliquées et les effets sont regardés sur $(\epsilon_2\rho_2) = 1ms$.

8.1.3 Paramètres géométriques et électrostatiques

Toutes les configurations géométriques, électrostatiques et physicochimiques sont contenues dans trois paramètres :

$$\tilde{E}_0 = Be^{\frac{1}{2}} = E \left(\frac{\epsilon_0\epsilon_d R}{\gamma} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad \tilde{h}_0 = \frac{h}{R} \quad \text{et} \quad \tau_{relax} = \frac{\epsilon_c}{\sigma_c} \quad (8.3)$$

Dans ces expressions, \tilde{E} désigne le champ électrique réduit qui est tout simplement la racine carrée du nombre de Bond électrique défini dans l'équation(3.3). Il est fonction de la constante diélectrique de l'huile ϵ_d , de celle du vide ϵ_0 et de la tension de surface entre l'eau et l'hexadécane en présence de Span80, $\gamma = 5mN/m$. \tilde{h} représente l'espacement relatif initial entre deux gouttes de rayon moyen R séparées d'une distance h . Enfin, τ_{relax} représente le temps caractéristique de relaxation des ions dans les gouttes d'eau. Il est fonction de la conductivité des gouttes σ_c et de leur constante diélectrique ϵ_c . La fréquence du champ électrique est notée f .

En pratique, la tension de surface étant fixée, \tilde{E} et \tilde{h} ne dépendent respectivement que de l'amplitude du champ électrique appliqué et des débits imposés au circuit microfluidique lors de la formation des gouttes. Nous pouvons également remarquer sur la figure(8.1), la présence d'un système de dilution ou d'aspiration permettant de contrôler leur espacement. Quant à τ_{relax} , qui ne dépend que de la conductivité des gouttes, il change avec la concentration en ions dans les gouttes. $NaCl$ est utilisé pour varier la conductivité de la phase dispersée.

8.2 Comportement à l'échelle de paires de gouttes

Deux modes d'excitation sont utilisés : en courant alternatif à $10kHz$ correspondant à un temps d'excitation de $100\mu s$, et en mode courant continu sous forme de d'impulsions de $50ms$

de durée répétées toutes les demi-secondes. Pour cette dernière, seuls sont considérés les effets se produisant en dessous de $1ms$.

Des gouttes formées avec de l'eau MilliQ de très faible conductivité, $5.5\mu Sm^{-1}$, sont d'abord étudiées puis elles sont rendues plus conductrices par ajout de $NaCl$ à $0.01M$ puis à $0.1M$. Les conductivités molaires de Na^+ et Cl^- valent $5.10^{-3}S.m^2.mol^{-1}$ et $7.63.10^{-3}S.m^2.mol^{-1}$ respectivement et permettent de calculer le temps de relaxation de charges correspondant à chaque concentration. Rappelons que la conductivité totale d'une solution contenant des espèces i , aux conductivités et concentrations σ_i et c_i , est donnée par ($\sigma_{totale} = \sum n_i \sigma_i c_i$) où n_i représente leur nombre de valence. Par ailleurs, la constante diélectrique de l'eau est égale à 81.

	Eau MilliQ 0M NaCl	0.01M NaCl	0.1M NaCl
$\tau_{relax}(en\mu sec)$	$1.35 \cdot 10^2$	10^{-2}	10^{-3}

Table 8.1 – Temps caractéristiques de relaxation des ions en fonction de la concentration de $NaCl$.

Au chapitre(3.1), il est montré qu'une goutte conductrice qui subit un forçage électrique se déforme en adoptant une forme quasi ellipsoïdale. Il a été également supposé, qu'en présence d'une goutte voisine, cette déformation pouvait toujours être approximée comme ellipsoïdale. Nous faisons la même approximation ici. Les paramètres de l'ellipse, obtenus avec un traitement d'images, permettent de renseigner sur l'état d'équilibre d'une paire de gouttes subissant l'action du champ électrique.

Avec toutes les configurations électrostatiques balayées en AC ou en DC, trois états majeurs sont distingués. Ils sont discutés dans les paragraphes suivants.

8.2.1 Paires stables

Dans une configuration où les gouttes sont éloignées l'une de l'autre et/ou que le champ électrique est faible, la paire est dans un état qualifié d'instantanément stable. Les gouttes sont simplement déformées par le champ comme le montre la figure(8.5). En d'autres termes, le nombre de Bond électrique correspondant, fonction de la distance initiale entre les gouttes et de l'amplitude du champ électrique (équation(3.8)), est inférieur au nombre de Bond critique.

L'adjectif "instantané" a un sens important dans la définition de cette stabilité. Pour bien

8.2. Comportement à l'échelle de paires de gouttes

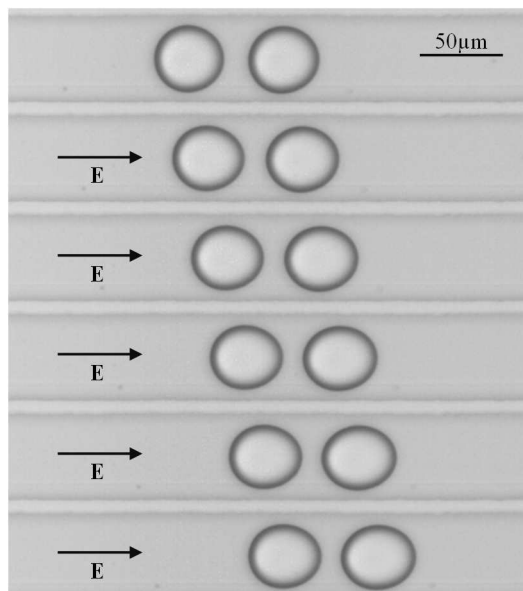


Figure 8.5 – Déformation des gouttes suite à l'application du champ électrique. Le pas de temps entre les images est de $0.1ms$

comprendre cela, il faut se référer à la courbe principale de la figure(8.6). On y présente l'évolution typique d'une goutte avant et après l'application du forçage électrique en mode AC.

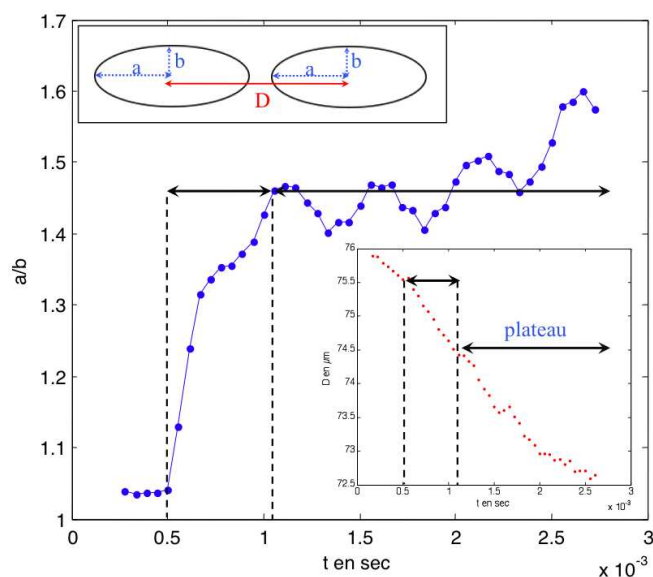


Figure 8.6 – Gouttes stables sous champ électrique. Évolution du rapport grand axe sur petit axe des gouttes, a/b , ainsi que de la distance entre leur centre de masse D .

On peut voir, avant le déclenchement du champ électrique, que la forme de la goutte est circulaire car le rapport a/b est presque égal à 1. Dès l'application du champ, ce rapport croît jusqu'à atteindre une valeur maximale de l'ordre de 1.46 à 1.05ms. Une fois cette phase de croissance dépassée, la goutte est dans une phase dite de plateau de a/b . Ici, ce plateau présente en l'occurrence des oscillations dues au mode d'excitation AC du champ électrique. En DC, comme présenté à la figure(8.4), ce "plateau" décroît du fait de l'écrantage du champ.

Pour conclure sur le caractère "instantané" de l'état d'une paire, nous le définissons comme sa réponse dans la phase de croissance de a/b . Ainsi, une paire sera considérée comme stable dès que le rapport a/b atteindra un plateau.

Dans la phase de plateau, les gouttes d'une paire s'attirent. Nous pouvons voir, en effet, sur la figure(8.6) que la distance entre les centres de masse des gouttes décroît. Cela s'explique par leur comportement dipolaire qui les fait s'attirer, par attraction dipôle-dipôle, sous champ électrique.

Dans toute la suite, Nous précisons clairement les cas où nous prendrons en compte ces interactions dipôle-dipôle.

8.2.2 Paires instables : coalescence

La coalescence correspond à un mode instable des gouttes, $Be > Be_c$. Sous l'effet du champ électrique, les gouttes se connectent et fusionnent. L'illustration est faite à la figure(8.7) c).

Comme le montre le graphe *a*) de cette figure, le rapport a/b croît rapidement et n'atteint pas de plateau : c'est ce qui marque la coalescence. Il peut être également noté le rapprochement des gouttes durant leur étape de déformation, graphe *b*).

8.2.3 Paires instables : "coalescence partielle et séparation"

8.2.3.1 Description

Il est également observé un état d'instabilité pour lequel les gouttes forment des jets mais ne fusionnent pas. En effet, suivant l'éloignement des gouttes, il y a un état où elles commencent par former un pont liquide mais ce pont est instable et se rompt^[10]. Des comportements similaires ont été également observés, par plusieurs groupes, avec des systèmes expérimentaux

8.2. Comportement à l'échelle de paires de gouttes

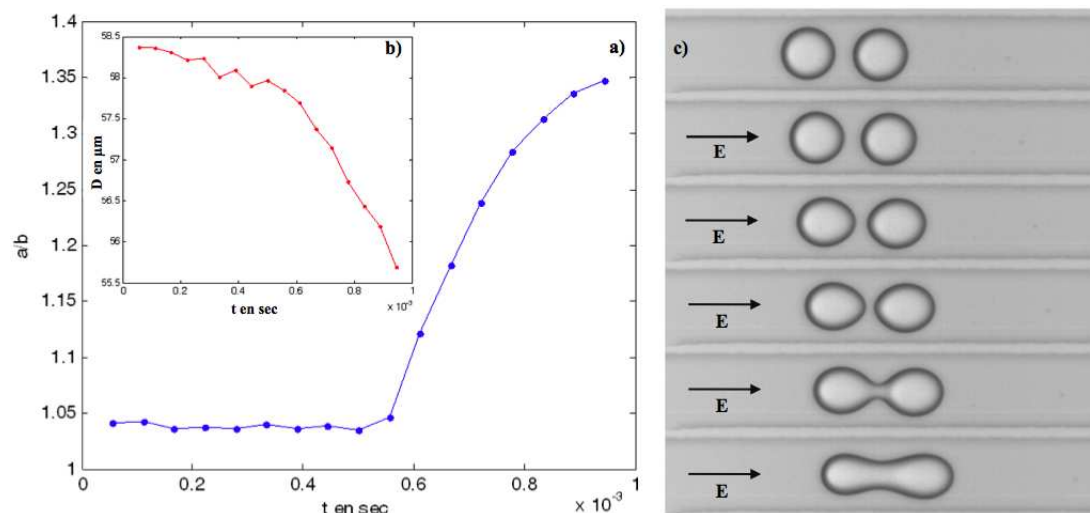


Figure 8.7 – Électrocoalescence d'une paire. Évolution du rapport a/b et de la distance entre les centres de masse D .

différents^[88, 16, 2, 50, 32, 50, 55].

Ce qui est le plus surprenant dans notre cas, c'est que les gouttes se repoussent immédiatement après s'être connectées. Nous le définissons alors d'état de "coalescence partielle et séparation". Il est représenté à la figure(8.8).

A l'identique des états de coalescence et de stabilité, la distance entre les gouttes commence à décroître dès l'application du champ, figure(8.8) *b*). Au moment où les gouttes se connectent, cette distance se met à croître indiquant une séparation brusque des gouttes.

Par ailleurs, remarquons également que la distance D , comme a/b d'ailleurs, n'est pas définie pendant le laps de temps où les gouttes sont connectées. C'est la raison pour laquelle les points expérimentaux sont absents jusqu'à ce qu'elles se séparent.

8.2.3.2 Origine de la séparation

Dans ce mécanisme de "coalescence partielle", l'origine de la séparation des gouttes peut être expliquée aisément en considérant une excitation en mode DC. Cela est résumé sur la figure(8.9).

Dès l'application du champ électrique, les gouttes se déforment et forment le pont liquide. A ce moment précis, les charges des gouttes peuvent migrer. Elles polarisent la goutte transitoire avant que le pont ne se rompe. Une fois ce dernier rompu, les gouttes se retrouvent avec des

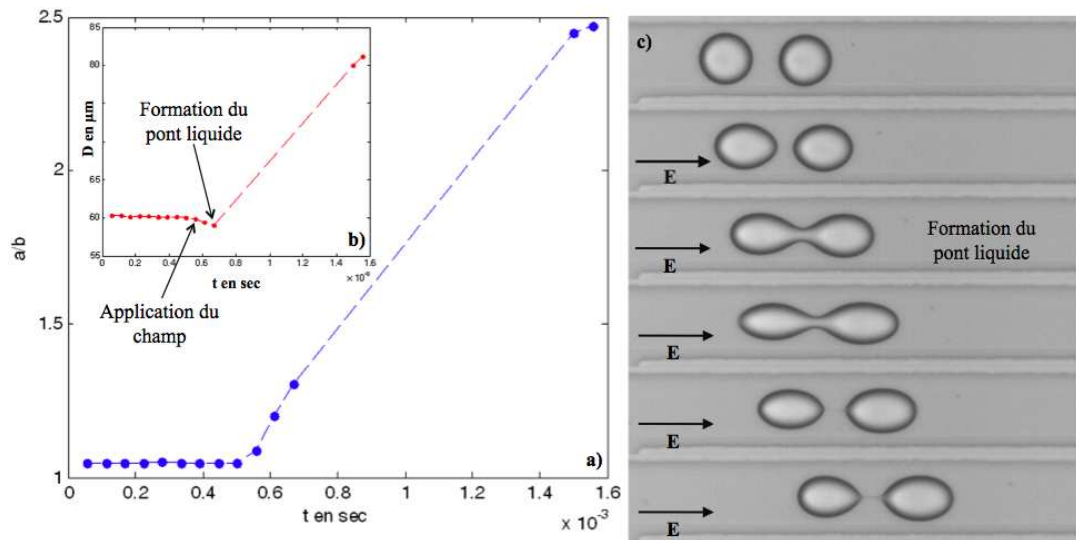


Figure 8.8 – Cas de "coalescence partielle et séparation" en AC à 10kHz avec de l'eau MilliQ. Évolution du rapport grand axe sur petit axe des gouttes ainsi que de la distance entre leur centre de masse.

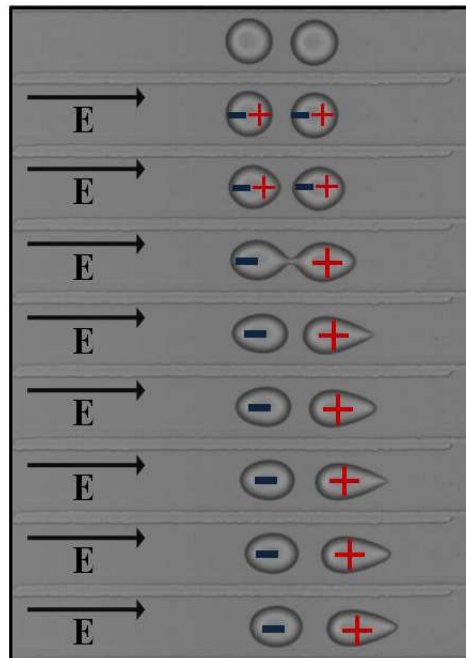


Figure 8.9 – Étapes menant à la fusion et à la séparation des gouttes dans le cas d'une excitation en mode DC. Échange de charges lors de la formation de la jonction.

8.2. Comportement à l'échelle de paires de gouttes

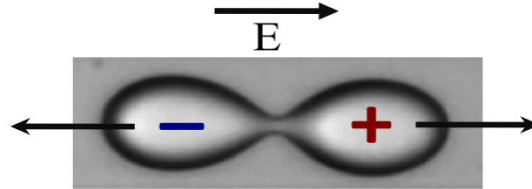


Figure 8.10 – Eloignement des gouttes dès la formation du pont liquide. Les forces qui séparent les gouttes nuisent à leur fusion.

charges nettes opposées. Dès lors, elles se séparent sous l'effet du champ électrique ($F = qE$). Ce qui est intéressant dans ce cas, c'est que les gouttes ne se connectent qu'une seule fois et se repoussent pour toujours.

Dans le cas d'une excitation AC, parce que le champ oscille, les gouttes entretiennent constamment un fil liquide permettant le passage permanent des charges. La séparation des gouttes en AC peut être intuitée en considérant, qu'à chaque fois que le sens du champ change, les gouttes se trouvent charger différemment. Elles ressentent donc une force, $F = qE$, qui tend à les séparer. Au final, cela veut dire qu'en intégrant toutes ces forces, sur la durée d'observation, elles ressentent une force globale qui les éloignent l'une de l'autre.

8.2.3.3 Origines de l'instabilité du pont liquide

La stabilité d'un pont liquide entre deux gouttes mène à leur fusion. A première vue, l'origine de l'instabilité des ponts liquides, observée dans l'état de "coalescence partielle", pourrait être octroyée au mécanisme de séparation des gouttes. Cela se justifie par le fait que leur éloignement rend difficile leur fusion comme le montre la figure(8.10). La façon de vérifier cette supposition serait d'empêcher les gouttes de se séparer.

Par ailleurs, dans le cas de gouttes très conductrices, des expériences similaires menées par le groupe de Howard Stone^[11, 88] leur ont permis de mettre en avant un autre mécanisme. En effet, ils ont montré que cette instabilité peut se comprendre en faisant un bilan des forces dans une situation statique de formation du pont. Précisément, ils ont fait un bilan des pressions capillaires sur les ponts liquides observés dans ce régime. Ils ont pu en conclure l'existence d'un angle critique, entre les gouttes, $\beta_c = 30^\circ$, au delà duquel ces ponts sont naturellement instables,

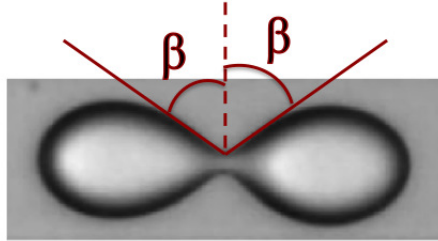


Figure 8.11 – Angle 2β entre deux gouttes formant un pont liquide. Le pont est instable et se rompt au delà de l'angle critique $\beta_c = 30^\circ$.

figure(8.11).

En résumé, nous avons montré l'existence de trois comportements types d'une paire de gouttes conductrices placées dans un champ électrique. Outre les régimes de coalescence et de non coalescence mieux connus, le régime de "coalescence partielle et séparation" a été mis en évidence. Cet état existe pour toutes les configurations physicochimiques et électrostatiques explorées. Sa principale caractéristique est que les gouttes, initialement neutres, se chargent en se connectant.

8.3 Diagrammes de phase instantanés

8.3.1 Construction et description des diagrammes

Plusieurs paires de gouttes, ayant différentes valeurs de \tilde{h} , sont soumises au champ électrique \tilde{E} . Les diagrammes de phase d'électrocoalescence ont été établis, pour les différentes conditions physicochimiques expérimentales indiquées dans le tableau(8.1).

Dans les diagrammes de la figure(8.12), les graphiques du haut correspondent à une excitation en mode AC et ceux du bas, en mode DC. Chaque diagramme est associé à une valeur de conductivité différente, comme cela est indiqué sur les différents graphiques.

La zone de stabilité est la zone en dessous de la frontière. La zone d'instabilité est représentée par les motifs carrés et triangulaires désignant respectivement les états de coalescence et de "coalescence partielle et séparation". La frontière entre les zones de stabilité et d'instabilité a la même forme que celle prédite par Taylor ou Latham^[104, 58], figure(3.9).

Plusieurs points sont révélés par ces diagrammes :

8.3. Diagrammes de phase instantanés

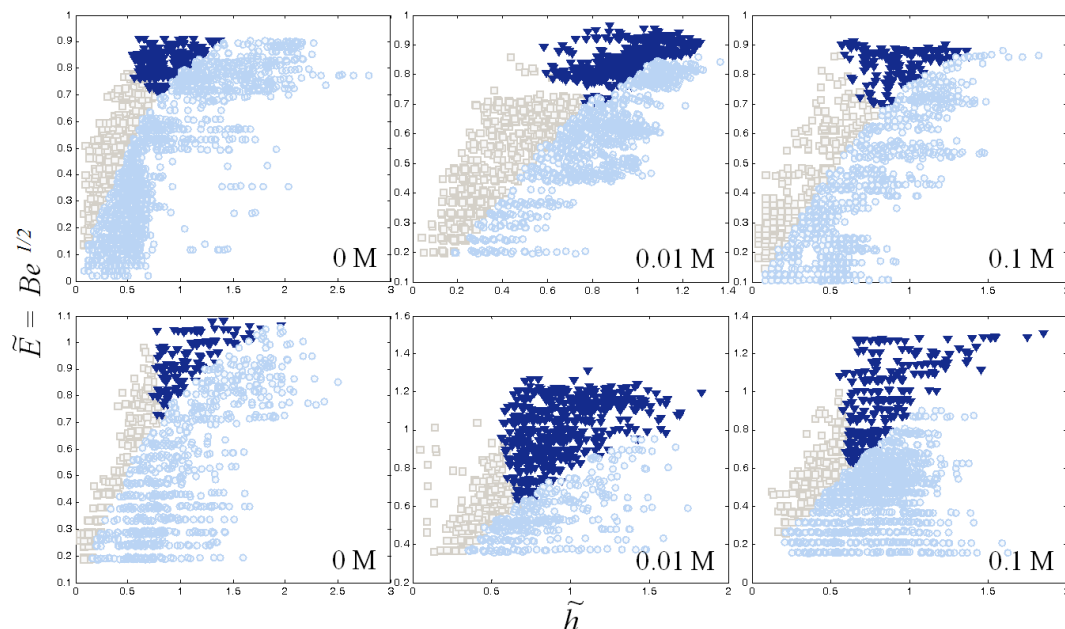


Figure 8.12 – Diagrammes de phase d'électrocoalescence de paires de gouttes pour une excitation en AC(graphiques en haut) et en DC(graphiques en bas). Pour chaque situation, la concentration de $NaCl$ ajoutée vaut respectivement $0M$, $0.01M$ et $0.1M$. Les motifs carrés représentent la zone de coalescence, ceux en cercles, la zone de non coalescence, et les triangles représentent la zone de "coalescence partielle et séparation".

- L'application d'un champ électrique élevé n'entraîne pas nécessairement la fusion de gouttes. Aussi, il est possible maintenant d'avoir un critère de coalescence bien défini par une simple lecture des diagrammes.
- Le nombre de Bond électrique $Be_c(Be = \tilde{E}^2)$ de déstabilisation d'une goutte est obtenu pour les valeurs les plus élevées de \tilde{h} . Il est ici autour de 0.7. Celle établie par Taylor est de 0.2. D'autres valeurs^[70, 119] sont trouvées entre 0.2 et 0.44. L'écart que nous avons ici peut provenir de plusieurs raisons : surestimation du champ électrique appliqué, l'écoulement des gouttes, leur confinement...
- Un point triple critique en $(\tilde{h}_c, \tilde{E}_c)$ peut être défini. Il correspond à la frontière entre les trois états. Les valeurs correspondantes sont notées dans le tableau(8.2).

Ce point triple semble être le même pour des conductivités élevées.

	Eau MilliQ, 0M NaCl	0.01M NaCl	0.1M NaCl
$(\tilde{h}_c, \tilde{E}_c)_{AC}$	(0.8, 0.7)	(0.8, 0.7)	(0.8, 0.7)
$(\tilde{h}_c, \tilde{E}_c)_{DC}$	(0.8, 0.7)	(0.65, 0.60)	(0.65, 0.60)

Table 8.2 – Coordonnées de point de transition pour les différents diagrammes.

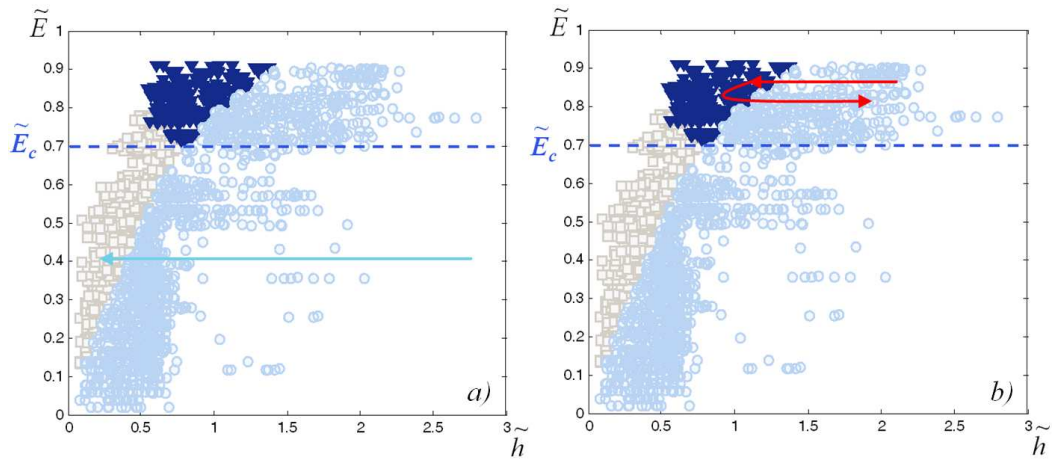


Figure 8.13 – Chemin de fusion de gouttes à droite, $\tilde{E} < \tilde{E}_c$. À gauche, la fusion est inhibée, $\tilde{E} > \tilde{E}_c$.

8.3.2 Chemins de coalescence : influence des interactions dipôle-dipôle

Jusqu'à présent, nous nous sommes intéressés au comportement instantané d'une paire sous champ électrique. Pour des expériences faites sur des temps longs, les interactions dipôle-dipôle peuvent entrer en jeu et faire évoluer le système vers un état final différent.

En effet, en considérant ces interactions, une lecture des diagrammes établis permet de constater qu'une paire peut fusionner quelque soit la séparation des gouttes la constituant. Pour $\tilde{E} < \tilde{E}_c$, comme indiqué sur la figure(8.13) a), une paire de gouttes finit toujours par fusionner quelque soit \tilde{h} .

Si maintenant le champ appliqué \tilde{E} est tel que $\tilde{E} > \tilde{E}_c$, la seule façon de fusionner des paires de gouttes, c'est d'être dans la zone de coalescence à $\tilde{h} < \tilde{h}_c$.

En revanche, si les gouttes se trouvent dans la zone de "coalescence partielle", elles se repoussent sous champ électrique, figure(8.13) b). Si initialement elles sont dans la région de stabilité, elles vont s'attirer jusqu'à rentrer dans la région de "coalescence partielle". Une fois dans

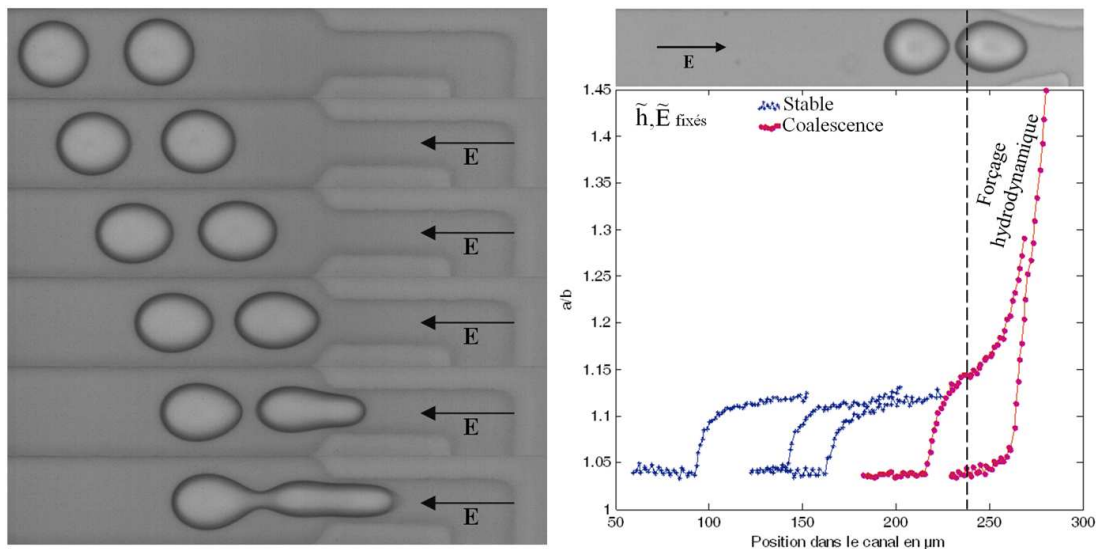


Figure 8.14 – Déformation mécanique de la goutte favorisant une déstabilisation plus efficace.

cette zone, elles vont encore s'éloigner l'une de l'autre à cause du mécanisme de séparation. La conclusion est que la zone de "coalescence partielle et séparation" est inhibitrice de coalescence de paires de gouttes sous champ électrique.

Remarque Si le champ électrique est éteint au moment où les gouttes se séparent dans la zone de coalescence partielle, alors elles peuvent fusionner. Cela se comprend car les gouttes auront des charges nettes opposées et pourront s'attirer à champ nul.

8.3.3 Couplage électromécanique

8.3.3.1 Application d'une surpression

Cette section présente un effet électromécanique servant à déstabiliser plus facilement une goutte. Dans le chapitre 3.6, il a été montré qu'en appliquant une pression supplémentaire à une goutte, elle était susceptible de se déstabiliser plus facilement.

A l'échelle de paires, une déstabilisation prématurée peut avoir lieu si l'une des gouttes subit une contrainte se traduisant par une surpression. Expérimentalement, cela est réalisable en la faisant passer par un étranglement. L'illustration en est faite à la figure(8.14).

Nous pouvons voir que la déstabilisation d'un paire a lieu lorsque la première goutte passe

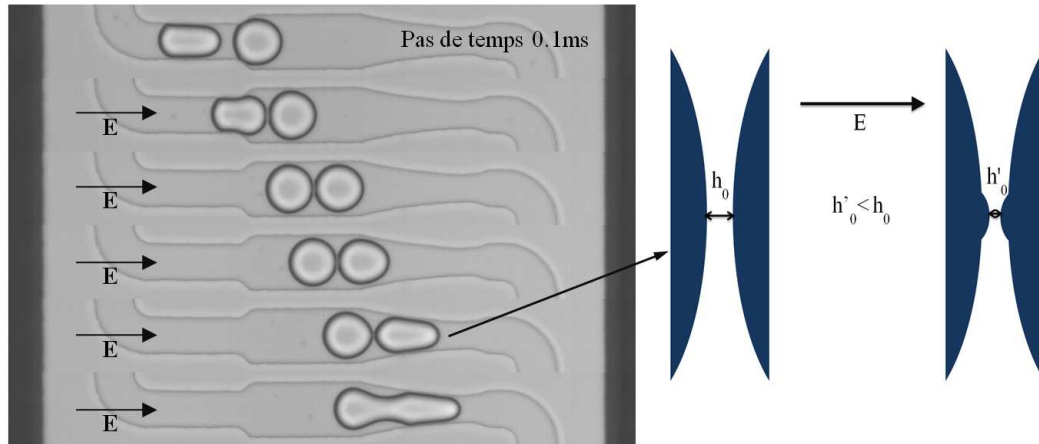


Figure 8.15 – Couplage électromécanique. L'apparition des bourgeons rapproche les gouttes et permet de les déstabiliser plus rapidement. Le pas de temps entre les images est de 0.1ms.

par la déformation mécanique. À droite de la figure, sont représentées l'évolution de paires de gouttes identiques subissant l'action d'un champ électrique fixé. Seules les gouttes qui passent par l'étranglement coalescent instantanément. On peut voir que a/b est croissant et n'atteint pas de plateau. Cette déstabilisation instantanée est maintenant définie au sens électromécanique et non plus au sens électrostatique.

8.3.3.2 Formation de bourgeons

Nous pouvons également mettre en avant un autre type de couplage électromécanique pouvant avoir lieu lorsque deux gouttes sont très proches. En effet, il n'est plus question d'évoquer une suppression due à la déformation des gouttes. Il est question de leur rapprochement par la formation de bourgeons, figure(8.15). Le mécanisme de formation de ces bourgeons est celui qui est décrit au chapitre (7.8) sur la déstabilisation hydrodynamique d'une émulsion.

De fait, une lecture des diagrammes de phases, figure(8.12), permet de voir que les gouttes proches sont plus facilement déstabilisées. De ce point de vue, il est clair que la formation des bourgeons favorise une déstabilisation plus efficace d'une paire.

8.4 A l'échelle de trains de gouttes

8.4.1 Évolution de trains de gouttes sous champ électrique

Maintenant que les diagrammes de phases à l'échelle de paires sont établis, il est possible d'évoluer vers des systèmes plus denses qui tendront mieux à expliquer le comportement d'une émulsion usuelle sous champ électrique. Pour cela, le comportement de trains de goutte est étudié.

Ici, il ne s'agit plus de deux objets conducteurs en interaction sous champ électrique, mais de plusieurs. L'objectif est également de déterminer la stabilité de ces systèmes en se servant, bien sûr, des diagrammes de phase à l'échelle de paires de gouttes.

Par ailleurs, il sera également intéressant de distinguer l'évolution instantanée des trains de leur évolution aux temps longs. Rappelons qu'aux temps longs, les interactions dipôles-dipôles sont prises en compte.

Au vu de l'allure des diagrammes de paires, la façon la plus abordable pour étudier l'évolution de ces trains, c'est de distinguer les cas $\tilde{E} < \tilde{E}_c$ et $\tilde{E} > \tilde{E}_c$.

8.4.2 Cas $\tilde{E} < \tilde{E}_c$

Les trains de gouttes sont formés grâce au même circuit présenté à la figure(8.1) mais sans la boucle de division. Le système d'aspiration de la phase continue permet de rapprocher les gouttes formées.

A la figure(8.16), le diagramme indique le niveau correspondant au champ électrique appliqué et l'évolution spontanée d'un train de gouttes correspondant. Pour ce champ électrique appliqué, la zone de coalescence est donnée par $\tilde{h} < 0.12$.

Dans la majorité des cas étudiés, l'évolution instantanée des trains semble être conforme au diagramme de phase de paires. En d'autres termes, la coalescence due au champ électrique n'a lieu spontanément que si elle est permise par le diagramme. Les gouttes très espacées, indiquées par les flèches sur la figure(8.16), ne fusionnent pas.

Cependant, aux temps longs où les interactions dipôle-dipôle rentrent en jeu, toutes les gouttes finissent par se rapprocher et fusionner. Nous avons évoqués ce point au chapitre précédent sur les chemins de coalescence(8.3.2).

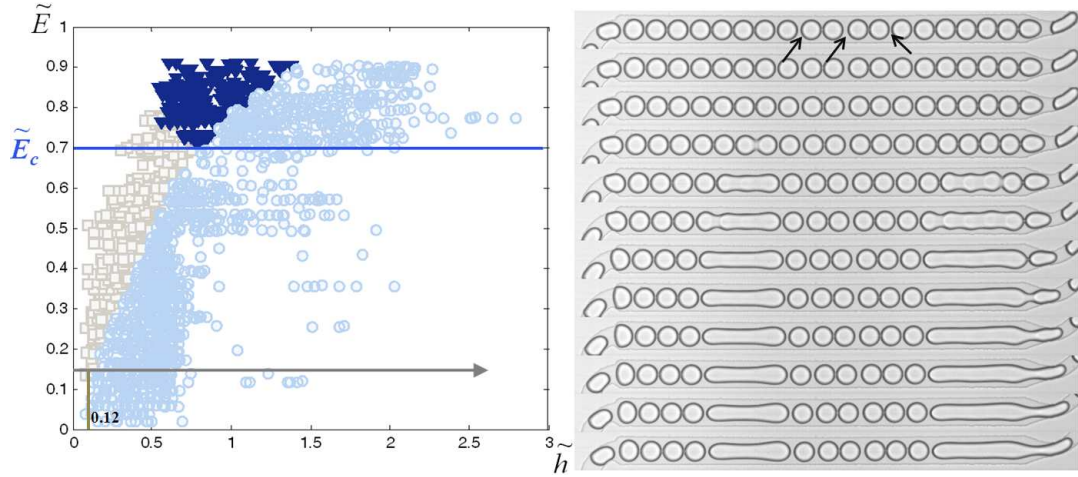


Figure 8.16 – Exemple de comportement d’un train de gouttes dans le cas $E < \tilde{E}$. La coalescence instantanée est fixée par le diagramme de paires. En flèches indiquent des exemples de gouttes ne fusionnant pas spontanément.

Pour conclure, ces observations ont été faites en AC comme en DC pour les différentes valeurs τ_{relax} étudiées. Rappelons que $\tau_{relax} = \epsilon/\sigma$ est le temps de relaxation des ions dans les gouttes. Par ailleurs, l’état final de paires de gouttes sous champ électrique est le même que celui des trains de gouttes, dans le régime $\tilde{E} < \tilde{E}_c$.

8.4.3 Cas $\tilde{E} > \tilde{E}_c$

Ce cas est plus complexe à cause de la présence du domaine de "coalescence partielle et séparation". En outre, les gouttes sont piégées par leurs voisines et ne peuvent plus s’éloigner les unes des autres. Cette contrainte va avoir une influence importante sur l’évolution des trains.

Expérimentalement, nous avons pu mettre en évidence deux comportements. Ils sont différents selon que la fréquence d’excitation f est supérieure ou inférieure à $1/\tau_{relax}$.

8.4.3.1 Cas $\tau_{excit} = 1/f > \tau_{relax}$

Deux conditions expérimentales correspondent à cette contrainte : une excitation en mode DC pour toutes les valeurs de conductivité, et une excitation en mode AC à $10kHz$ pour les concentrations en sel de $0.1M$ et $0.01M$. Ces différentes configurations sont indiquées sur le tableau(8.3).

	Eau MilliQ 0M NaCl	0.01M NaCl	0.1M NaCl
$\tau_{excit}/\tau_{relax}(AC)$	0.74	10^5	10^6
$\tau_{excit}/\tau_{relax}(DC)$	∞	∞	∞

Table 8.3 – Les situations correspondant à la configuration $\tau_{excit} > \tau_{relax}$ sont les cases foncées.

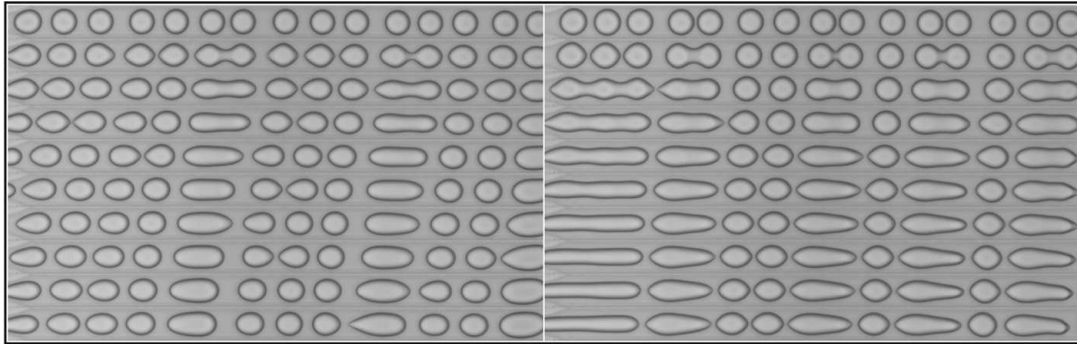


Figure 8.17 – A gauche, un train de gouttes d'eau MilliQ (0M NaCl) subissant l'action un champ électrique appliqué en mode DC. A droite, un train de gouttes d'eau, à 0.1M de NaCl, placé sous un champ électrique appliqué en mode AC à 10kHz. Le champ électrique appliqué est supérieur à \tilde{E}_c .

A la figure(8.17), nous présentons l'évolution d'un train d'eau MilliQ pure sous un champ électrique en mode DC($\tau_{excit} = \infty$). A droite de cette figure, est présentée l'évolution d'un train d'eau, contenant 0.1M de NaCl, subissant un champ électrique appliqué en mode AC à 10kHz.

Dans tous les cas, les trains semblent fusionner en suivant le diagramme de paires associé. Une étude plus précise est réalisée pour la première configuration.

Un champ électrique $\tilde{E}_{app} = 0.9 > \tilde{E}_c = 0.7$, est appliqué en mode DC, figure(8.18) a).

Par convention, \tilde{h} est toujours définie par rapport à la goutte voisine de gauche. Pour cette amplitude de champ électrique \tilde{E}_{app} , deux valeurs de \tilde{h}_1 et \tilde{h}_2 correspondent respectivement au passage de la coalescence à la zone de "coalescence partielle" puis de celle-ci à la zone de stabilité des paires. Elles sont indiquées sur la figure(8.18) a).

Après avoir effectué l'expérience sur plusieurs trains, le graphe de la figure(8.18) b) a été établi. Ce graphe montre effectivement que les domaines de stabilité à l'échelle de paires restent invariants pour les trains de gouttes.

Retour sur l'instabilité du pont liquide

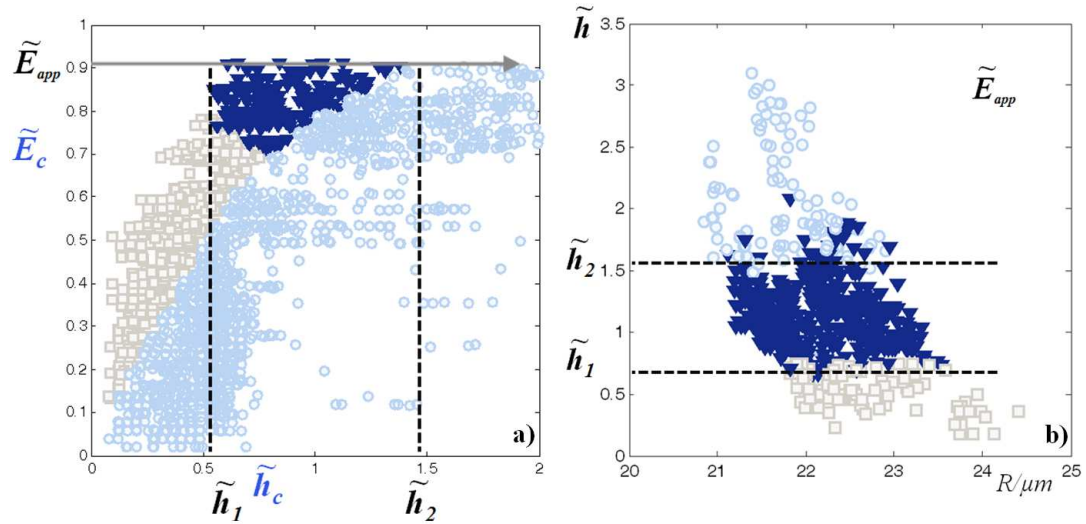


Figure 8.18 – Diagramme de phase de paires de gouttes d'eau MilliQ pure. Un champ électrique \tilde{E}_{app} est appliqué, autour de 0.9, en mode DC. A droite nous avons les différents domaines de \tilde{h} pour des trains de gouttes dans les mêmes conditions. On retrouve quasiment les mêmes niveaux de "coalescence partielle", de coalescence et de stabilité.

L'instabilité du pont liquide, entre deux gouttes dans la zone de "coalescence partielle", était supposée être la conséquence de la séparation des gouttes. Ces expériences sur les trains montrent que cela n'en est pas la raison principale. En effet, les gouttes sont piégées et ne peuvent plus s'éloigner. Cela tend à confirmer le modèle, établi par le groupe de Stone^[88, 11], qui décrit sur le schéma de la figure(8.11). Ainsi, dans le cas de la "coalescence partielle", il est probable que l'angle entre deux gouttes connectées soit supérieur à $\beta_c = 30^\circ$. Nous n'avons pas fait d'études quantitatives sur ces angles mais les quelques angles que nous avons relevés semblent le confirmer.

Au final, ce qui peut être retenu de cette situation où $\tau_{excit} > \tau_{relax}$ et $\tilde{E} > \tilde{E}_c$, c'est que le comportement des trains de gouttes semble être identique à celui des paires.

8.4.3.2 Cas $\tau_{excit} < \tau_{relax}$

Un seul cas correspond à cette situation. C'est celui d'un train d'eau MilliQ pure placé dans un champ électrique appliqué en mode AC à $10kHz$. Le mode opératoire est le même que précédemment. Les trains de gouttes sont également soumis au même champ électrique,

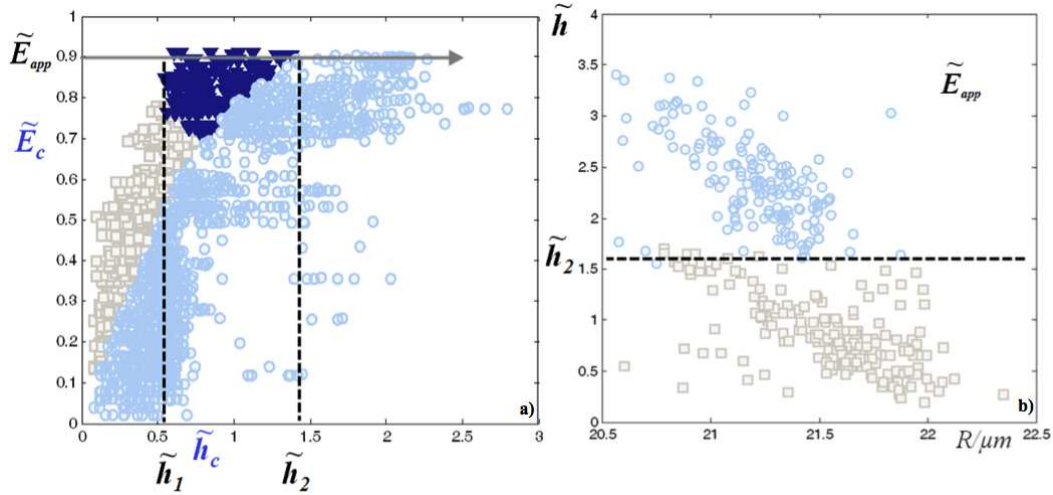


Figure 8.19 – Trains de gouttes d'eau MilliQ sous un champ électrique $\tilde{E}_{app} = 0.9$ en AC. A gauche, le diagramme de phase de paires correspondant. A droite l'état final des gouttes dans le train. La zone de "coalescence partielle" n'y est plus.

$\tilde{E}_{app} = 0.9$. \tilde{h}_1 et \tilde{h}_2 sont définies pareillement.

La principale information de la figure(8.19) b) est que la zone de "coalescence partielle" disparaît au profit de la zone de coalescence. On voit en effet, que \tilde{h}_1 n'existe plus et que la zone de coalescence s'étale jusqu'à \tilde{h}_2 .

Pour comprendre l'absence de l'état de "coalescence partielle" dans la déstabilisation, un train est formé avec des conditions initiales dans la zone de stabilité du diagramme, figure(8.20).

La première instabilité est déclenchée en faisant passer la goutte de tête par un étranglement mécanique (développé au chapitre 8.3.3.1). Lorsque les deux premières gouttes se connectent, elles sont dans la zone "coalescence partielle" mais elles ne peuvent pas se repousser. Elles fusionnent, contrairement à ce qui est observé précédemment pour $\tau_{excit} > \tau_{relax}$, et se déstabilisent toutes de proche en proche. Cela montre alors que, dans le cas où $\tau_{excit} < \tau_{relax}$, la zone de "coalescence partielle" n'existe plus pour un train.

Par ailleurs, nous observons une accélération de la coalescence. De fait, lorsque deux gouttes fusionnent, elles forment une plus grosse goutte qui favorise l'amplification locale du champ. La coalescence avec les premières gouttes voisines se fait alors plus rapidement et ainsi de suite.

La propagation de la coalescence traduit une stabilité du pont liquide dans le cas de "coa-

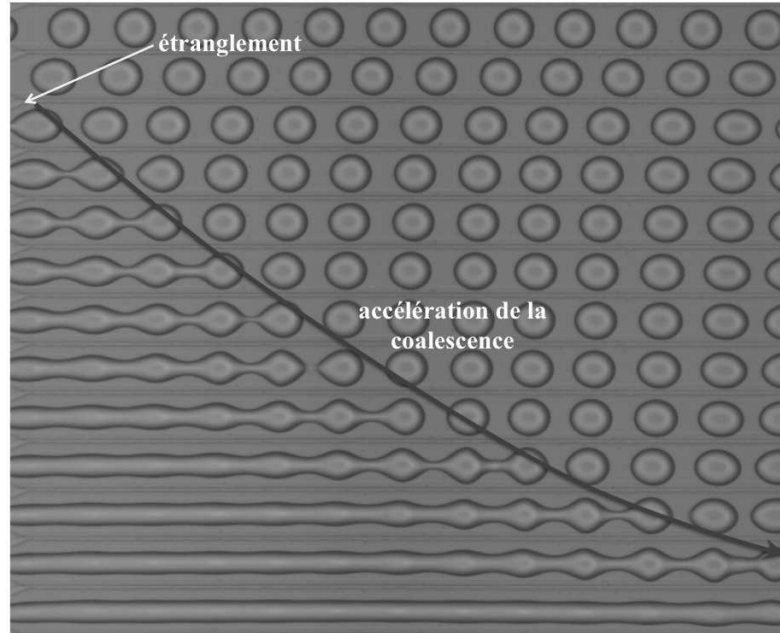


Figure 8.20 – Train de gouttes d’eau MilliQ soumis à un champ électrique d’amplitude $\tilde{E}_{app} = 0.9$ à $10kHz$. Accélération de la coalescence totale du train. Le pas de temps est de $0.1ms$.

lescence partielle". Plusieurs études^[94, 105] montrent que des cylindres liquides sont stabilisés par un champ électrique axial. Ici, nous proposons alors que cette stabilité du pont liquide, dans le cas $\tau_{excit} < \tau_{relax}$, puisse être vue comme la stabilisation d’un tuyau liquide par le champ électrique appliqué.

8.5 Résumé

Après les résultats présentés dans ce chapitre, il est clair que le comportement d’un train de gouttes sous un champ électrique est plus complexe que celui d’une paire. Néanmoins, le passage par les diagrammes de stabilité de paires était incontournable pour comprendre l’évolution de ces trains. Outre les cas de coalescence et de stabilité en présence de champ électrique, nous avons mis en évidence l’état de coalescence partielle². Cet état évolue différemment suivant les paires et les trains où les gouttes sont piégées.

La conclusion générale qui résume ces résultats est que le diagramme de paires de gouttes est

2. Breaking of an Emulsion under an ac Electric Field, PRL, 102-18, 2009

8.5. Résumé

quasi identique à celui de trains de gouttes. Leur différence a lieu dans le cas $\tau_{excit} < \tau_{relax}$ où la zone de "coalescence partielle et séparation" est substituée par un état de coalescence pour les trains.

Nous noterons finalement que les expériences faites sur les trains de gouttes constituent un prémices dans la compréhension de la déstabilisation d'émulsions, en 2 ou 3 dimensions, placées sous champ électrique.

Quatrième partie

Émulsions Adhésives

Cette partie est consacrée aux émulsions adhésives. Le premier chapitre aborde la stabilité de ces émulsions. Le procédé expérimental y sera d'abord décrit. Les conditions de stabilité de ces émulsions ainsi que leurs propriétés seront ensuite évoquées. Deux mécanismes de déstabilisation sont proposés pour décrire leur instabilité. Pour la stabilité, les courbes d'énergie d'adhésion sont établies. Les propriétés des membranes artificielles, formées grâce à ces émulsions adhésives, sont ensuite étudiées. La dernière partie est dédiée à la perméabilité de ces membranes. Elle sera sondée par un mécanisme osmotique dit passif puis par un mécanisme électrostatique actif.



Chapitre 9

Caractérisation des émulsions adhésives

Ce chapitre présente la méthode de formation d'émulsions inverses adhésives en microfluidique et leurs caractérisations. Le choix de ce type est intéressant car il permet de mimer les membranes biologiques, grâce à la formation d'une bicouche de phospholipides entre deux gouttes adhésives.

9.1 Méthode expérimentale

9.1.1 Conditions physicochimiques

9.1.1.1 Les différentes phases

La méthode de formation d'émulsions inverses adhésives, présentée ici, est celle décrite dans la thèse de Philippe Poulin^[81]. Des phospholipides sont utilisés pour stabiliser une émulsion d'eau dans l'éther (dit bon solvant, BS). En rajoutant progressivement de l'huile silicone, miscible à l'éther et mauvais solvant(MS) des phospholipides, les gouttes deviennent progressivement adhésives. Ses études ont permis l'établissement d'une courbe d'adhésion indiquant l'augmentation de l'énergie d'adhésion en fonction de la quantité de mauvais solvant ajoutée. En outre, il a été observé qu'au delà d'une certaine quantité de mauvais solvant, l'émulsion adhésive est instable

Chapitre 9. Caractérisation des émulsions adhésives

Phases	Densité à 24°C	Viscosité en centistokes à 24°C	Tension de surface en mN/m à 24°C
Chloroforme	1.4798	0.58	27
Silicone	0.959	50	20.7
Eau	1	1	73

Table 9.1 – Quelques propriétés physicochimiques des différentes phases, *Interchim*.

quelques soient les conditions physicochimiques.

Nous avons tenté d'adapter ces expériences en microfluidique. Il nous est apparu très vite que l'utilisation de l'éther, comme phase continue, est inappropriée pour les circuits microfluidiques en PDMS. Il s'évapore très vite à travers lui et le gonfle en conséquence^[61]. Par ailleurs, il dissout quasiment toutes les colles utilisées pour fabriquer ces circuits.

Avec toutes ces contraintes, il a fallu utiliser un bon solvant moins volatil et miscible à l'huile silicone. Nous avons opté tout naturellement pour le chloroforme qui est un très bon solvant des phospholipides. De plus, il est miscible à l'huile silicone. Les données physicochimiques utiles des différentes phases sont indiquées dans le tableau(9.1). Une image d'une paire adhésive obtenue avec cette formulation est présentée à la figure(9.1).

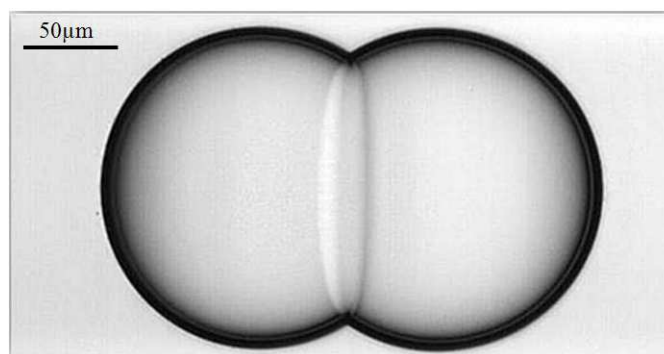


Figure 9.1 – Adhésion entre deux gouttes d'eau recouvertes de phospholipides. La phase continue est constituée de 65% de chloroforme et 35% d'huile silicone.

Généralement, l'ajout de sel dans la phase aqueuse d'une émulsion inverse entraîne une meilleure solubilisation des têtes de tensioactifs. Cela permet une meilleure stabilisation vis à vis de la coalescence car les tensioactifs sont densifiés aux interfaces^[51, 41, 81].

9.1. Méthode expérimentale

Dans le cas des émulsions adhésives, la présence de sel dans la phase aqueuse^[81] est indispensable. Expérimentalement, nous avons effectivement constaté, qu'en absence de sel, deux gouttes adhésives sont métastables et finissent par fusionner. En rajoutant 2% de $MgSO_4$ ^[80], elles sont stabilisées. En conséquence, nous formons les émulsions avec une phase aqueuse contenant cette quantité de $MgSO_4$.

9.1.1.2 Les tensioactifs

Trois types de phospholipides sont utilisés pour former différentes émulsions adhésives : le DPPC (référence 850355, Interchim), l'EggPC avec une insaturation (référence 131601, Interchim) et le $\Delta 9 - Cis$ PC (référence 850358, Interchim). Ces phospholipides ont tous 16 atomes de carbones sur chacune de leurs chaînes. Ils ne diffèrent que par leur nombre d'insaturations (nombre de doubles liaisons sur les chaînes carbonées), figure(9.2). Le DPPC est saturé tandis que le $\Delta 9 - Cis$ PC a une insaturation dans chacune de ses branches. L'EggPC en a une seule sur une chaîne carbonée.

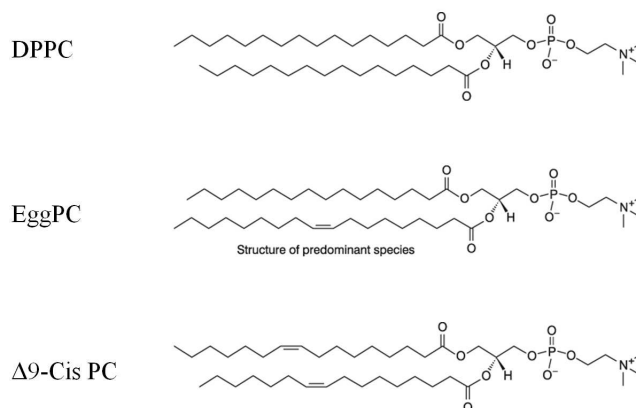


Figure 9.2 – Conformation des trois phospholipides utilisés.

9.1.2 Expérimentation

Dans les expériences de caractérisation des émulsions dans les circuits microfluidiques en PDMS, l'utilisation du chloroforme comme bon solvant est moins contraignante que l'éther. Cependant, il reste également volatil. Pour cette raison, formuler les émulsions dans des circuits

non poreux est indispensable. L'utilisation des circuits en verre est alors adéquate pour faire ces expériences de caractérisation.

9.1.2.1 Dispositif

Les gouttes sont formées par flow focusing dans des capillaires en verre^[111, 44], voir figure(9.3).

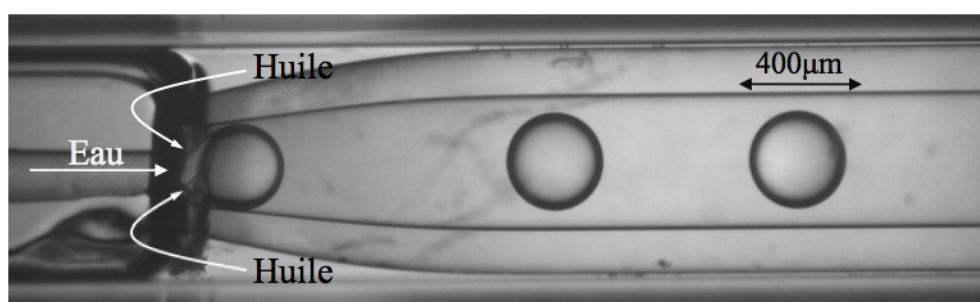


Figure 9.3 – Méthode de formation gouttes par flow focusing dans les capillaires en verre. La phase continue est le mélange BS/MS. La phase dispersée est de l'eau MilliQ contenant 2% de $MgSO_4$.

Ce dispositif permet de former des trains de gouttes d'environ $200\mu m$ de diamètre dans un canal large de $600\mu m$ sur 10 à 15cm. La mise en contact des gouttes s'effectue en provoquant des fluctuations au niveau de la taille des gouttes. Celles légèrement plus grosses rattrapent les autres. Cela est réalisé en arrêtant ponctuellement les débits imposés sur quelques secondes. Ainsi nous pouvons observer la formation de paires adhésives ou d'adhésions multiples, figure(9.4).

9.1.2.2 Mesure

Pour mesurer l'angle de contact entre les gouttes adhésives, il faut déterminer les rayons des gouttes R_1 et R_2 ainsi que la distance entre leur centre de masse, D . Pour cela, il est possible d'utiliser leur forme circulaire pour accéder à leur aire et leur centre de masse, figure(9.5).

Nous pouvons alors retrouver les différents angles :

$$\theta_i = \cos^{-1} \left(\frac{D^2 + R_i^2 - R_j^2}{2DR_i} \right) \quad \text{avec } i,j=1 \text{ ou } 2, i \neq j \quad (9.1)$$

Rappelons que

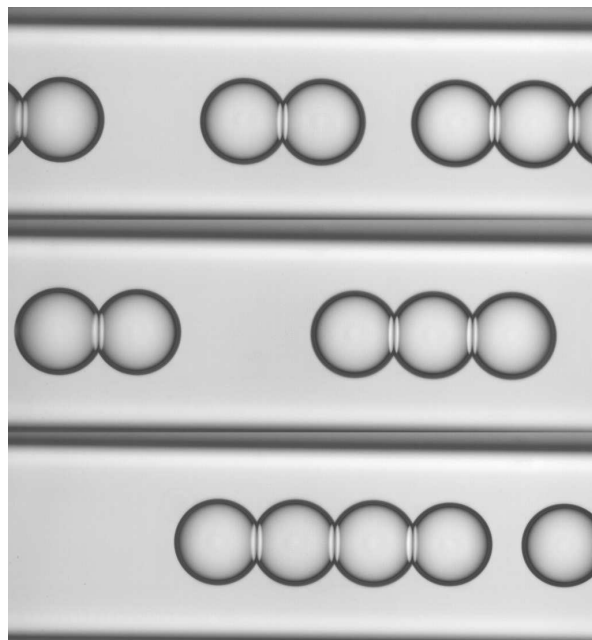


Figure 9.4 – Gouttes adhésives.

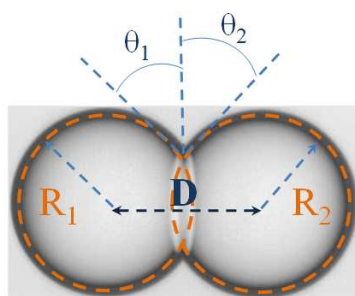


Figure 9.5 – Paramètres géométriques importants pour la caractérisation d'une émulsion adhésive.

$$\theta = \theta_1 + \theta_2 \quad \text{et} \quad r_{patch} = R_1 \sin^{-1}(\theta_1) = R_2 \sin^{-1}(\theta_2)$$

Au passage, rappelons également l'expression du volume qu'occupent les gouttes dans leur configuration adhésive (c'est le volume d'une sphère tronquée) :

$$v_i = \frac{\pi h_i^2}{3} (3R_i - h_i) \quad \text{avec} \quad (9.2)$$

$$h_i = R_i + \sqrt{R_i^2 - r_{patch}^2}$$

9.2 Stabilité des émulsions adhésives

Pour sonder la stabilité d'une émulsion adhésive, nous travaillons à température ambiante et faisons varier essentiellement les compositions en tensioactifs et en mauvais solvant. Pour le moment, seul le DPPC est utilisé comme tensioactif.

Dans le cas d'une instabilité de l'émulsion, nous proposerons deux modèles permettant de comprendre son origine. Lorsque l'émulsion sera considérée comme stable, l'évolution de son énergie d'adhésion sera présentée ainsi que son angle de contact.

9.2.1 Diagramme de stabilité

La *CMC* du DPPC dans le chloroforme^[65] est de $C_{cmc0} = 0.02mM$ (ou $1.5 \cdot 10^{-4}\%$). En absence de mauvais solvant, une émulsion inverse est métastable lorsqu'elle est formée avec cette concentration en DPPC, dans le chloroforme. De plus, elle est non adhésive.

En revanche, dès la présence de la première goutte de mauvais solvant, elle se déstabilise. Il faut alors augmenter la concentration en DPPC pour la stabiliser de nouveau et ainsi de suite. Cela prouve ainsi que la *CMC* du mélange BS/MS, C_{cmc} , est croissante avec la quantité de mauvais solvant ajoutée.

La frontière indiquant le passage de la zone d'adhésion stable à celle instable est alors obtenue pour différents couples (C_{cmc}, ϕ_{MS}) . En pratique, pour parcourir cette frontière, nous formulons une émulsion à une concentration de phospholipide fixée, supérieure à C_{cmc0} . La concentration de mauvais solvant est ensuite augmentée jusqu'à ce que l'émulsion se déstabilise.

Le diagramme de phase (C_{cmc}, ϕ_{MS}) obtenu est représenté à la figure(9.6). En dessous de la frontières, l'émulsion est instable. Les gouttes fusionnent. Au dessus, l'émulsion est stable sur la durée d'observation qui est de plusieurs minutes.

Par ailleurs, nous avons également^[81] constaté qu'une quantité trop importante de mauvais solvant ajoutée entraîne la déstabilisation directe de l'émulsion. Cette instabilité a lieu tout le

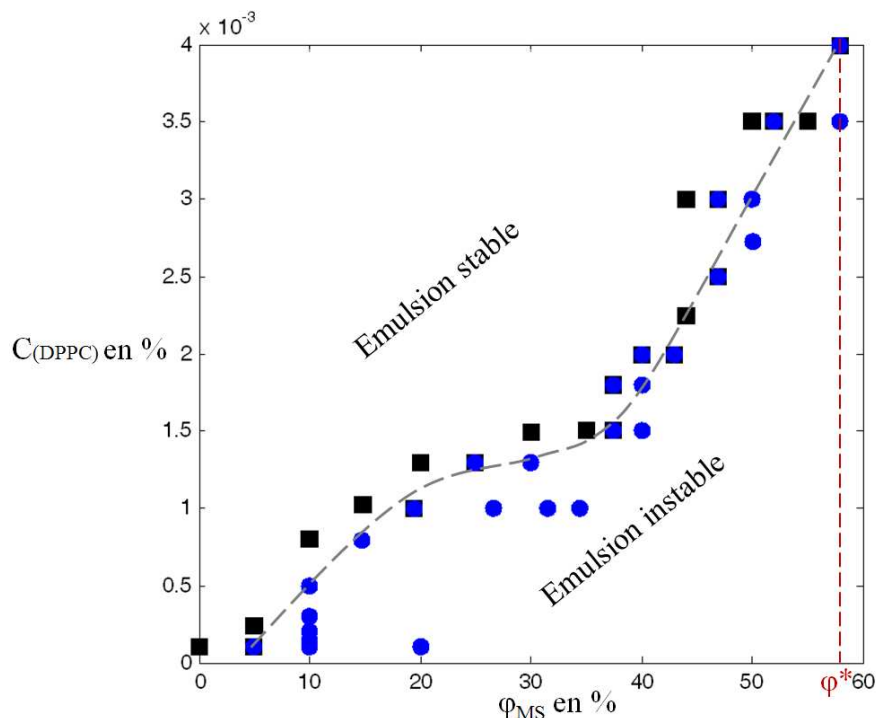


Figure 9.6 – Diagramme de stabilité d'une émulsion adhésive en fonction des concentrations de DPPC et d'huile silicone. A ϕ^* , quelque soit la concentration en phospholipides, l'émulsion est instable.

temps, peu importe la quantité de tensioactifs ajoutée. Dans le diagramme de stabilité, ce type d'instabilité apparaît au delà d'une fraction critique de mauvais solvant, ϕ^* , proche de 60%.

9.2.2 Limite de formulation à ϕ^*

Au delà de la limite $\phi^* \sim 60\%$, l'émulsion est instable et les gouttes fusionnent. Nous avons observé que cette fusion est souvent précédée d'une courte étape d'adhésion. La figure(9.7) illustre ce mécanisme. Nous proposons au chapitre 9.3.1, dans le cas d'un régime pauvre en tensioactifs, un modèle susceptible d'expliquer ce mode de déstabilisation.

Lorsque nous avons fait des expériences en épifluorescence, figure(9.8), nous avons observé la formation de précipités de phospholipides sur les gouttes de l'émulsion. La quantité de mauvais solvant est supérieure à ϕ^* , pour ces expériences. Cette visualisation en fluorescence a nécessité de mélanger 1% de NBD au DPPC. Le NBD est un phospholipide qui fluoresce entre 460nm et 534nm. *NBD :1-myristoyl-2-6-[(7-nitro-2-1,3-benzoxadiazol-4-yl)amino]hexanoyl-sn-glycero-3-*

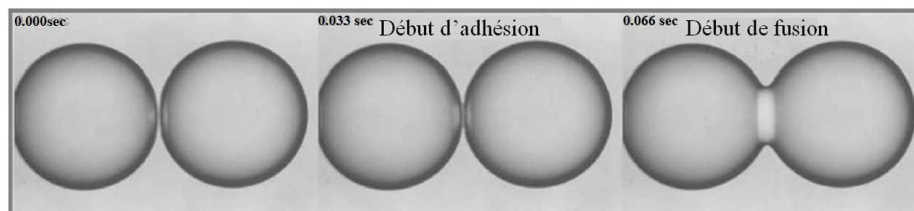


Figure 9.7 – Fusion entre deux gouttes recouvertes de DPPC. La phase continue est formée de 65% d’huile silicone. On observe un début d’adhésion puis une fusion.

phosphocholine, (810122, Avanti Polar lipids).

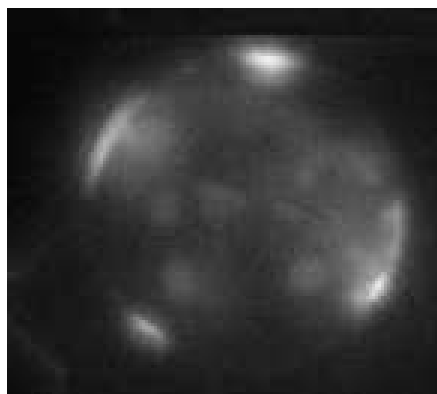


Figure 9.8 – Visualisation, en épifluorescence, de la précipitation du mélange DPPC/NBD. La concentration en mauvais solvant est de 65%.

La formation de ces précipités signifie que le tensioactif n’est pas soluble dans la phase continue. Ainsi, au delà de la concentration limite en mauvais solvant, ϕ^* , les phospholipides deviennent insolubles dans le mélange d’huiles BS/MS.

Résumé du diagramme La précipitation des phospholipides rend impossible la conception directe d’une émulsion adhésive au delà ϕ^* . Pour les émulsions adhésives formées avec une proportion de mauvais solvant inférieure à ϕ^* , il existe un régime pauvre en tensioactifs où l’émulsion adhésive est instable. Dans le régime riche en tensioactifs, elle est stable.

9.3 Régime pauvre en phospholipides : adhésion instable

Ce régime est caractérisé par une étape initiale d'adhésion des gouttes suivit de leur fusion, figure(9.9). Celle-ci a lieu au bout d'un temps très variable : elle peut être instantanée ou avoir lieu quelques secondes après l'étape d'adhésion. Nous avons également constaté que ce temps dépend de la quantité de mauvais solvant présente.

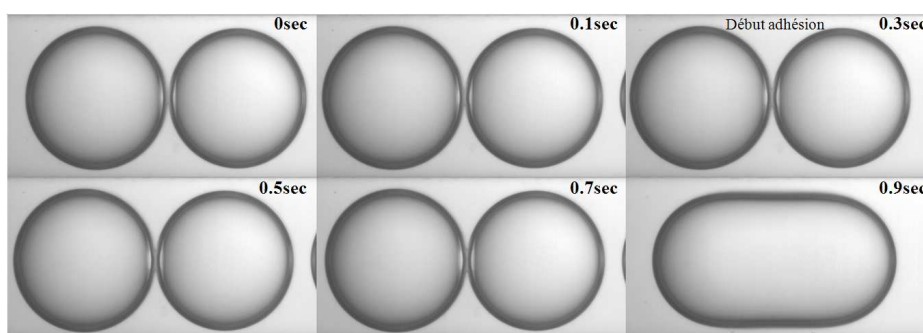


Figure 9.9 – Fusion entre deux gouttes (diamètre $400\mu m$) recouvertes de DPPC, dans une phase continue formée de 35% d'huile silicone. On a un début d'adhésion suivit d'une fusion. Le début d'adhésion est détectée par le rapprochement des centres de masse.

Nous avons alors essayé de suivre la variabilité des temps de coalescence afin de comprendre le mécanisme de déstabilisation impliqué.

Pour cela, une émulsion adhésive est formée avec $10^{-3}\%$ de DPPC. Les différentes concentrations, ϕ_{MS} , de mauvais solvant explorées se trouvent dans la zone d'instabilité. Le résultat obtenu est représenté sur le graphe de la figure(9.10).

Le graphique *b*) de la figure(9.10) montre la région de mauvais solvant où l'émulsion adhésive est instable. Elle concerne les fractions de mauvais solvant supérieures à ϕ_{cmc} . Cette composition limite, ϕ_{cmc} , est légèrement inférieure à 15% car, pour celle-ci, des événements de coalescence sont observés.

Nous pouvons voir que les temps de coalescence observés sont de plus en plus longs, et semblent être distribués, aux concentrations en mauvais solvant proches de ϕ_{cmc} . Nous proposons deux mécanismes de coalescence pouvant expliquer cette tendance.

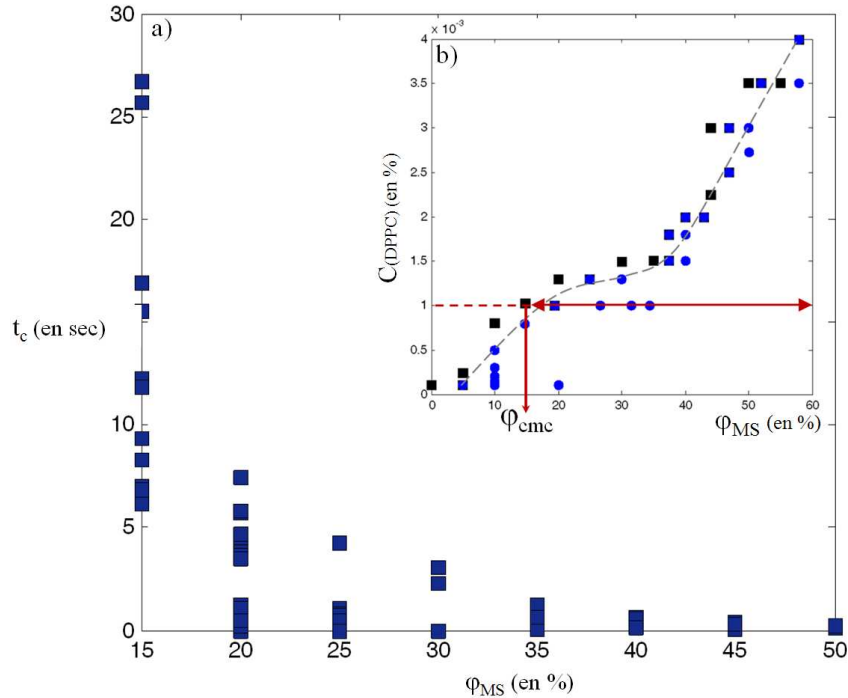


Figure 9.10 – Temps de coalescence entre gouttes adhésives de $300\mu m$ de diamètre moyen. La concentration en DPPC est de $10^{-3}\%$. Le graphique b) montre la zone balayée en concentrations de mauvais solvant, elle commence à partir $\phi_{cmc} \lesssim 15\%$. ϕ_{cmc} est indiquée par le trait vertical. C'est la composition en mauvais solvant à la frontière, pour la concentration en phospholipides utilisée.

9.3.1 Problème de transport : coalescence aux temps courts

Le mécanisme présenté ici est adapté aux concentrations en mauvais solvant très supérieures à la concentration limite de stabilité de l'émulsion, ϕ_{cmc} (cela concerne les concentrations $\phi_{MS} \lesssim 35\%$). Lorsque deux gouttes nucléent un patch, elles créent une surface entre elle. La fusion des gouttes peut avoir lieu, si cette surface n'est pas très vite recouverte de tensioactifs, au fil de sa formation. En situation de déficit de tensioactifs, la coalescence aux temps courts peut être expliquée par un temps de croissance du patch plus rapide que le temps de diffusion des tensioactifs vers lui^[13].

9.3.1.1 Temps de croissance d'un patch

Dans une phase continue saturée en tensioactifs, nous avons suivi la dynamique de mouillage entre deux gouttes. La figure(9.11) montre qu'elle est exponentielle. Le modèle de F. Wyart

9.3. Régime pauvre en phospholipides : adhésion instable

et Degennes^[13, 24] permet de paramétrer cette dynamique. En effet, il décrit une dynamique similaire qui est celle du mouillage de vésicules sur des bicouches supportées.

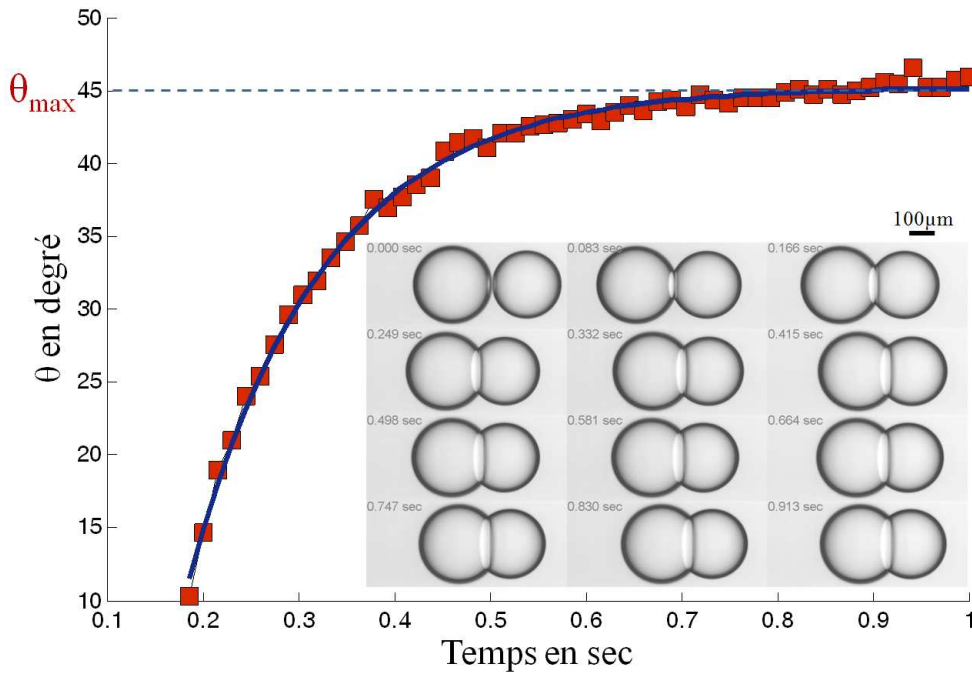


Figure 9.11 – Dynamique de formation d’une bicouche de DPPC en présence de 40% d’huile silicone. La phase continue est ici saturée en tensioactifs. Les points expérimentaux sont représentés sur la figure. La courbe théorique de l’équation(9.3) passe par eux.

En suivant ce modèle, l’angle de contact θ est décrit de la manière suivante^[21] :

$$\theta = \theta_{eq}(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (9.3)$$

Avec θ_{eq} étant l’angle de contact d’équilibre qui est l’angle final. τ , la constante de temps, est donné par^[21] :

$$\tau = \frac{3l\eta R}{\gamma_{m0}\theta_{eq}^2} \quad (9.4)$$

l est une constante égale à 10, R est le rayon moyen des gouttes, η représente la viscosité de la phase extérieure et enfin γ_{m0} est la tension de surface eau-huile en présence de tensioactifs.

Pour le calcul de la constante de temps τ , il faut connaître la viscosité η . Celle ci est obtenue

Chapitre 9. Caractérisation des émulsions adhésives

grâce à la viscosité cinématique. L'expression de la viscosité cinématique ν_{mel} d'un mélange, entre deux fluides miscibles, de viscosité cinématique ν_1 et ν_2 , est donnée^[60] par $\nu_{mel} = x\tilde{\nu}_1 + (1-x)\tilde{\nu}_2$, x étant la fraction massique du fluide 1 et $\tilde{\nu}_i = 14.534 \times \ln[\ln(\nu_i + 0.8)] + 10.975$. ν est en cSt. De plus, la densité d'un mélange de fluides miscibles est moyenne arithmétique des densités.

Ainsi, pour chaque composition de mauvais solvant, le temps expérimental de croissance d'un patch est obtenu grâce à la courbe tendance de l'équation(9.3). Le temps théorique correspondant est calculé avec l'équation(9.4). Ces deux temps sont représentés dans le graphique de la figure(9.12).

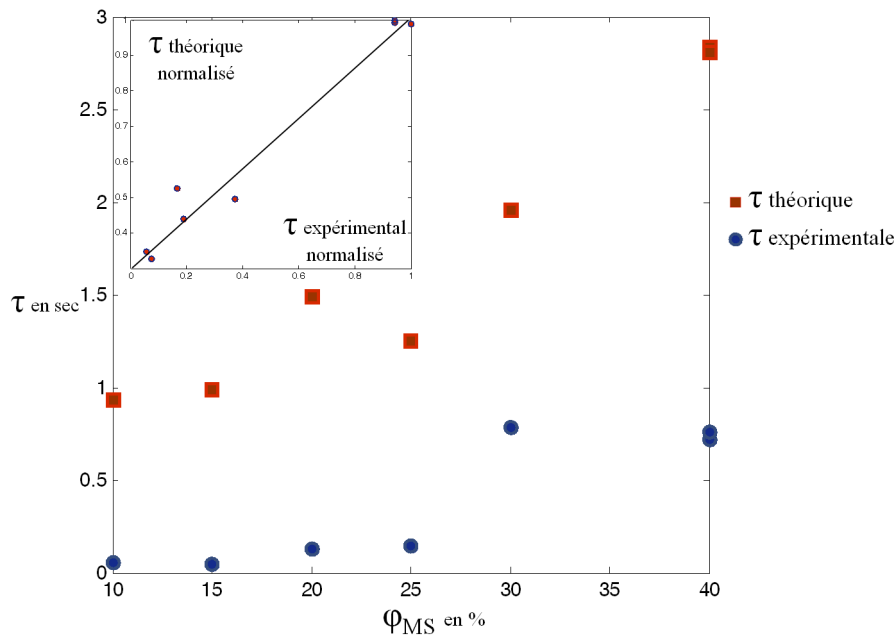


Figure 9.12 – Temps expérimentaux et théoriques en fonction de la fraction massique de mauvais solvant. Le graphe inclus montre le tracé normalisé des temps théoriques par rapport aux temps expérimentaux.

Le graphique inclus à la figure(9.12) montre que les temps théoriques et expérimentaux sont proportionnels. Cela prouve que la tension de surface est constante, équation(9.4). Dans le graphique principal, ces deux temps ne coïncident pas exactement. La tension de surface est prise égale à $1mN/m$ afin de calculer les temps théoriques. Cet écart signifierait que cette tension de surface est plus basse.

9.3. Régime pauvre en phospholipides : adhésion instable

9.3.1.2 Temps de diffusion du DPPC

Le temps de diffusion du DPPC est obtenu grâce à son coefficient de diffusion D , dans la phase continue, et son coefficient d'adsorption aux interfaces Γ^0 . Pour une concentration en phospholipides c_0 , ce temps de diffusion est donné par :

$$\tau_{diff} = \frac{1}{D} \left(\frac{\Gamma^0}{c_0} \right)^2 \quad (9.5)$$

Nous prenons le coefficient de diffusion du DPPC dans le chloroforme^[65]. Il est de l'ordre de $8.10^{-4}m^2/s$. Pour ce qui est du coefficient d'adsorption, il est de l'ordre de $2.10^{-2}mol/cm^2$ dans le chloroforme^[65].

9.3.1.3 Conclusion

Le régime pauvre en tensioactifs correspond à une concentrations en DPPC de $10^{-3}\%$ ($1.4 \cdot 10^{-5}M$) et aux concentrations en mauvais solvant de ϕ_{MS} très supérieures à ϕ_{cmc} . Pour ces concentrations, les différents temps sont estimés. Le temps de diffusion τ_{diff} est trouvé de l'ordre de $20sec$. Pour les concentrations $\phi_{MS} \lesssim 35\%$, grande devant ϕ_{cmc} , le temps caractéristique de formation du patch est pris égal à $\tau_{fp} = 1sec$, voir figure(9.12). D'ailleurs, ce temps reflète les temps de coalescence courts observés à la figure(9.10).

Dans ces conditions, nous voyons que la coalescence est bien favorisée puisque $\tau_{fp} < \tau_{diff}$.

Remarque et conclusion

Dans le régime pauvre en phospholipides, cette approche de compétition, entre le temps de croissance du patch et le temps de diffusion, peut expliquer la coalescence rapide de gouttes. Au delà de ϕ^* , il est très probable que ce mécanisme soit à l'origine de la déstabilisation de l'émulsion. En effet, la précipitation des tensioactifs fait diverger le temps de diffusion.

Par ailleurs, il est clair que les coalescences observées aux temps longs, supérieurs aux temps de formation du patch et de diffusion, restent inexpliqués par ce modèle. Ces évènements ont lieu aux concentrations de mauvais solvant proches de ϕ_{cmc} . Nous présentons un autre mécanisme permettant de comprendre ce type de déstabilisation.

9.3.2 Bicouche métastable : coalescence aux temps longs

9.3.2.1 Description

Ce régime de coalescence est observé à 15% de mauvais solvant. Deux gouttes forment un patch qui atteint sa taille d'équilibre puis elles fusionnent au bout de quelques secondes, figure(9.13). Cette fusion retardée peut être vue comme un problème d'instabilité de la bicouche formée.

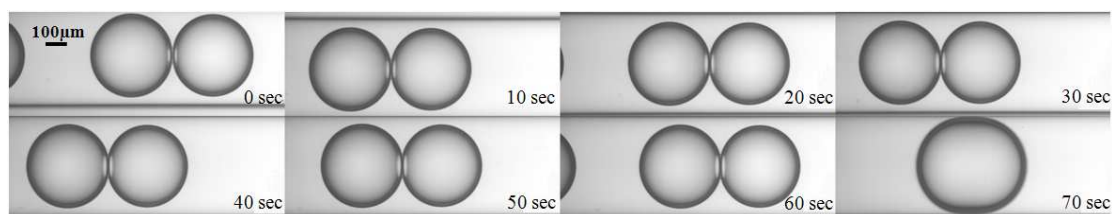


Figure 9.13 – Fusion d'une paire de gouttes adhésives au bout d'un temps de l'ordre de 70sec. La bicouche a atteint sa taille maximale à la dixième seconde.

Cette instabilité peut être identifiée à celle qui est développée sur l'instabilité des bicouches au chapitre 6.1[38, 95]. Elle porte sur la rupture de membranes formées dans une situation de déficit en tensioactifs. Pour une bicouche déjà formée, ce modèle de rupture propose l'existence d'une concentration en tensioactifs d'équilibre, C_e , en dessous de laquelle la bicouche se rompt au bout d'un certain temps.

Dans notre cas, la concentration en phospholipides est fixée. C'est alors la concentration en mauvais solvant ϕ_{cmc} qui joue le rôle de C_e . En effet, au dessus de ϕ_{cmc} , une bicouche est déstabilisée au bout de plusieurs secondes.

Remarque Ce modèle décrit la rupture de la bicouche une fois qu'elle est formée. En revanche, il ne permet pas de comprendre la façon dont elle a pu se former.

9.3.2.2 Temps de coalescence

Nous nous intéressons à la distribution des temps de coalescence observée à $\phi_{MS} = 15\%$. La concentration en DPPC est toujours fixée à $10^{-3}\%$, voir figure(9.10). A cette concentration en mauvais solvant, la mesure des temps de coalescence est plus précise car ils sont de plusieurs secondes. Par ailleurs, dans le modèle de rupture de bicouches, voir chapitre 6.1.2, l'hypothèse

9.3. Régime pauvre en phospholipides : adhésion instable

d'une concentration en tensioactifs C , proche de la concentration C_e , est faite. Dans notre cas, cela suggère de travailler à une concentration en mauvais solvant proche de ϕ_{cmc} : c'est le cas à $\phi_{MS} = 15\%$ de mauvais solvant.

En suivant toujours ce modèle, une membrane formée en déficit de tensioactifs se rompt au bout d'un temps t associé à une probabilité p donnée par [38] :

$$p = e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (9.6)$$

Le temps caractéristique τ est essentiellement fonction de la concentration en phospholipides, C , prise proche de C_e , concentration d'équilibre de la bicouche. Ici, il devrait alors être fonction de la concentration de mauvais solvant $\phi_{MS} = 15\%$, proche de ϕ_{cmc} .

9.3.2.3 Expérimentation

En pratique, nous formons des paires de gouttes adhésives aux concentrations $\phi_{MS} = 15\%$ de mauvais solvant et $C_{cmc} = 10^{-3}\%$ de DPPC. Avec cette composition de mauvais solvant, le temps caractéristique de formation des bicouches est de l'ordre de $\tau_{fp} = 0.5\text{sec}$.

Si une paire de gouttes adhésives survit au delà de ce temps de formation, nous pouvons considérer que sa déstabilisation a lieu conformément au modèle de rupture d'une bicouche. Dans le cas contraire, il est plus exact de considérer qu'elle se soit déstabilisée à cause de la formation trop rapide du patch.

En résumé :

$t_c \leq \tau_{fp}$: *Modèle de compétition entre la diffusion et la croissance*

$t_c > \tau_{fp}$: *Modèle de rupture de bicouches*

t_c est le temps de coalescence. Ainsi, nous mesurons expérimentalement les temps de coalescence en faisant un *cutoff* à τ_{fp} . Cela permet de ne considérer que les événements concernés par le modèle de rupture de bicouches. Les temps obtenus sont représentés dans l'histogramme de la figure(9.14).

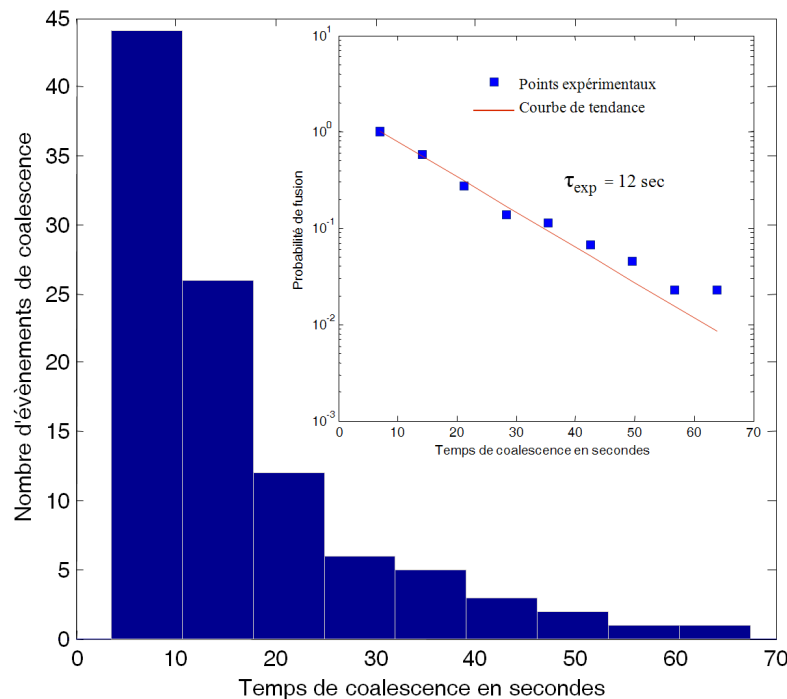


Figure 9.14 – Distribution des temps de coalescence expérimentaux à 24°C. La droite représente la courbe de tendance exponentielle de l'équation(9.6).

Le graphique principal de cette figure présente la distribution des temps de coalescence. Nous pouvons voir que la loi de probabilité exponentielle est vérifiée. En effet, elle est linéaire à l'échelle logarithmique.

Le temps caractéristique de cette loi de probabilité est de l'ordre de 12sec. Il est fixé par la concentration de travail $\phi_{MS} = 15\%$.

En faisant des expériences complémentaires, pour différentes quantités de mauvais solvant proches de la frontière de stabilité, la dépendance de ce temps en fonction de la quantité de mauvais solvant pourrait être établie.

9.4 Saturation en tensioactifs : adhésion stable

En excès de tensioactifs, la fusion est inhibée. Pour être dans des conditions statiques, nous travaillons toujours avec une concentration en excès de tensioactifs. Cette concentration, fixée,

9.4. Saturation en tensioactifs : adhésion stable

Phospholipides	DPPC	EggPC	$\Delta 9$ -Cis PC
Concentration en %	0.05	0.015	0.1

Table 9.2 – Concentrations de travail assurant la stabilité d'émulsions adhésives formées pour toutes les quantités de mauvais solvant $\phi_{MS}(\phi_{MS} < \phi^*)$.

est la même pour toutes les fractions de mauvais solvant ϕ_{MS} étudiées. Dans ces conditions, l'émulsion adhésive est stable (en dessous de ϕ^*) et sa caractérisation peut être faite par le biais de son énergie d'adhésion. Rappelons que celle-ci est donnée par la tension de surface γ_{m0} et l'angle de contact θ d'après l'équation(4.15).

$$\epsilon = 2\gamma_{m0}(1 - \cos \theta) \quad (9.7)$$

9.4.1 Énergie d'adhésion

L'évolution de énergie d'adhésion est suivie pour des émulsions formées avec les trois phospholipides présentés dans le tableau(9.1) : le DPPC, l'EggPC et le $\Delta 9$ -CisPC. Les différentes concentrations nécessaires pour les stabiliser sont indiquées dans le tableau(9.2).

Chaque type d'émulsion est conçue aux concentrations indiquées. La quantité de mauvais solvant est variée jusqu'à atteindre l'insolubilité des tensioactifs dans la phase continue. L'angle de contact entre les gouttes est mesuré pour chaque formulation. Par ailleurs, la tension de surface γ_{m0} de l'interface eau-huile, en présence de phospholipides, est de $1mN/m$. Elle est presque indépendante de la concentration de mauvais solvant. L'évolution des énergies d'adhésion est représentée à la figure(9.15).

Sur cette figure, l'évolution de l'énergie d'adhésion est représentée en fonction de la fraction massique de mauvais solvant. Les angles de contact correspondants, qui ont permis sa détermination, sont reportés à la figure(9.16).

L'allure des énergies d'adhésion n'est pas la même pour les trois phospholipides. Et pourtant, il ne diffèrent que par leur nombre d'insaturations. Dans le cas Du DPPC et de l'EggPC, on peut constater des plateaux d'énergie (ou un changement de courbure) à $\phi_{MS} = 35\%$ de mauvais solvant. Cela correspond à des angles de contact à 70° pour le DPPC et à 55° pour l'EggPC. Dans le cas du $\Delta 9 - CisPC$, il n'y en a pas ou il n'est pas marqué.

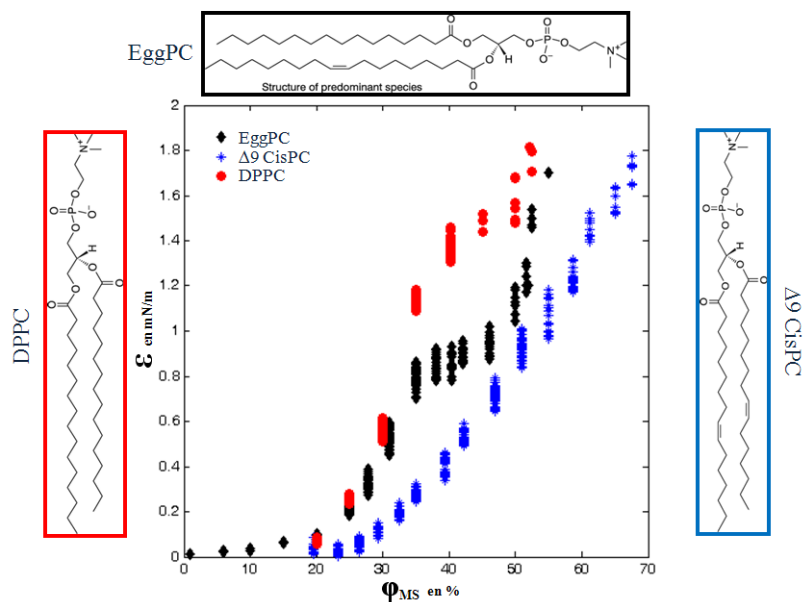


Figure 9.15 – Énergie d’adhésion ϵ en fonction de la concentration ϕ_{MS} de mauvais solvant. Trois types d’émulsions sont formées avec les trois phospholipides indiqués sur la figure.

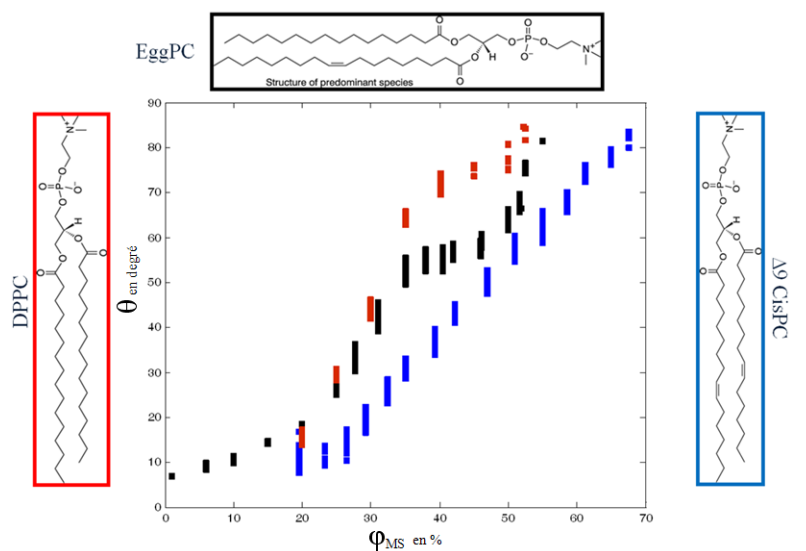


Figure 9.16 – Angles de contact d’émulsions adhésives formées avec du DPPC, de l’EggPC, et du $\Delta 9$ -CisPC.

Par ailleurs, les limites de solubilité, ϕ^* , sont différents pour les trois phospholipides. Près cette concentration, un angle de contact de 90° est presque atteint, comme le montre la figure(9.17).

9.4. Saturation en tensioactifs : adhésion stable

Cela correspond à une tension de surface de bicouche proche de zéro, $\gamma_b = 2\gamma_{m0} \cos \theta$, équation(4.14).

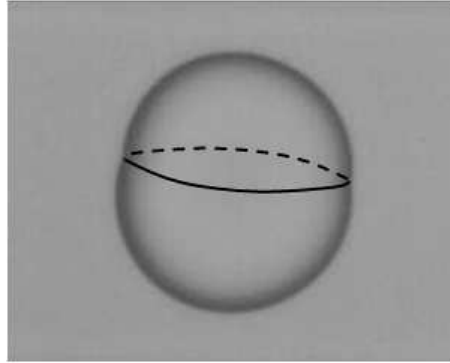


Figure 9.17 – Angle de contact, entre deux gouttes, s’approchant de 90° .

9.4.2 Transition de phase

9.4.2.1 Compression d’une monocouche

Lorsque deux gouttes deviennent très adhésives, les monocouches formant la membrane subissent une compression P_m . Cette compression est traduite par la diminution de la tension de surface de ces monocouches, γ_m , représentée sur la figure(9.18). En effet, elle s’exprime à partir de l’équilibre au bord de plateau et diminue ainsi avec l’angle de contact.

$$\gamma_m = \gamma_{m0} \cos \theta \quad (9.8)$$

En d’autres termes, plus la phase continue est riche en mauvais solvant (système de plus en plus adhésif), plus l’aire par tensioactif dans une monocouche diminue (γ_m de plus en plus petit).

La compression qui s’exerce sur ces monocouches est à l’image de la pression appliquée sur les monocouches de Langmuir. Son expression est alors donnée par [23, 15] :

$$\gamma_m = \gamma_{m0} - P_m \quad (9.9)$$

Grâce à l’équation(9.8), on peut voir qu’elle représente la moitié de l’énergie d’adhésion.

$$P_m = \gamma_{m0}(1 - \cos \theta) = \frac{\epsilon}{2} \quad (9.10)$$

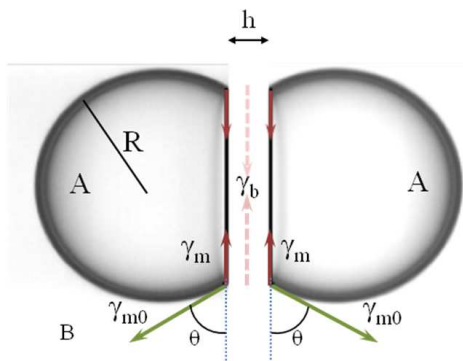


Figure 9.18 – γ_{m0} est la tension de surface à l'infini. γ_m est la tension de surface d'une interface de monocouche dans la bicouche. La tension de surface de cette dernière est γ_b .

9.4.2.2 Illustration, Analogie T et ϕ_{MS}

Pour une monocouche de Langmuir en compression, une transition de phase est marquée par l'apparition de "plateaux" de pressions [53, 84, 78, 31], figure(5.5). Ces plateaux correspondent à une variation notable de l'aire par tensioactif pour une faible compression.

Dans la section précédente, il a justement été montré que cette aire par tensioactif varie inversement par rapport à la quantité, ϕ_{MS} , de mauvais solvant ajoutée. Ainsi, les plateaux observés sur les courbes d'énergies d'adhésion, figure(9.15), correspondent à des transitions de phase dans les monocouches ou dans la bicouche.

Ce résultat est conforté par les données référées sur les températures de transitions de phase, fluide-gel, dans le cas de ces trois phospholipides. En effet, ces températures de transition valent respectivement $42^\circ C$, $23^\circ C$, $-36^\circ C$ pour le DPPC, l'EggPC et le $\Delta 9 - CisPC$ (valeurs du fournisseur *AvantiPolarLipids*). Une diminution progressive de la température provoque alors des transitions de phase dans le même ordre. Dans notre cas, le même effet est reproduit en augmentant progressivement ϕ_{MS} .

En effet, Dans les courbes d'énergie d'adhésion, les plateaux (ou les changements de courbures) apparaissent en premiers pour le DPPC et l'EggPC. En ce qui concerne le $\Delta 9 - CisPC$, sa courbe d'énergie d'adhésion n'est peut être pas assez résolue pour mettre en évidence un plateau de transition. Cet éventuel plateau ne devrait alors apparaître qu'après les deux premiers et devrait être moins prononcé.

9.4.2.3 Mélange de phospholipides

Il existe plusieurs moyens de mettre en évidence ou de modifier une transition de phase^[84, 53]. Le cholestérol par exemple est connu pour fluidifier les membranes biologiques. Sa présence dans une bicouche inhibe ou retarde le passage vers un état gel et fait "disparaître" les plateaux de transition.

Autrement, une bicouche formée par un mélange de phospholipides peut exhiber une transition de phase. Dans ce cas, sa température de transition est intermédiaire entre celles des phospholipides purs^[96]. De plus, cette température de transition est plus proche de celle du phospholipide majoritaire.

Comme expérimentalement nous n'avons pas pu observer une transition de phase avec le $\Delta 9 - CisPC$, nous l'avons mélangé respectivement avec 15%, 50% puis 85% de DPPC. Nous avons alors observé l'apparition de plateaux de transition. L'évolution des différentes énergies d'adhésion est représentée sur la figure(9.19).

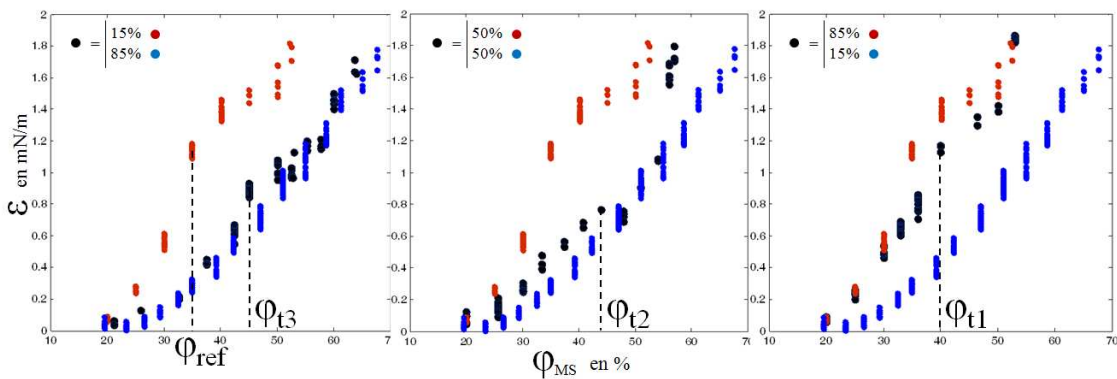


Figure 9.19 – Énergie d'adhésion obtenue avec une bicouche formée grâce à un mélange de $\Delta 9 - CisPC$ et de $DPPC$. Respectivement, de gauche à droite (85%,15%),(50%,50%),(15%,85%). $\phi_{ref} < \phi_{t1} < \phi_{t2} < \phi_{t3}$.

Considérons toujours l'analogie avec la température. Les plateaux de transition apparaissent à des concentrations en mauvais solvant, ϕ_{ti} , et sont alors dans le bon ordre. C'est à dire, plus le mélange en phospholipides est riche en DPPC, plus $\phi_{ti} \rightarrow \phi_{ref}$. ϕ_{ref} correspond à l'apparition du plateau de transition pour le DPPC pur.

9.4.3 Au-delà de ϕ^*

L'énergie d'adhésion augmente en fonction de la quantité en mauvais solvant ϕ_{MS} . Lorsque cette composition s'approche de ϕ^* , l'angle de contact tend vers 90° . La tension de surface de la bicouche est alors presque nulle, équation(4.14).

En suivant les courbes d'adhésion, l'angle d'adhésion maximum est de 90° et est atteint près de ϕ^* . Est-il possible d'aller au delà de cet angle? La seule chance, c'est de pouvoir former une émulsion adhésive avec une composition en mauvais solvant supérieure à ϕ^* . Nous avons vu qu'une formulation directe était sans issue, puisque les phospholipides précipitent au delà de ϕ^* .

L'idée pour former une émulsion très adhésive avec $\phi_{MS} > \phi^*$, c'est de former une bicouche en augmentant progressivement la composition en mauvais solvant jusqu'à ϕ^* . A partir de ce moment, les problèmes de diffusion de tensioactifs vers la bicouche sont résolus. Par la suite, on pourra continuer d'augmenter la quantité de mauvais solvant pour aller au delà de ϕ^* .

Concrètement, il s'agit de former une émulsion adhésive, avec une concentration en mauvais solvant $\phi_{MS} < \phi^* \sim 60\%$ pour le DPPC, pour ensuite évaporer le chloroforme progressivement.

9.4.3.1 Évaporation et renouvellement du bon solvant

Une émulsion adhésive est maintenant conçue dans un circuit microfluidique en PDMS. L'avantage de ce type de circuit est que chloroforme s'évapore à travers la matrice de PDMS. Par ailleurs, des pièges à gouttes sont réalisées dans ce circuit. Les écoulements de phases sont stoppés dès qu'une paire de gouttes est piégée. Sur la figure(9.20), nous montrons l'évolution de deux gouttes adhésives lors de l'évaporation du chloroforme.

Un angle de contact de 90° est atteint. C'est l'état où les deux gouttes ne sont plus distinctes. Cet angle n'évolue plus pendant tout le processus d'évaporation du chloroforme. Cela prouve ainsi, qu'au-delà de la concentration ϕ^* , l'angle de contact reste égal à 90° . Il est alors l'angle de contact limite atteint quelques soient les conditions physicochimiques.

Pour être sûr que la bicouche est restée stable durant tout ce processus, l'écoulement de la phase continue est rétabli. Ainsi, la suite de l'évaporation du chloroforme à la figure(9.20) est

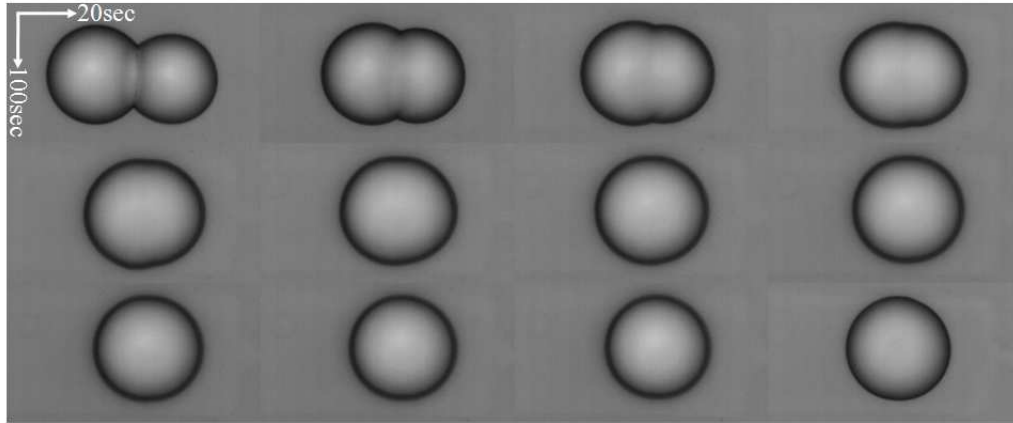


Figure 9.20 – Évolution de l'angle d'adhésion entre deux gouttes au fil de l'évaporation du chloroforme. Le pas de temps entre deux images est de 20sec.

son renouvellement qui est présenté à la figure(9.21).

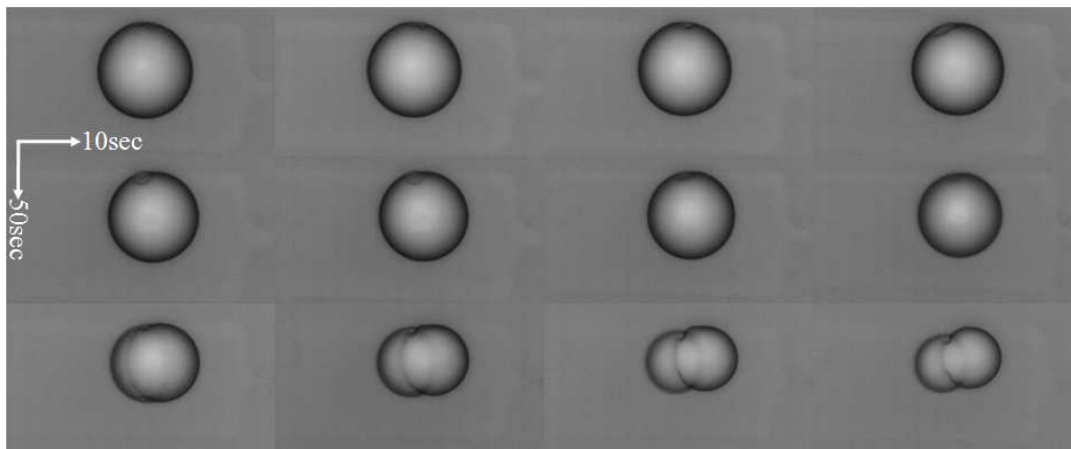


Figure 9.21 – Grâce au renouvellement du chloroforme, la séparation des mêmes gouttes de la figure(9.20) est observée. Le pas de temps entre deux images est de 10sec.

La phase continue étant riche en chloroforme, la séparation des gouttes a de nouveau lieu.

9.4.3.2 Visualisation en épifluorescence

Ce processus d'évaporation et de renouvellement du chloroforme est également visualisé en épifluorescence. Pour cela, du NBD (1%) est de nouveau mélangé au DPPC.

Pendant la phase d'évaporation, l'apparition de précipités de phospholipides peut être obser-

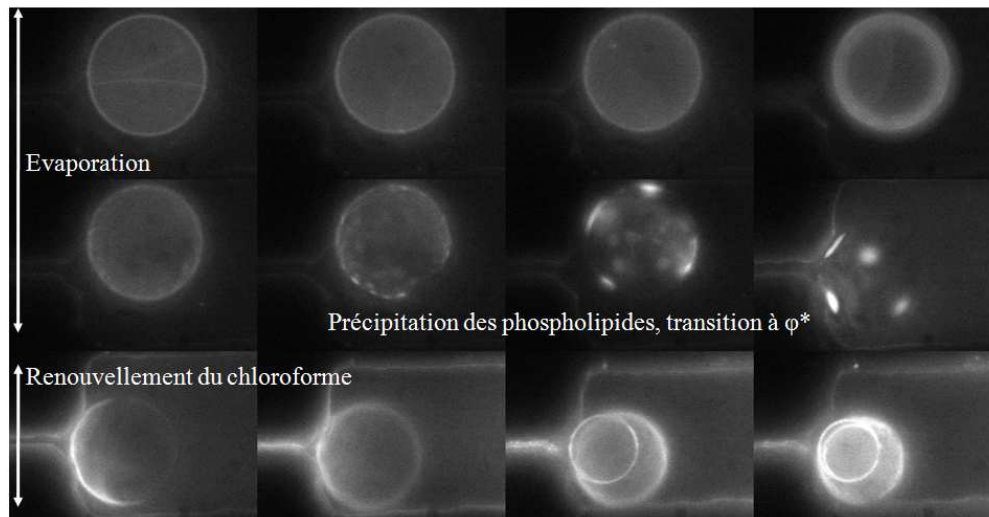


Figure 9.22 – Visualisation en épifluorescence des étapes d'évaporation et de renouvellement du chloroforme.

vée sur les gouttes, figure(9.22). A ce moment, la concentration en mauvais solvant est passée au delà de ϕ^* . A la fin, le chloroforme est renouvelé et les gouttes se séparent.

9.5 Propagation de l'adhésion

Cette section est une parenthèse de ce chapitre sur les émulsions adhésives. En effet, nous montrons un effet complètement différent de ce que nous avons étudié jusqu'à présent. Il s'agit d'une conséquence directe de la formation de bourgeons entre deux gouttes proches séparées subitement l'une de l'autre. Dans le cas d'un système adhésif, cela implique une propagation d'adhésion, figure(9.23), similaire à la propagation de coalescence présentée au chapitre 7.6.

Le mécanisme de ce cascade d'adhésion est le même que celui évoqué pour la coalescence : le rapprochement des gouttes lors de leur séparation. Effectivement, lorsque deux gouttes adhèrent, elles se rapprochent car la surface totale qu'elles occupent diminue. Ainsi, par le processus de formation de bourgeons, elles sont rapprochées de leurs voisines et l'adhésion se propagée.

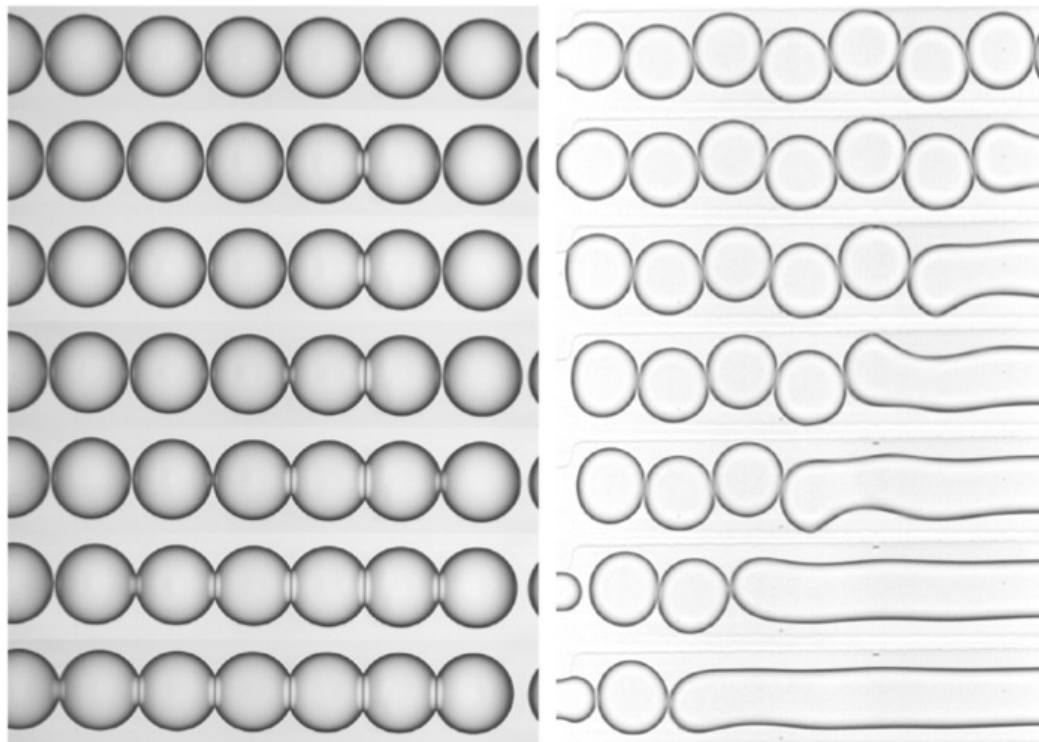


Figure 9.23 – Cascade d’adhésions, cascade de coalescences.

9.6 Conclusion

Nous avons caractérisé les membranes artificielles d’émulsions adhésives. Plusieurs résultats ont été établis lors de cette caractérisation. Tout d’abord, nous avons pu établir un diagramme de stabilité de ces émulsions. Il dépend de la concentration en tensioactifs et en mauvais solvant. Suivant l’importance de cette dernière, nous avons proposé deux mécanismes de déstabilisation possibles pour ces émulsions : un problème de dynamique de croissance du patch et de diffusion, et un problème de stabilité de bicouches comme pour les mousses. Pour ce dernier, nous avons pu vérifier expérimentalement la loi de probabilité de rupture de la bicouche. Par ailleurs, nous avons également vu que ces membranes peuvent exhiber des transitions de phases comme pour les vésicules ou les liposomes... Ce qui est, de plus, intéressant c’est que ces transitions de phases peuvent être modulées en jouant sur le mélange de phospholipides. Enfin, un point important également, est la possibilité de former des bicouches de tension nulle. Ces bicouches ne peuvent

Chapitre 9. Caractérisation des émulsions adhésives

pas être former directement. Pour les former, il a fallu les fabriquer avec des angles de contact très faibles avant d'évaporer progressivement le bon solvant.

Tous ces résultats établis sont intéressants et valident une façon nouvelle de s'intéresser aux membranes biologiques. En effet, maintenant que toutes ces propriétés sont mises en évidence, nous pouvons nous intéresser aux propriétés de transport à travers ces membranes.

Cinquième partie

Perméabilité et électroporation des membranes artificielles

Lorsque deux compartiments, séparés par une membrane perméable, sont à des potentiels chimiques différents, ils sont en déséquilibre osmotique^[54]. L'équilibre aura lieu lorsqu'ils auront des concentrations en solutés équivalentes. Ici, il se fait par l'apparition d'un flux de solution ou d'espèces à travers la membrane. La nature des espèces qui peuvent la traverser dépend de sa sélectivité vis à vis d'elles.

Par exemple, il est montré à plusieurs reprises^[40, 29] que les grosses molécules polaires et les sels sont très faiblement perméables aux membranes phospholipidiques. En effet, leur passage dans la zone hydrophobe n'est pas énergiquement favorable. D'ailleurs, dans les membranes biologiques, c'est pour cette raison que le passage des ions nécessite un apport énergétique grâce à l'intervention de protéines. Ce passage à travers la membrane nécessite la formation de canaux. Pour ces raisons entre autres, beaucoup de moyens technologiques, comme l'électroporation, sont utilisés pour faire passer de grosses molécules à travers les membranes de vésicules.

Dans ce chapitre, nous allons sonder une propriété générale des membranes : leur perméabilité. Avec l'aide de bicouches obtenues avec les émulsions adhésives, nous allons mettre en évidence puis étudier cette propriété. Pour cela, nous étudierons un mode de perméabilité dit passif, observé à l'aide d'un déséquilibre osmotique. Ensuite, nous présenterons un mode de perméabilité, dit actif, nécessitant l'application d'un champ électrique : c'est l'électroporation.



Chapitre 10

Le gradient osmotique

10.1 Principe expérimental

En microfluidique, lorsqu'on veut suivre des dynamiques d'échanges entre gouttes, il est judicieux de les arrêter. Beaucoup de circuits microfluidiques ont été réalisés^[100, 7] pour ces circonstances. Leur design permet de piéger les gouttes. Pour réaliser cela, l'idée est de les diriger vers des chambres dont la taille dépend du nombre de gouttes à piéger. Un système d'écoulements en parallèle (by-pass) est réalisé autour ces pièges. Il facilite le piégeage d'une goutte supplémentaire une fois que le piège est déjà occupé.

En utilisant ce principe, nous avons fabriqué des circuits microfluidiques adaptés où plusieurs paires de gouttes peuvent être stockées dans différentes chambres.

Des gouttes différentes sont fabriquées en parallèle et dirigées vers ces pièges. La figure(10.1) montre la formation de cette émulsion binaire qui est ensuite dirigée vers un réseau de pièges (5mm sur 10mm). L'exemple de deux gouttes piégées est également représenté sur cette figure.

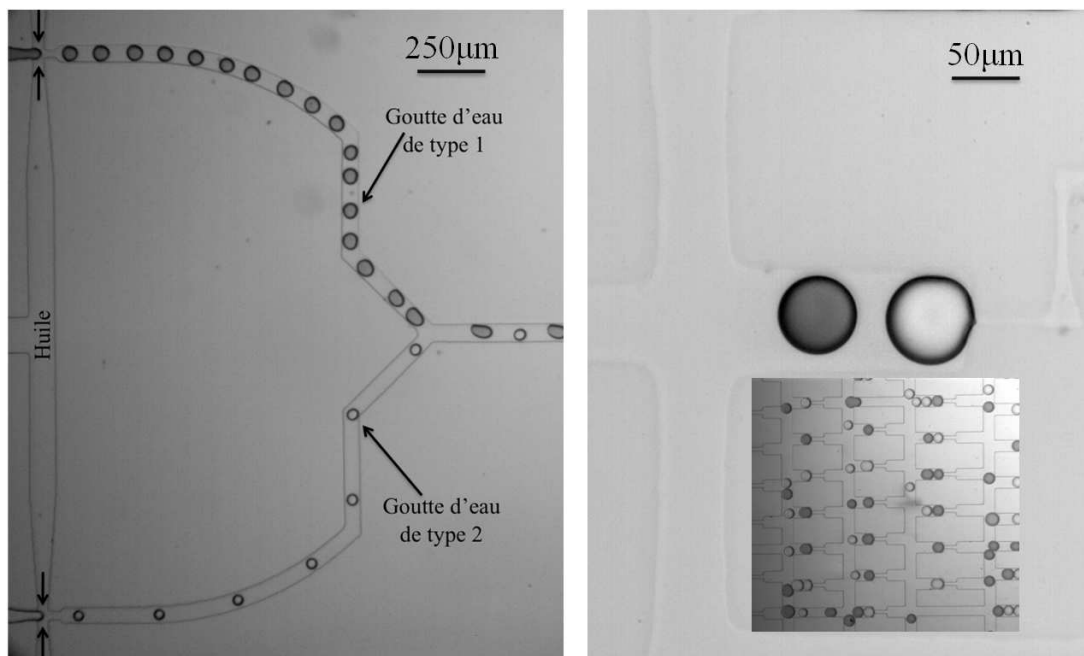


Figure 10.1 – Formation d'une émulsion binaire par deux flow focusing en parallèles. A droite, deux gouttes différentes sont piégées dans une chambre. Une partie du réseau est également présenté par dessus.

10.2 Perméabilité à l'eau

10.2.1 Mise en évidence

Une émulsion inverse adhésive est formée avec deux phases aqueuses différentes. L'une est formée avec de l'eau MilliQ pure. L'autre contient 2% de $MgSO_4$. Par ailleurs, le DPPC est utilisé comme phospholipide.

Lorsque deux gouttes de composition différente adhèrent, nous avons observé un gonflement de la goutte concentrée en ions au détriment de l'autre. Ce procédé prend près d'une minute et mène à la disparition quasi complète de la goutte d'eau MilliQ. La figure(10.2) montre ce transfert de phase.

Sur plus d'une minute, un flux osmotique d'eau s'est établi, a priori, dans un seul sens. Il tend à équilibrer la concentration en ions des deux compartiments. A la dernière image, la goutte ne contenant pas de sel s'est effectivement vidée quasi totalement dans l'autre. Cela veut dire que

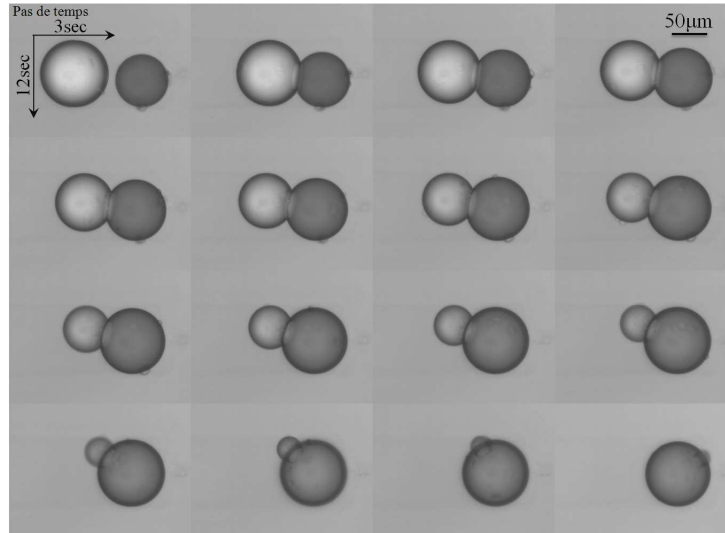


Figure 10.2 – Transfert d'eau entre deux gouttes ayant des compositions en ions différentes. La goutte, colorée avec du bleu de méthylène, contient 2% de $MgSO_4$. L'autre goutte est de l'eau MilliQ.

le $MgSO_4$ n'est pas passé pas à travers la membrane pendant ce temps. En effet, si cela était le cas, la goutte d'eau MilliQ s'en serait enrichie. Dans ce cas, l'équilibre des concentrations ne nécessiterait pas sa disparition quasi complète.

En résumé, ces membranes artificielles de DPPC sont très perméables à l'eau. En revanche, comme dans le cas des membranes biologiques, elles semblent ne pas être perméables, ou très peu, au $MgSO_4$ et peut être plus généralement aux ions.

10.2.2 Transition de phase dans la monocouche

Dans les conditions physicochimiques précédentes, nous avons vu que la goutte pauvre en ions se vide quasi totalement dans l'autre. Nous observons en réalité qu'elle forme toujours, à la fin du processus d'échange, des structures plissées comme le montre la figure(10.3).

Cette forme plissée peut se comprendre comme une transition de phase de la monocouche de DPPC autour de la goutte. En effet, cette monocouche est en compression permanente pendant tout le processus de dégonflement. Il arrive un moment où les tensioactifs n'ont plus de place et une création de surface s'impose. Cela a probablement entraîné ce flambage ou "buckling"[102].

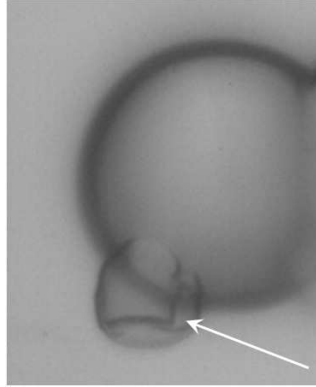


Figure 10.3 – La goutte forme des structures plissées vers la fin de son aspiration.

10.3 Dépendance avec l'angle de contact

10.3.1 Résultats expérimentaux

Toujours dans le cas du DPPC, nous utilisons la même formulation d'émulsions adhésives décrite au chapitre 9.1. En variant la quantité de mauvais solvant, les mêmes expériences précédentes de perméabilité sont réalisées. Dans ces conditions physicochimiques de choc osmotique, l'évolution théorique du volume V de la goutte qui gonfle est donnée par l'équation(6.10).

$$\frac{V^2}{V_0^2} = \left(1 + 2 \frac{\mathbf{P} S v_m C_0 t}{V_0}\right) \quad (10.1)$$

Dans cette expression, \mathbf{P} désigne la perméabilité de la bicouche en ($\mu\text{m}/\text{sec}$) et S désigne la surface d'échange qui est la surface du patch. v_m est le volume molaire de l'eau ($18\text{mL}/\text{mol}$) et C_0 est la concentration molaire initiale en MgSO_4 . V_0 représente le volume initial de la goutte.

Pour chaque expérience de perméation, la perméabilité est obtenue en mesurant le volume de la goutte qui gonfle (ou de celle qui dégonfle) au fil du temps. Au passage, lorsque deux gouttes forment un patch de rayon r_{patch} , le volume V_i qu'elles occupent est donné par :

$$V_i = \frac{\pi h_i^2}{3} (3R_i - h_i) \quad \text{avec} \quad h_i = R_i \left(1 + \sqrt{R_i^2 - r_{patch}^2}\right)$$

En suivant l'équation(10.1), la variation du rapport $(V/V_0)^2$ est mesurée expérimentalement

au fil du temps. A la figure(10.4), nous montrons un exemple de l'évolution de ce rapport.

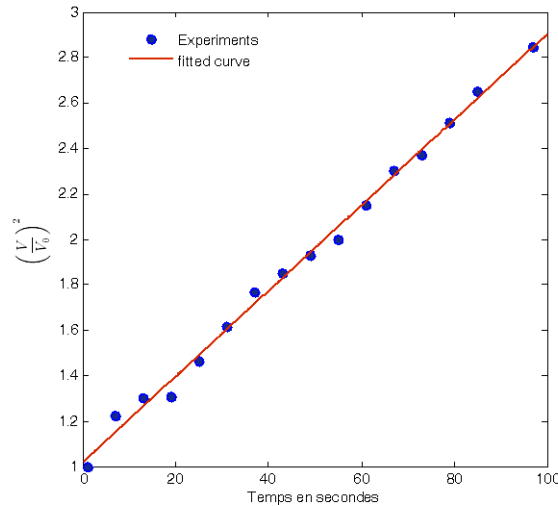


Figure 10.4 – Évolution du rapport $(V/V_0)^2$ au fil du temps. La droite est la courbe de tendance décrite par l'équation(10.1).

Sur cette figure, les points expérimentaux suivent bien la courbe de tendance de l'équation(10.1). La pente \mathbf{k} de cette courbe permet de déterminer la valeur de la perméabilité correspondante.

$$\mathbf{P} = \frac{\mathbf{k}V_0}{2Sv_m C_0} \quad (10.2)$$

Ainsi, la variation de volume est mesurée à différentes concentrations de mauvais solvant (soit en fonction de l'angle de contact). Grâce à la pente de chaque courbe de tendance, les valeurs de perméabilités sont déterminées. Son évolution en fonction de l'angle de contact est présentée à la figure(10.5).

10.3.2 Influence de l'état de la bicouche

L'évolution de la perméabilité en fonction de l'angle de contact semble avoir deux particularités. Elle chute de façon brutale jusqu'à 30° puis reste pratiquement constante. A 70° , elle semble également décroître. Au delà de cet angle, les expériences sont difficiles à réaliser car les gouttes adhèrent sur les parois également.

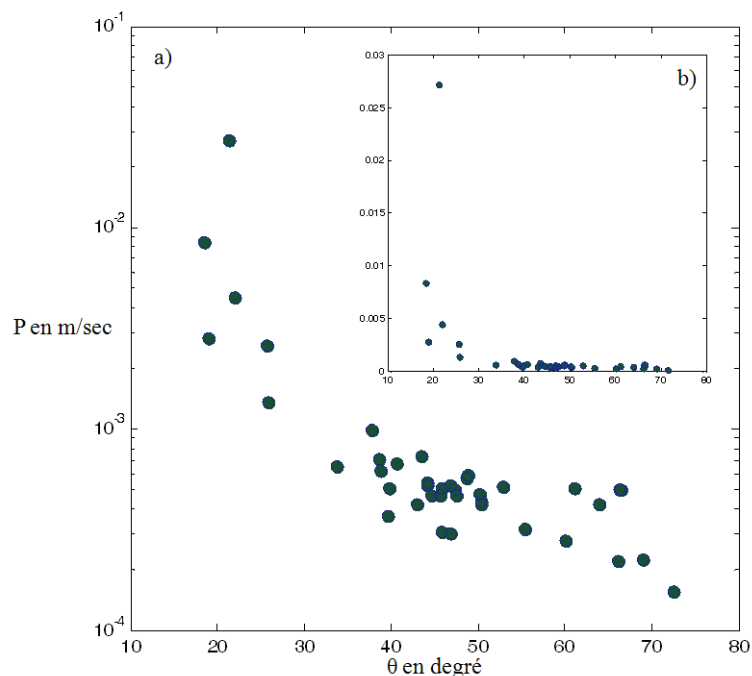


Figure 10.5 – Perméabilité à l’eau d’une bicouche artificielle de DPPC en fonction de l’angle de contact. Elle est représentée à l’échelle normale au niveau de la figure incluse.

Pour expliquer ces comportements, il faut considérer de nouveau la courbe d’adhésion du DPPC. Sur la figure(10.6), nous l’avons rappelé ainsi que celle de l’angle de contact en fonction de la quantité de mauvais solvant.

L’énergie d’adhésion commence réellement à croître autour de 20° d’angle de contact. En dessous de cet angle, elle est pratiquement constante. Cela peut se voir comme un plateau. Au chapitre 9.4.2, nous avons montré que les plateaux d’énergie d’adhésion correspondent à des transitions de phase. En dessous de 20°, ce plateau marque probablement le passage d’un état très fluide de la bicouche, ou gazeux^[23], à un état de fluidité normale.

Lors d’une transition de phase, se produisant dans cet ordre, la densité de phospholipides dans la bicouche croît énormément et sa perméabilité est diminuée^[76, 120]. En outre, près de 70° d’angle de contact, les seuls points expérimentaux obtenus semblent indiquer une seconde décroissance de la perméabilité. Cela pourrait se justifier car cet angle correspond également à

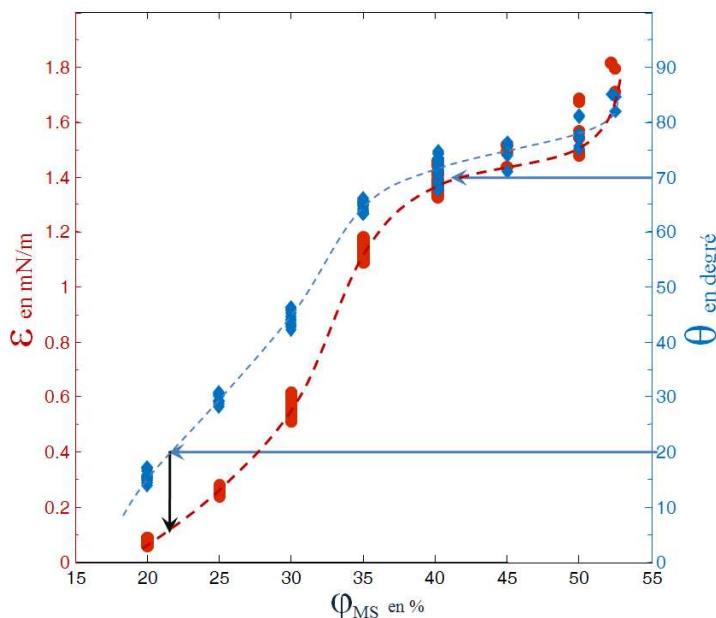


Figure 10.6 – Énergie d'adhésion et angle de contact du DPPC en fonction de la fraction massique d'huile silicone.

une transition de phase, figure(10.6).

Beaucoup de résultats expérimentaux et de simulations^[76, 89, 120, 73] corroborent ces observations. Unaniment, il prédisent une chute importante de la perméabilité d'une bicouche lors d'une transition de phase d'un état fluide à un état gel.

Par ailleurs, les valeurs expérimentales de perméabilité d'un liposome de DPPC sont de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm/sec}$ ^[45]. Elles sont confortées par des simulations numériques^[72, 120] qui trouvent une valeur de $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm/sec}$.

Dans notre cas, la configuration d'un liposome correspond à la situation où deux gouttes sont adhésives à 90° d'angle de contact. Nous n'avons pas atteint cet angle dans les expériences présentées ici.

En revanche, la valeur minimale de perméabilité que nous avons obtenue, à 72° d'angle de contact, est de l'ordre de $1.5 / 10^{-2} \text{ cm sec}$. Cette valeur de perméabilité est 10 fois plus grande que celle de ces liposomes. Nous l'avons extrapolé linéairement jusqu'à 90° d'angle de contact (voir figure(10.5)). Nous avons alors trouvé une valeur de perméabilité de $3.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm/sec}$ qui

s'approche de celle des liposomes.

En résumé, la perméabilité à l'eau d'une bicouche artificielle peut être modulée en fonction de l'angle de contact. Cette perméabilité varie énormément lorsqu'une transition de phase se produit. Par ailleurs, les valeurs de perméabilité trouvées, dans le cas du DPPC, semblent s'approcher de celles des liposomes correspondants. Enfin, ces bicouches artificielles semblent être très faiblement perméables aux sels.

10.3.3 Remarque : transition du moteur de perméation

L'épaisseur d'une membrane phospholipidique varie peu suivant son état de fluidité^[31]. Nous supposons que c'est également le cas pour les bicouches d'émulsions adhésives. Ainsi, les expériences de perméabilité présentées ici montrent que la perméabilité de ces bicouches artificielles dépend essentiellement de l'angle de contact (soit de l'aire par tensioactif, chapitre 9.4.2). Des résultats similaires montrent globalement que la perméabilité à l'eau d'une bicouche est corrélée à l'aire par tensioactif^[76, 79] et non à la distance entre monocouches.

Au final, pour une émulsion non adhésive où $\theta = 0$, la perméabilité P ($P \sim 1/d$, équation(6.7)) diminue avec la distance de séparation d entre les gouttes. Pour une émulsion adhésive, $d \sim 0$, elle diminue avec l'angle de contact θ . Cela veut dire que, le moteur de la perméabilité est différent suivant le type d'émulsion, figure(10.7).

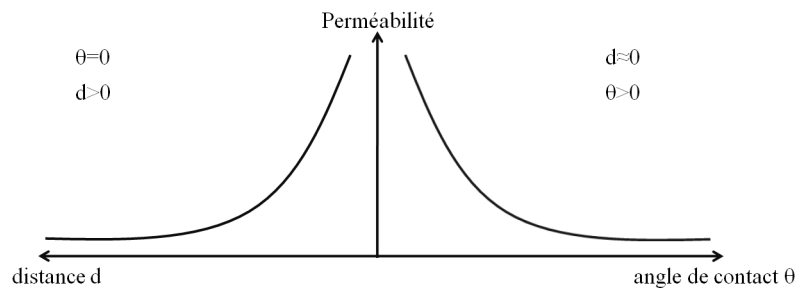


Figure 10.7 – Évolution de la perméabilité en fonction du type d'émulsion.

10.4 Résumé

Les bicouches phospholipidiques artificielles, formées avec les émulsions adhésives, sont très perméables à l'eau. Elles sont, en revanche, faiblement perméables au $MgSO_4$ et peut être aux ions plus généralement. Cette propriété particulière est également retrouvées au niveau des membranes biologiques. D'ailleurs, comme pour ces dernières, il a été également montré que ces bicouches devenaient moins perméables à l'eau lorsqu'elles passent d'un état gazeux vers un état fluide ; ou d'un état fluide vers un état gel. En outre, les valeurs de perméabilité trouvées semblent être conformes à celles de la littérature.

Ainsi, dans la continuité de ce chapitre, nous pouvons essayer de comprendre si l'électroporation, qui est effectuée sur des vésicules, sur des liposomes ou sur des membranes biologiques de façon générale, peut également être réalisée sur ces membranes artificielles.

Chapitre 10. Le gradient osmotique

Chapitre 11

Électroperméation

Il est connu depuis longtemps que l'application d'un champ électrique sur une membrane phospholipidique augmente sa perméabilité^[29, 117]. Cela justifie le terme d'électroperméation qui est parfois dit électroporation. En effet, comme nous l'avons montré au chapitre 6.3.3, l'application d'un champ électrique, perpendiculairement à une membrane lipidique, favorise la formation de pores. Dans cette partie, nous sondons l'effet qu'il a sur les membranes artificielles formées avec les émulsions adhésives.

11.1 Dispositif expérimental

Comme au chapitre précédent, les gouttes sont formées puis stockées dans des chambres afin d'être manipulées sans contraintes d'écoulement ou de visualisation. L'application du champ électrique se fait grâce aux électrodes placées perpendiculairement aux pièges. La fabrication de ces électrodes est faite suivant le même procédé^[61] que celui présenté au chapitre sur l'électrocoalescence. Sur la figure(11.1), nous présentons un réseau typique de pièges qui est utilisé.

La nécessité de placer les électrodes perpendiculairement aux chambres nous a contraint à fabriquer ce réseau de pièges en forme de serpent. Les pièges sont alors perpendiculaires à l'écoulement. Pour cette raison, les gouttes d'eau sont formées de façon très dense, afin qu'elles les remplissent facilement.

Pour des raisons de stabilité de l'émulsion adhésive, la phase aqueuse contient 2% de $MgSO_4$.

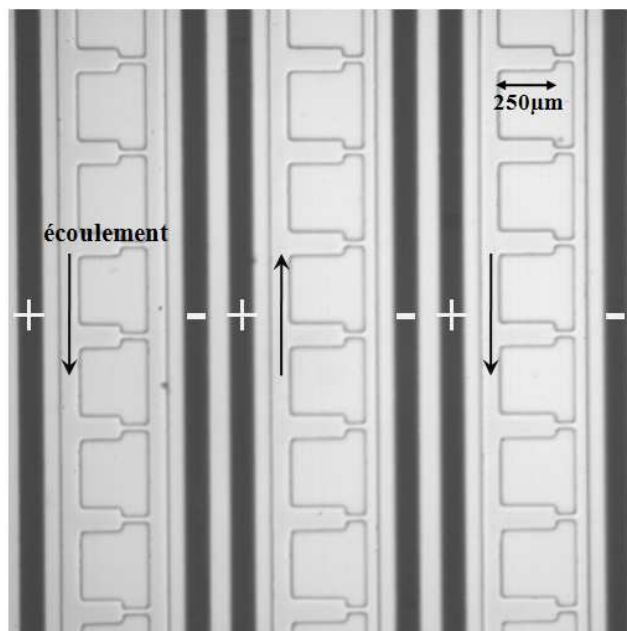


Figure 11.1 – Réseau de pièges à gouttes. Les électrodes sont opposées de part et d'autre des pièges. L'écoulement est perpendiculaire aux pièges.

En ce qui concerne la phase continue, elle est toujours formée par le mélange de bon solvant, le chloroforme, et le mauvais solvant, l'huile silicone. En outre, elle contient suffisamment de DPPC(0.05%) pour qu'une paire adhésive demeure stable.

Par ailleurs, pour explorer les grands angles de contact, il est plus facile former l'émulsion adhésive avec une faible quantité de mauvais solvant puis d'évaporer le chloroforme (chapitre 9.4.3.1). Ce procédé ne pouvait pas être utilisé pour sonder la perméation par choc osmotique aux grands angles de contact. En effet, le processus d'échange aurait eu lieu en même temps que l'évaporation du chloroforme.

En ce qui concerne les conditions électrostatiques, nous étudions l'effet d'un champ électrique en excitation AC. De plus, en raison de la superposition de milieux diélectriques différents, le modèle électrique développé au chapitre 8.1.2.1 est utilisé pour calculer le champ électrique effectif dans les pièges. Il est de l'ordre de 90% du champ électrique pris directement entre les électrodes.

11.2 Paires adhésives sous champ électrique

11.2.1 Diagramme de phase

Nous avons appliqué un champ électrique, en mode AC à $10kHz$, sur plusieurs gouttes adhésives piégées. Le comportement des gouttes est regardés sur une dizaine de secondes. Pour chaque composition en mauvais solvant, l'expérience est répétée plusieurs fois avec différentes amplitudes de champ électrique.

Trois comportements ont été décelés :

- Un état d'adhésion stable où les gouttes se déforment uniquement et restent adhésives pendant tout le temps d'observation.
- Un état instable menant à la coalescence des deux gouttes. Cette coalescence a lieu très rapidement, en quelques *ms*, et se fait pendant une phase de détachement des gouttes.
- Enfin, un état où les gouttes se détachent complètement avant de s'éloigner l'une de l'autre très rapidement. Ce processus se déroule également en quelques *ms*.

Nous avons alors tracé l'évolution de E^2 , qui reflète l'énergie électrique fournie au système, en fonction de l'angle de contact θ entre les gouttes. L'allure du diagramme obtenu est représentée à la figure(11.2).

La zone de stabilité correspond à la région inférieure, comme indiqué sur la figure. La zone de détachement est la région intermédiaire. La région de coalescence est la zone supérieure.

Par ailleurs, nous avons répétée l'expérience avec un champ électrique en mode AC à $1kHz$. Ce diagramme de phase est resté inchangé. Comme dans le cas de l'électrocoalescence, chapitre 8.3.1, cela tend à dire que les fréquences d'excitation en AC, très inférieures à $1/\tau_{relax} = 100MHz$, ne modifient pas le diagramme de phase. Rappelons que τ_{relax} est le temps de relaxation des ions(2% de $MgSO_4$) dans l'eau.

Ce diagramme révèle plusieurs points. Il exhibe différentes frontières entre les états qui sont linéaires. La frontière de détachement est plus basse que celle de coalescence et elles se rencontrent à $\theta = 30^\circ$. En dessous de cet angle, les gouttes fusionnent directement.

La compréhension de l'allure de ce diagramme nécessite de déceler le mécanisme menant

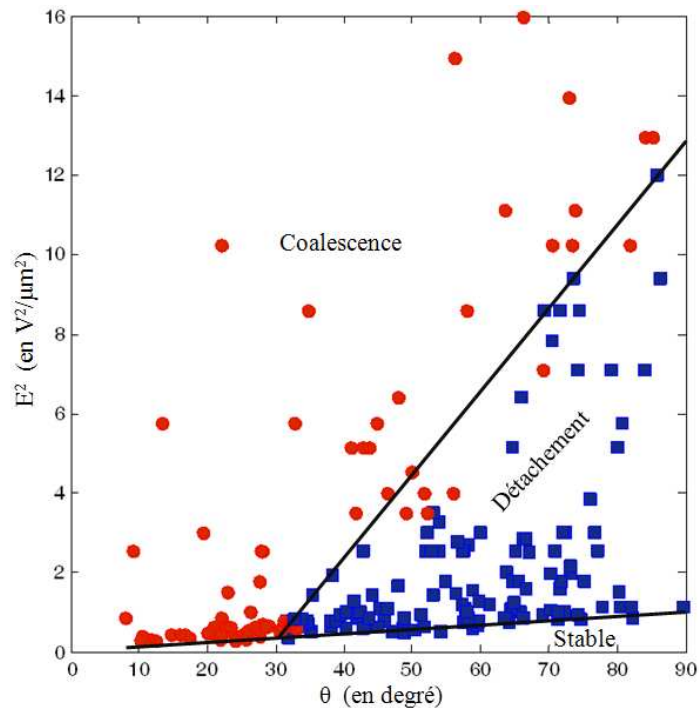


Figure 11.2 – Diagramme de phase de paires adhésives sous champ électrique. Le détachement des gouttes est représenté en □. Leur fusion est représentée en ○. La zone stable est la région inférieure.

à ces différents états. Nous commençons par expliquer celui du détachement car il permet de déterminer les paramètres du problème.

11.2.2 Détachement des gouttes

11.2.2.1 Illustration

Cet état est observé pour des angles de contact supérieurs à 30°. Comme l'illustre la figure(11.3), les gouttes se décrochent progressivement avant de se séparer complètement.

Au chapitre 8.2.3 sur l'électrocoalescence, ce mécanisme rappelle étrangement celui de la séparation de gouttes suite à leur "coalescence partielle". De fait, c'est le même mécanisme qui a lieu ici. Nous avons montré dans ce chapitre que les gouttes portent nécessairement des charges opposées pour pouvoir se séparer sous l'effet du champ électrique.

Si cela n'était pas le cas, elles se comporteraient comme deux dipôles. Sous l'effet du champ

11.2. Paires adhésives sous champ électrique

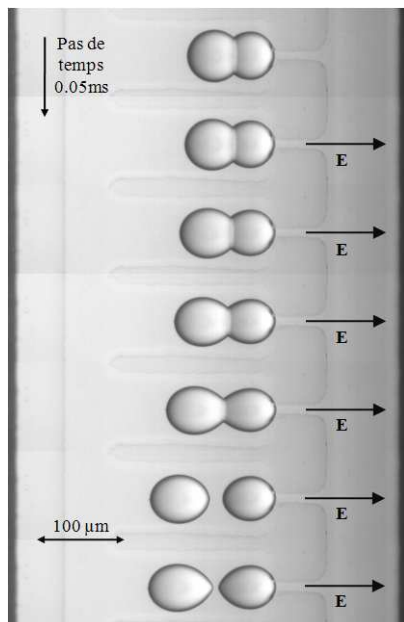


Figure 11.3 – Séparation de deux gouttes adhésives suite à l'application du champ électrique. Le pas de temps entre les images est de l'ordre de 0.05ms .

électrique elles s'attireraient alors, ce qui n'est pas le cas. Au contraire, ici, une fois qu'elles se séparent, elles restent écartées l'une de l'autre et ne s'attirent guère. D'ailleurs, elles s'éloignent légèrement sur un temps d'observation de quelques secondes.

Comment se sont-elles alors chargées sous l'effet du champ électrique ? La réponse la plus probable est que les charges se soient échangées à travers la membrane. Ces charges en l'occurrence sont le Mg^{2+} et le SO_4^{2-} . Nous avons justement montré au chapitre 10.2.1, sur la perméabilité passive par choc osmotique, que ces charges sont très faiblement perméables aux membranes artificielles étudiées ici. En conséquence, cela suggère que des trous suffisamment grands se soient formés, sous l'effet du champ, permettant ainsi leur passage : cela justifie notre appellation d'électroporation. Cette hypothèse d'électroporation est appuyée par d'autres observations que nous présentons dans les sections suivantes.

11.2.2.2 Estimation du potentiel transmembranaire

L'application du champ électrique entraîne la migration des charges vers les interfaces, notamment autour de la membrane, figure(11.4). De part et d'autre de celle-ci, vont s'accumuler des charges opposées qui génèrent ainsi un potentiel transmembranaire. Lorsque cette différence de potentiel est suffisamment grande^[18], la membrane forme des pores comme cela est expliqué au chapitre 6.3.3.

Prenons l'exemple d'un patch de DPPC formée entre deux gouttes adhésives placées sous un champ électrique. Prenons le de rayon $r_{patch} = 20\mu m$ et d'épaisseur de $h = 5nm$, comme pour les vésicules de DPPC en phase fluide^[38]. Sachant que la constante diélectrique du patch, qui contient un peu d'huile chloroforme, est de l'ordre de $\epsilon = 2 \cdot 10^{-11} Fm^{-1}$, sa capacité surfacique est de l'ordre de $\epsilon/h = 10mF m^{-2}$. Cela donne au final une capacité réelle de $C = \epsilon\pi r_{patch}^2/h = 10^{-11} F$.

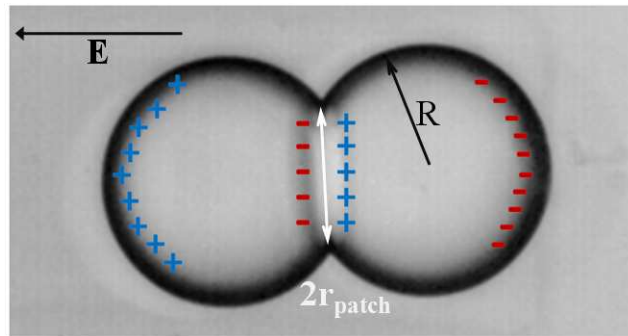


Figure 11.4 – Illustration de l'accumulation de charges autour d'une membrane, par l'application d'un champ électrique.

Par ailleurs, comme les gouttes contiennent 2% de Mg^{2+} et SO_4^{2-} , cela leur confère une charge de l'ordre de $10^{-6}C$, lorsqu'elles sont de $50\mu m$ de rayon. En outre, la densité de charges autour de la membrane va dépendre l'intensité du champ électrique^[49].

En ordre de grandeur, supposons que $10^{-4}\%$ des charges s'accumulent autour du patch, soit $Q = 10^{-12} C$. Le potentiel transmembranaire est alors donné par $U = Q/C$ et est de l'ordre de $0.1V$. Cette estimation qu'une faible accumulation de charges suffit à la formation de pores. En effet, les valeurs de potentiels transmembranaires trouvées dans la littérature^[113, 18] sont entre $0.2V$ et $0.5V$. Ces valeurs ont été établies en appliquant des impulsions de champ électrique sur

des membranes biologiques pendant quelques nano-secondes.

11.2.2.3 Énergie d'adhésion

Nous venons de voir que la poration des membranes est une étape très influente dans le processus de séparation des gouttes. Ces dernières portent nécessairement des charges nettes opposées pour pouvoir se séparer sous l'effet du champ électrique.

Cependant, il faut prendre en compte le fait que les gouttes sont adhésives. Même si elles portent des charges nettes opposées, leur séparation nécessite de fournir leur énergie d'adhésion ϵ . Rappelons que cette dernière, homogène à une tension de surface, $\epsilon = 2\gamma_{m0}(1 - \cos\theta)$, est une énergie d'adhésion par unité de surface. γ_{m0} est la tension de surface entre les gouttes et l'huile en présence de DPPC.

Dans le chapitre 3.2, nous avons rappelé la force électrostatique qui s'applique sur une goutte subissant un champ électrique : Il s'agit de la pression électrostatique ressentie sur la surface de la goutte. Ici, nous suggérons que sa contribution soit à l'origine du détachement des gouttes.

Au final, deux phénomènes se produisent lors de l'application du champ électrique : La formation de trous dans la membrane permettant le passage des ions et le détachement des gouttes grâce à la pression électrostatique.

Remarque Cette état de détachement des gouttes est similaire aux expériences de détachement de vésicules faites par E.Evans^[36, 14]. Dans ses expériences, l'énergie de détachement des vésicules est fournie grâce à leur aspiration par des micro-pipettes. Dans notre cas cette énergie est d'origine électrostatique.

11.2.3 Gouttes adhésives stables

Deux gouttes adhésives, stables sous champ électrique, se déforment uniquement comme le montre la figure(11.5). Cet état de stabilité est observée lorsque l'amplitude du champ électrique appliquée est faible.

Deux situations sont alors possibles. Soit le champ électrique est faible et n'entraîne pas la formation de pores dans la membrane. Soit il suffisamment fort pour permettre la formation de

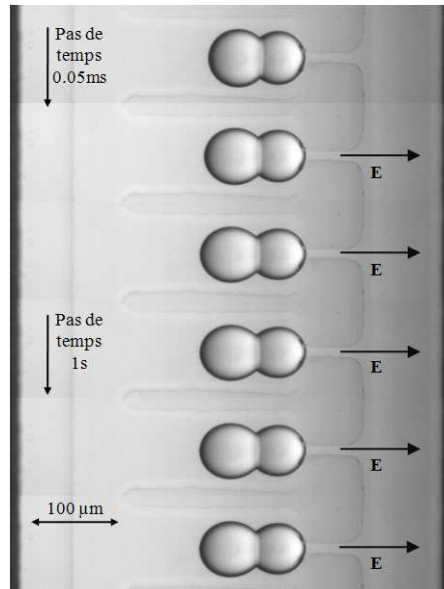


Figure 11.5 – Gouttes adhésives stables sous champ électrique. Elles restent uniquement déformées sur plusieurs secondes d’observation.

pores mais l’énergie de détachement n’est pas suffisante pour séparer les gouttes. La distinction entre ces deux situations ne peut pas être faite avec les expériences présentées ici. Cependant, ces considérations suggéreraient que l’énergie nécessaire à la formation de pores, de taille supérieure à la taille des ions, soit inférieure à l’énergie de décrochement des gouttes.

11.2.4 État instable : Fusion de gouttes

Lorsque les gouttes sont faiblement adhésives, l’application d’un champ électrique suffisamment élevé tend à les décrocher l’une de l’autre. Par contre, elles fusionnent avant de se séparer complètement. Pour les grands angles de contact, ce même mécanisme de fusion est également reproduit pour des amplitudes de champ électrique importantes. La figure(11.6) présente un exemple de cette fusion.

Dans la région de décrochement des gouttes, nous avons constaté que la séparation des gouttes se faisait d’autant plus rapidement que le champ électrique est important. Cela peut signifier que la taille des pores dans la membrane augmente avec l’amplitude du champ électrique car cela faciliterait le passage des ions.

11.2. Paires adhésives sous champ électrique

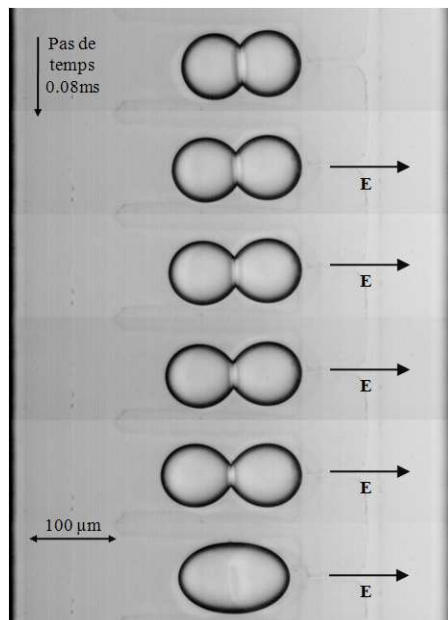


Figure 11.6 – Fusion de gouttes adhésives sous champ électrique. Les gouttes sont entraînées dans une phase de détachement mais elles fusionnent avant de se séparer complètement.

En effet, l'augmentation de l'amplitude du champ électrique a pour effet de densifier les charges au niveau des interfaces de la gouttes^[49], au niveau de la membrane en particulier. Ainsi, le champ électrique local au niveau de cette dernière est accru. Au chapitre 6.3.4, nous avons vu que cela a pour conséquence d'augmenter l'aire par phospholipide et, par conséquent, de faciliter l'apparition de pores de plus en plus grands^[38].

En suivant cette logique, l'accentuation du champ électrique fait croître la taille des pores : la fusion observée ici peut être expliquée par l'apparition d'un pore de taille critique^[52] r^* menant à la rupture de la membrane, chapitre 6.1.3.

Nous pouvons essayer d'estimer la valeur du potentiel transmembranaire correspondant à cette rupture. Avec le paramétrage de ce potentiel fait au chapitre 11.2.2.2, nous trouvons un potentiel maximum de $0.2V$. Il correspond au cas où toutes les charges s'accumulent sur la membrane. Dans la littérature^[18, 89] nous avons trouvés des valeurs de potentiel de rupture entre $0.2V$ et $1V$ correspondant à l'application d'un champ électrique sur quelques nano-secondes. Une fois encore, la différence avec notre estimation peut provenir du fait que nous appliquons le champ

électrique en permanence.

11.3 Frontières de transition

11.3.1 Diagramme de phase

Pour décrocher deux gouttes, nous avons vu qu'il faut leur fournir une énergie électrostatique supérieure à leur énergie d'adhésion $\epsilon = 2\gamma_{m0}(1 - \cos\theta)$. Ainsi, le diagramme de phase peut être construite en considérant l'évolution de cette énergie électrostatique en fonction de $\cos\theta$ dont dépend ϵ .

Pour avoir une idée de cette énergie, considérons le nombre de Bond électrique, équation(3.3) :

$$Be = \frac{\epsilon_h \epsilon_0 R E^2}{\gamma_{m0}} \quad (11.1)$$

Ce nombre traduit l'importance de la pression électrostatique sur une goutte par rapport à la pression capillaire. Dans son expression, γ_{m0} désigne la tension de surface entre les gouttes d'eau et l'huile en présence de tensioactifs. E est bien ici le champ électrique appliqué au niveau des pièges : il est de l'ordre de 90% du champ électrique pris directement entre les électrodes. R est le rayon moyen des gouttes. ϵ_h est la constante diélectrique de l'huile et ϵ_0 celle du vide.

Ainsi, nous pouvons construire une énergie par unité de surface traduisant l'importance de la pression électrostatique sur une goutte. Elle est donnée par :

$$\epsilon_h \epsilon_0 R E^2 = \gamma_{m0} B e \quad (11.2)$$

Cette énergie, proportionnelle à E^2 , reflète essentiellement l'énergie de détachement des gouttes sous l'effet du champ électrique. Elle ne rend pas compte du processus d'électroporation mais reflète sa dépendance en E^2 . Le diagramme de phase de gouttes adhésives sous champ électrique peut finalement être présenté en fonction de $(\cos\theta, \gamma_{m0} B e)$.

Le diagramme de la figure(11.2) est alors retracée en fonction de ces nouveaux paramètres. Sa nouvelle allure est représentée à la figure(11.7).

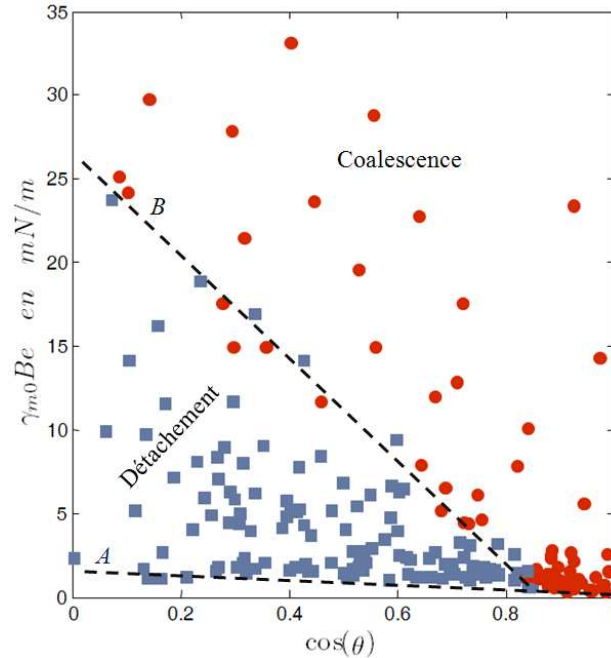


Figure 11.7 – Diagramme de phase de gouttes adhésives sous un champ électrique appliqué à $10kHz$. En \square , les gouttes se détachent. En \circ , elles fusionnent. En dessous de la droite A, les gouttes sont stables.

En dessous de la frontière marquée par la droite A, les gouttes sont stables. L'énergie de décollement n'est pas suffisamment grande pour les séparer. Entre cette frontière et celle marquée par la droite B, les gouttes se détachent et se repoussent. La région du dessus représente la fusion.

11.3.2 Définition des frontières

11.3.2.1 Frontière de détachement des gouttes

Le détachement de deux gouttes nécessite de fournir, au moins, l'équivalent de leur énergie d'adhésion $\epsilon = 2\gamma_{m0}(1 - \cos\theta)$. γ_{m0} est de l'ordre de $1mN/m$. Pour tous les angles expérimentaux, cette énergie est également tracée sur le diagramme de phase $(\cos\theta, \gamma_{m0}Be)$, figure(11.8).

L'énergie d'adhésion coïncide avec la frontière de détachement des gouttes. De plus, nous pouvons bien constater que son évolution est linéaire avec $\cos\theta$, comme l'impose son expression. Le fait qu'elle coïncide avec la frontière de détachement signifie que l'énergie nécessaire à la perforation de la membrane est faible, ce qui va dans le sens de l'évaluation du potentiel transmem-

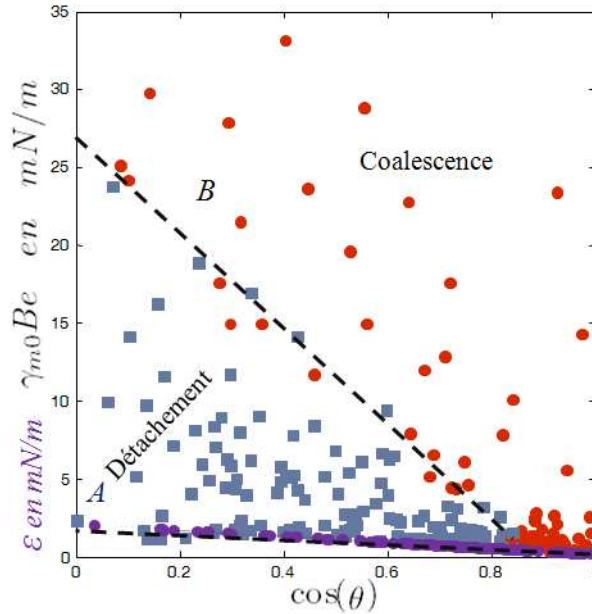


Figure 11.8 – Énergie d’adhésion tracée également en fonction de l’angle de contact. La frontière inférieure correspond à cette énergie d’adhésion.

branaire faite en 11.2.2.2, à savoir : pour créer un pore de taille supérieure à celle des ions, et permettre ainsi leur passage, il suffit d’entraîner une faible accumulation de charges autour de la membrane ; le potentiel transmembranaire qui en résulte est alors suffisant.

Pour comprendre cela, nous pouvons nous référer à Sens et al.[97]. En effet, comme développé au chapitre 6.3.2.2, la formation de pore est causée à une dilatation de la bicouche par une pression $-\gamma_{el}$. Ce terme est réécrit ici autrement[97, 59] :

$$\gamma_{el} = \epsilon_m \epsilon_0 E_m^2 h = \epsilon_m \epsilon_0 \frac{Q^2}{C^2 h} \quad (11.3)$$

Dans cette expression, ϵ_m est la constante diélectrique de la membrane qui est prise égale à celle de l’huile ϵ_h . h représente l’épaisseur de la membrane. E_m est le champ électrique qui règne au niveau de la membrane. Il est pris égal à Q/Ch où Q est la quantité de charges accumulées sur la membrane et C est la capacité de celle-ci.

Ainsi nous pouvons voir que :

$$\frac{\gamma_{m0}Be}{\gamma_{el}} = \frac{E^2 RhC^2}{Q^2} \quad (11.4)$$

Application Prenons une épaisseur de membrane de l'ordre de $5nm$ et R de l'ordre de $30\mu m$. Pour séparer une paire de gouttes, nous appliquons des amplitudes de champ électrique au minimum de $10^{-6}V/m$ (voir figure(11.2)). Si nous admettons que $0.25 \cdot 10^{-4}\%$ des ions d'une goutte sont localisés au niveau de la membrane, en présence de champ électrique, cela fait une charge de $Q = 10^{-6}C$. Sachant que la capacité vaut $10^{-11}F$, le rapport $\frac{\gamma_{m0}Be}{\gamma_{el}}$ est de l'ordre de 15.

Ainsi, ce calcul montre globalement que l'énergie à fournir pour détacher deux gouttes est très supérieure à l'énergie d'électroporation de la membrane. Ceci expliquerait que l'électroporation ait eu lieu avant le détachement des gouttes au niveau du diagramme de phase de la figure(11.8).

11.3.2.2 Frontière de coalescence : rupture de la bicouche

Energie de rupture

La présence du champ électrique est vu comme l'application pression de dilatation de la bicouche^[63], $-\gamma_{el}$. Ainsi, la formation de pores est facilitée lorsque l'amplitude du champ augmente. La rupture de la bicouche a lieu lorsque le rayon de ces pores atteint une taille critique^[52] r^* .

Expérimentalement, le diagramme de phase ($\cos \theta, \gamma_0 Be$) montre que cette rupture a lieu pour une gamme d'énergie entre 0.4 et $30mN/m$. Des simulations numériques, faites par Marrink et al.^[108], montrent qu'une bicouche se rompt lorsqu'elle subit une pression de dilatation, due au champ électrique, de l'ordre de $38mN/m$, chapitre 6.3.4. Cette valeur est proche de celles trouvées par Evans and Heinrich^[37] entre $30mN/m$ et $100mN/m$. Nos valeurs expérimentales sont également dans cette gammes.

Équation de la frontière

La frontière B , linéaire, indique le passage dans la zone de coalescence. Elle traduit la rupture de la membrane par la formation d'un pore de taille critique r^* .

Chapitre 11. Électroperméation

D'après l'équation(6.19), l'énergie ΔW associée à la formation d'un pore de taille r , est donnée par :

$$\Delta W = 2\Gamma r - (\gamma_b + \frac{1}{2}C_{sm}h^2E_m^2)\pi r^2 \quad \text{avec} \quad C_{sm} = \frac{1}{h} \left(\frac{\epsilon_e}{\epsilon_h} - 1 \right)$$

h est l'épaisseur de la bicouche et nous pouvons la prendre constante pour le DPPC. En effet, elle change uniquement lors d'une transition de phase d'un état fluide à un état gel. Sa valeur passe alors de $6.7nm$ à $7.1nm$ pour des vésicules de DPPC^[38]. Par ailleurs, ϵ_e désigne la constante diélectrique de l'eau, $81\epsilon_0$, et ϵ_h celle de l'huile, $2\epsilon_0$; ϵ_e est celle de l'eau. Enfin, Γ désigne la tension de ligne dans la bicouche. Elle prise également constante car dépendant essentiellement de l'épaisseur de la bicouche^[15].

En ce qui concerne les paramètres variables, γ est la tension de surface de la bicouche qui vaut $2\gamma_0 \cos \theta$ et E_m est le champ électrique crée au niveau de la membrane. Nous ne connaissons pas l'expression exacte de ce denier mais nous pouvons le prendre proportionnel au champ électrique E que nous appliquons^[18, 97] au niveau des pièges.

L'énergie ΔW , dans l'équation(11.5), admet un maximum ΔW^* atteint pour un rayon critique de pore r^* . Au delà de ce rayon, la rupture de la bicouche est énergétiquement favorable, chapitre 6.1.3.

En résolvant l'équation(11.5), cette taille critique est donnée par :

$$r^* = \frac{\Gamma}{\cos \theta + E^2} \quad (11.5)$$

Les pré-facteurs constants ne sont pas notés dans cette expression. Cela montre que la formation de pores de rayon r^* a lieu pour des couples $(\cos \theta, E^2)$ tels que :

$$\cos \theta + E^2 = \text{constante} \quad (11.6)$$

La constante dépend de la nature de la bicouche. En d'autres termes, l'ensemble des points expérimentaux $(\cos \theta, E^2)$, entraînant la formation d'un pore de rayon r^* , sont sur une même droite.

Ici, cette droite marque le passage, d'un état de décrochement stable où les gouttes peuvent se séparer complètement, à un état de décollement instable où les gouttes fusionnent pendant

qu'elles se détachent. Dans le premier cas, la bicouche est stable parce que les pores seront de rayon $r < r^*$. Dans le deuxième cas, l'instabilité a lieu parcequ'ils auront un rayon $r \geq r^*$.

Dans le diagramme de phase $(\cos \theta, E^2)$, cela est vrai au dessus de 30° d'angle de contact, soit en dessous de $\cos \theta = 0.85$. Pour des angles inférieurs, les gouttes fusionnent et ne sont jamais séparées complètement.

Une façon de voir cela est que, dans l'équation de rupture de la bicouche $\cos \theta + E^2 = \text{const}$, la valeur de la constante change à $\theta = 30^\circ$. Autrement dit, la nature de la bicouche change.

11.3.3 Bifurcation à $\theta = 30^\circ$

Pour comprendre la bifurcation observée à $\theta = 30^\circ$ dans le diagramme de stabilité, nous pouvons nous intéresser de nouveau à l'énergie d'adhésion et/ou à la perméabilité des bicouches entre gouttes adhésives. Elles sont rappelées à la figure(11.9).

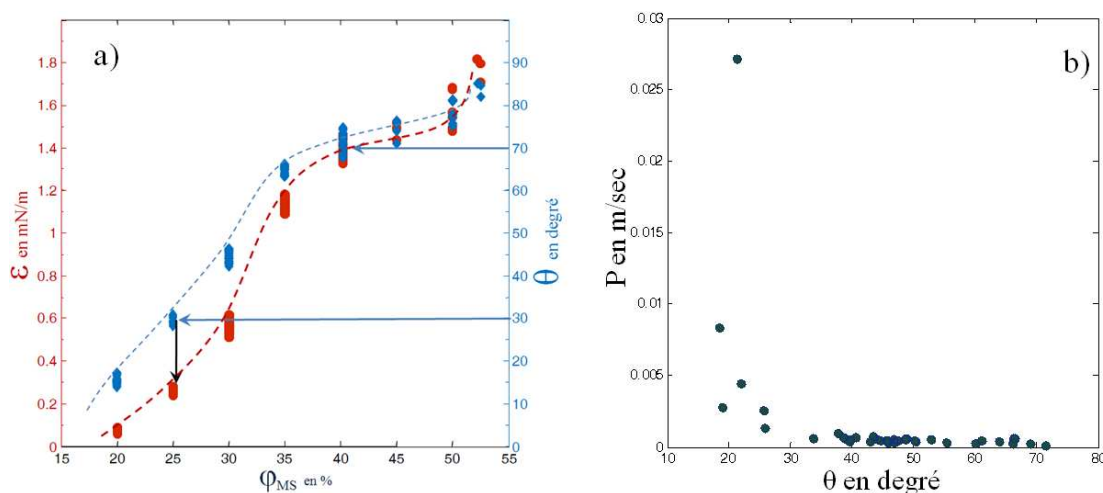


Figure 11.9 – Évolution de énergie d'adhésion et angle de contact pour une membrane de DPPC, *a*). Évolution de la perméabilité correspondante en fonction de l'angle de contact, *b*).

Ce que nous pouvons voir sur le graphe *a*), et qui est rappelé au chapitre 10.3.2 sur la perméabilité, c'est que l'énergie d'adhésion ne devient importante qu'autour de 20° à 30° d'angle de contact. Sur le graphe *b*), la perméabilité décroît de façon brusque entre 0° à 30° .

Nous avons pu conclure, qu'en dessous de 30° , la bicouche se trouve dans un état gazeux^[23] ! La densité de phospholipides y est plus faible que pour une bicouche très adhésive. Le résultat

Chapitre 11. Électroperméation

est alors que la membrane présente plus fréquemment des pores de taille plus grande, chapitre 6.1.4. Autrement dit, elle est déjà dans un état très "dilatée". Au final, la conséquence est que l'application du champ électrique la dilate encore plus et permet de former des pores de taille r^* avant que les gouttes ne se séparent.

Pour en revenir au diagramme de phase, comme les propriétés de la bicouche changent à 30° d'angle de contact, cela veut dire que la frontière de rupture de la bicouche change de pente. Ici, ce changement de pente rapproche la nouvelle frontière de déstabilisation vers celle de détachement des gouttes.

La question est alors pourquoi n'observons nous pas un phénomène similaire qui marquerait la transition de phase observée à $\theta = 70^\circ$.

11.3.4 Dynamique du diagramme de phase

Le diagramme de phase que nous avons présenté à la figure(11.7) a été établi en appliquant un champ électrique à $10kHz$. Il a été construit en considérant les événements se déroulant en dessous de $10s$. Lorsque nous ne regardons que les événements se passant aux temps courts, inférieurs à $2ms$, le diagramme est différent. Il a l'allure représentée sur la figure(11.10).

Nous pouvons constater qu'à 70° d'angle de contact, l'énergie nécessaire pour la séparation de deux gouttes, en moins de $2ms$, est énormément accrue. Cela prouve qu'il est plus difficile de décoller les gouttes dans la phase gel.

Dans une vésicule de DPPC, le passage dans l'état gel s'accompagne d'un compactage latéral^[9] de la membrane de 24%. Nous pouvons supposer que les membranes artificielles que nous étudions ici subissent un compactage similaire. Ainsi, en présence de champ électrique, le passage des ions à travers la membrane se fait plus lentement dans un état gel.

Pour comprendre cela, nous pouvons considérer la fréquence de formation de pores dans une membrane, comme celle de l'équation(6.3). Cette fréquence est inversement proportionnelle à la densité de tensioactifs (chapitre 6.1.4). Dans l'état gel, elle est décrie!

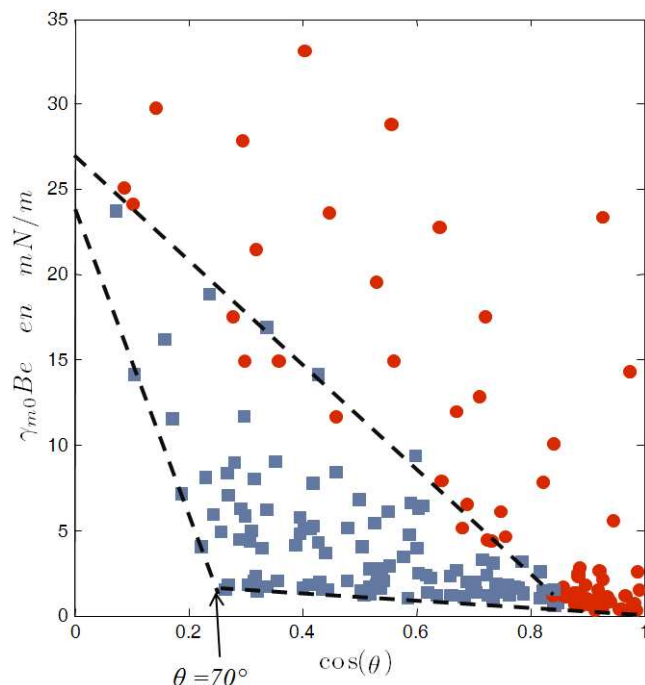


Figure 11.10 – Diagramme de phase à $t < 2ms$ pour une excitation à $10kHz$. Une bifurcation a lieu à $\theta = 70^\circ$

Cette approche permet d'expliquer alors la bifurcation observée à 70° dans le diagramme établi à $2ms$.

11.4 Bilan du mécanisme

L'effet d'un champ électrique sur une membrane artificielle d'une émulsion adhésive est très complexe. Et pour cause, beaucoup de mécanismes prennent place simultanément.

Pour deux gouttes conductrices formant une membrane, le champ électrique polarise les ions dans les gouttes et ceux-ci construisent un potentiel transmembranaire. Les expériences que nous avons présentées montrent que l'électroporation de la membrane s'en suit et a lieu pour un faible champ électrique appliqué.

En même temps, ce champ électrique sert également à détacher les gouttes, à l'image des expériences de détachement de vésicules^[36, 35].

Ce qui est important au final, c'est que le diagramme de phase d'électroporation, que nous

Chapitre 11. Électroperméation

avons établi, exhibe des frontières qui sont conformes aux prédictions théoriques. De plus, comme pour la perméation par choc osmotique, le comportement d'une membrane sous champ électrique est très lié à son état de fluidité.

Sixième partie

Conclusion

Grâce à la microfluidique, la stabilité et les propriétés de deux types d'émulsions ont pu être sondées. Il s'agit d'émulsions non adhésives et d'émulsions adhésives. Les points importants des différentes thématiques abordées sont résumés dans les paragraphes suivants.

- La déstabilisation hydrodynamique d'une émulsion : La fusion de gouttes proches est favorisée par leur séparation. En réalité les gouttes sont localement rapprochées car une dépression se crée lors de leur éloignement. Cela les oblige à former localement des bourgeons qui les rendent plus proches.
- La déstabilisation d'une émulsion par un champ électrique : L'état de coalescence temporaire a été mis en évidence. Un diagramme de coalescence de paires a été établi. Pour des trains de gouttes, le diagramme de stabilité coïncide avec celui de paires. La seule différence est observée pour des temps d'excitation plus courts que le temps de relaxation des charges. Dans ce cas, la "coalescence partielle" est remplacée par une simple coalescence.
- La caractérisation d'émulsions inverses adhésives : La technique pour former une émulsion inverse très adhésive, c'est de la former très peu adhésive et d'évaporer le bon solvant. Les bicouches artificielles formées avec ces émulsions miment presque toutes les propriétés des membranes biologique. Suivant la quantité de mauvais solvant, elles peuvent se présenter sous forme gaz, fluide ou gel.
- La perméabilité des bicouches artificielles : Avec un choc osmotique, la perméabilité à l'eau de ces bicouches a été mis en évidence. Elles sont faiblement perméables aux ions. Avec un champ électrique, leur perméabilité aux ions est possible grâce à la formation de pores à travers elles. Un diagramme d'électroporation s'en est suivi. Pour les deux moteurs de perméabilité, le constat principal est la variation notable de la perméabilité instantanée lors d'une transition de phase dans les bicouches.

Ces résultats sont très intéressants et montrent à quel point les émulsions en générale regorge encore de secrets.

Pour les émulsions adhésives, les comportements que nous avons observés sur les trains de gouttes sont déjà très surprenants. Nous pouvons nous attendre à des comportements encore plus surprenants dans le cas d'émulsions macroscopiques. En outre, ces effets sont généralement

"contre-intuitifs" : la déstabilisation d'une émulsion dense est facilitée par sa décompression ! la séparation des phases huileuses et aqueuses d'une émulsion de pétrole est optimale pour une application d'un champ électrique pas très élevé (un champ électrique élevé entraîne la "coalescence partielle" des gouttes)... Tous ces comportements "contre intuitifs" peuvent être très utiles pour des applications futures dans le domaine des matériaux.

En ce qui concerne les émulsions adhésives, les résultats établis ici sont très prometteurs. Elles permettent de mimer les membranes biologiques. Grâce à la perméabilité des membranes artificielles formées, nous pouvons imaginer des gouttes, très concentrées en ions, qui seraient des pompes à solvant : elle permettraient, par exemple, de changer des concentrations de micro-réacteurs... En ce qui concerne l'électroporation, les expériences peuvent encore être peaufinées. La prochaine étape sera certainement de contrôler directement le potentiel des gouttes, par des pointes par exemple. Cela éviterait, en effet, leur séparation. Dans ce cas, il est clair que le mécanisme d'électroporation pourrait avoir une réelle valeur ajoutée car les réservoirs seront figés et des échanges pourraient se faire. On pourrait espérer ainsi réaliser des expériences d'insertion de molécules dans des gouttes, par électroporation, comme cela existe actuellement pour des vésicules.

Bibliographie

- [1] Dirk G. A. L. Aarts, Matthias Schmidt, and Henk N. W. Lekkerkerker. Direct Visual Observation of Thermal Capillary Waves. *Science*, 304(5672) :847–850, 2004.
- [2] R. S. ALLAN and S. G. MASON. Effects of electric fields on coalescence in liquid+liquid systems. *Transactions of the Faraday Society*, 57(11) :2027–&, 1961.
- [3] S. L. Anna, N. Bontoux, and H. A. Stone. Formation of dispersions using "flow focusing" in microchannels. *Applied Physics Letters*, 82(3) :364–366, January 2003.
- [4] M. P. Aronson and H. M. Princen. Contact angles associated with thin liquid films in emulsions. *Nature*, 286(5771) :370–372, July 1980.
- [5] P. Atten and F. Aitken. Electrocoalescence criterion for two close water drops. *Conference Record of the 2007 Ieee Industry Applications Conference Forty-second Ias Annual Meeting, Vols. 1-5*, pages 452–456, 2007.
- [6] P. Atten, L. Lundgaard, and G. Berg. A simplified model of electrocoalescence of two close water droplets in oil. *Journal of Electrostatics*, 64(7-9) :550–554, 2006.
- [7] Y. P. Bai, X. M. He, D. S. Liu, S. N. Patil, D. Bratton, A. Huebner, F. Hollfelder, C. Abell, and W. T. S. Huck. A double droplet trap system for studying mass transport across a droplet-droplet interface. *Lab On A Chip*, 10(10) :1281–1285, 2010.
- [8] F. Baldessari and L. G. Leal. Effect of overall drop deformation on flow-induced coalescence at low capillary numbers. *Physics Of Fluids*, 18(1) :013602, January 2006.
- [9] J. Z. BAO, C. C. DAVIS, and R. E. SCHMUKLER. Frequency-domain impedance measurements of erythrocytes - constant phase-angle impedance characteristics and a phase-transition. *Biophysical Journal*, 61(5) :1427–1434, 1992.

- [10] J. C. Baret and F. Mugele. Electrical discharge in capillary breakup : Controlling the charge of a droplet. *Physical Review Letters*, 96(1), 2006.
- [11] J. C. Bird, W. D. Ristenpart, A. Belmonte, and H. A. Stone. Critical angle for electrically driven coalescence of two conical droplets. *Physical Review Letters*, 103(16), 2009.
- [12] M. Borrell, Y. Yoon, and L. G. Leal. Experimental analysis of the coalescence process via head-on collisions in a time-dependent flow. *Physics Of Fluids*, 16(11) :3945–3954, November 2004.
- [13] F. Brochard-Wyart and P. G. de Gennes. Adhesion induced by mobile binders : Dynamics. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 99(12) :7854–7859, 2002.
- [14] Françoise Brochard-Wyart and Pierre-Gilles de Gennes. Unbinding of adhesive vesicles. *Comptes Rendus Physique*, 4(2) :281 – 287, 2003.
- [15] Bernard Cabane. *Liquides - Solutions, Dispersions, Émulsions, Gels*. Echelle, 2007.
- [16] M. Chabert, K. D. Dorfman, and J. L. Viovy. Droplet fusion by alternating current (ac) field electrocoalescence in microchannels. *Electrophoresis*, 26(19) :3706–3715, 2005.
- [17] LARPENT Chantai. Tensioactifs. *Techniques de l'ingénieur. Constantes physico-chimiques*, K2 :342, 1995.
- [18] C. Chen, S.W. Smye, M.P. Robinson, and J.A. Evans. Membrane electroporation theories : a review. *Medical and Biological Engineering and Computing*, 44(1) :5–14, March 2006.
- [19] J. E. Coons, P. J. Halley, S. A. McGlashan, and T. Tran-Cong. A review of drainage and spontaneous rupture in free standing thin films with tangentially immobile interfaces. *Advances In Colloid And Interface Science*, 105 :3–62, September 2003.
- [20] Joseph M. Crowley. Electrical breakdown of bimolecular lipid membranes as an electromechanical instability. *Biophysical Journal*, 13(7) :711 – 724, 1973.
- [21] Damien Cuvelier and Pierre Nassoy. Hidden dynamics of vesicle adhesion induced by specific stickers. *Phys Rev Lett*, 93(22) :228101, 2004.
- [22] M. H. Davis. Two charged spherical conductors in a uniform electric field : Forces and field strength. *Q J Mechanics Appl Math*, 17(4) :499–511, 1964.

- [23] Pierre-Gilles de Gennes. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Echelle, 2002.
- [24] M. J. de Ruijter, M. Charlot, M. Voue, and J. De Coninck. Experimental evidence of several time scales in drop spreading. *Langmuir*, 16(5) :2363–2368, 2000.
- [25] R. Dimova, N. Bezlyepkina, M. D. Jordo, R. L. Knorr, K. A. Riske, M. Staykova, P. M. Vlahovska, T. Yamamoto, P. Yang, and R. Lipowsky. Vesicles in electric fields : Some novel aspects of membrane behavior. *Soft Matter*, 5(17) :3201–3212, 2009.
- [26] Sanhita S. Dixit, Hanyoup Kim, Arseny Vasilyev, Aya Eid, and Gregory W. Faris. Light-driven formation and rupture of droplet bilayers. *Langmuir*, 26(9) :6193–6200, 2010. PMID : 20361732.
- [27] Nogueira Duarte. *Extraction à deux phases aqueuses à l'aide d'alcools polyéthoxyyles en vue de l'élimination de polluants organiques et d'ions métalliques*. PhD thesis, Ecole Polytechnique de Toulouse, 2005.
- [28] Schechter E. *Biochimie et Biophysique des Membranes*. Masson, 1997.
- [29] CA Jordan E Neumann, AE Sowers. *Electroporation and electrofusion in cell biology*. 1989.
- [30] Kenneth E. Eigenberg and Sunney I. Chan. The effect of surface curvature on the head-group structure and phase transition properties of phospholipid bilayer vesicles. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*, 599(1) :330 – 335, 1980.
- [31] D. Ekserova and A. Nikolova. Phase transitions in phospholipid foam bilayers. *Langmuir*, 8(12) :3102–3108, December 1992.
- [32] J. S. Eow and M. Ghadiri. Drop-drop coalescence in an electric field : the effects of applied electric field and electrode geometry. *Colloids And Surfaces A-Physicochemical And Engineering Aspects*, 219(1-3) :253–279, June 2003.
- [33] J. S. Eow, M. Ghadiri, A. O. Sharif, and T. J. Williams. Electrostatic enhancement of coalescence of water droplets in oil : a review of the current understanding. *Chemical Engineering Journal*, 84(3) :173–192, 2001.
- [34] Luc Petit Etienne Guyon, Jean-Pierre Hulin. *Hydrodynamique physique*. Savoirs actuels, 2001.
- [35] E. A. EVANS. Analysis of adhesion of large vesicles to surfaces. *Biophysical Journal*, 31(3) :425–431, 1980.

- [36] E.A. Evans. Detailed mechanics of membrane-membrane adhesion and separation. i. continuum of molecular cross-bridges, July 1985.
- [37] Evan Evans and Volkmar Heinrich. Dynamic strength of fluid membranes. *Comptes Rendus Physique*, 4(2) :265 – 274, 2003.
- [38] D. Exerowa, D. Kashchiev, and D. Platikanov. Stability and permeability of amphiphile bilayers. *Advances in Colloid and Interface Science*, 40 :201 – 256, 1992.
- [39] Jerome Bibette Fernando Leal-Calderon, Veronique Schmitt. *Emulsion Science Basic Principles*. Springer, 2002.
- [40] S. A. FREEMAN, M. A. WANG, and J. C. WEAVER. Theory of electroporation of planar bilayer-membranes - predictions of the aqueous area, change in capacitance, and pore-pore separation. *Biophysical Journal*, 67(1) :42–56, 1994.
- [41] A. G. GAONKAR. Effects of salt, temperature, and surfactants on the interfacial-tension behavior of a vegetable oil-water system. *Journal of Colloid and Interface Science*, 149(1) :256–260, 1992.
- [42] P. Garstecki, M. A. Fischbach, and G. M. Whitesides. Design for mixing using bubbles in branched microfluidic channels. *Applied Physics Letters*, 86(24) :244108, June 2005.
- [43] P. Garstecki, I. Gitlin, W. DiLuzio, G. M. Whitesides, E. Kumacheva, and H. A. Stone. Formation of monodisperse bubbles in a microfluidic flow-focusing device. *Applied Physics Letters*, 85(13) :2649–2651, September 2004.
- [44] P. Garstecki, H. A. Stone, and G. M. Whitesides. Mechanism for flow-rate controlled breakup in confined geometries : A route to monodisperse emulsions. *Physical Review Letters*, 94(16) :164501, April 2005.
- [45] Y. GRAZIANI and A. LIVNE. Water permeability of bilayer lipid-membranes - sterol-lipid interaction. *Journal of Membrane Biology*, 7(3) :275–&, 1972.
- [46] Ronald L. Grimm and J. L. Beauchamp. Field-induced droplet ionization mass spectrometry. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(51) :14161–14163, 2003.
- [47] Krister Holmberg. *Novel surfactants : preparation, applications, and biodegradability*. Crc Press, 2003.

- [48] Jacob N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces, Third Edition*.
- [49] John David Jackson. *Classical Electrodynamics Second Edition*. 1975.
- [50] Y. M. Jung and I. S. Kang. A novel actuation method of transporting droplets by using electrical charging of droplet in a dielectric fluid. *Biomicrofluidics*, 3(2), 2009.
- [51] A. Kabalnov and J. Weers. Macroemulsion stability within the winsor iii region : Theory versus experiment. *Langmuir*, 12(8) :1931–1935, April 1996.
- [52] A. Kabalnov and H. Wennerstrom. Macroemulsion stability : The oriented wedge theory revisited. *Langmuir*, 12(2) :276–292, January 1996.
- [53] Pui Shing Ho Kensal E van Holde, Curtis Johnson. *Principles of Physical Biochemistry, 2/E*. Prentice Hall, 2005.
- [54] F. Kiil. Kinetic model of osmosis through semipermeable and solute-permeable membranes. *Acta Physiologica Scandinavica*, 177(2) :107–117, 2003.
- [55] A. Klingner, J. Buehrle, and F. Mugele. Capillary bridges in electric fields. *Langmuir*, 20(16) :6770–6777, 2004.
- [56] S. Koster, F. E. Angile, H. Duan, J. J. Agresti, A. Wintner, C. Schmitz, A. C. Rowat, C. A. Merten, D. Pisignano, A. D. Griffiths, and D. A. Weitz. Drop-based microfluidic devices for encapsulation of single cells. *Lab On A Chip*, 8(7) :1110–1115, 2008.
- [57] A. Lai, N. Bremond, and H. A. Stone. Separation-driven coalescence of droplets : an analytical criterion for the approach to contact. *Journal of Fluid Mechanics*, 632 :97–107, 2009.
- [58] J. Latham and I. W. Roxburgh. Disintegration of Pairs of Water Drops in an Electric Field. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 295(1440) :84–97, 1966.
- [59] S. Lecuyer, G. Fragneto, and T. Charitat. Effect of an electric field on a floating lipid bilayer : A neutron reflectivity study. *The European Physical Journal E : Soft Matter and Biological Physics*, 21(2) :153–159, October 2006.
- [60] E. L. LEDERER. Viscosity of binary mixtures. *Nature*, 139 :7–28, 1937.

- [61] Jessamine Ng Lee, Cheolmin Park, and George M. Whitesides. Solvent compatibility of poly(dimethylsiloxane)-based microfluidic devices. *Analytical Chemistry*, 75(23) :6544–6554, 2003.
- [62] B. Lemaire, P. Bothorel, and D. Roux. Micellar interactions in water-in-oil microemulsions. 1. calculated interaction potential. *The Journal of Physical Chemistry*, 87(6) :1023–1028, March 1983.
- [63] Hari Leontiadou, Alan E. Mark, and Siewert J. Marrink. Molecular dynamics simulations of hydrophilic pores in lipid bilayers, April 2004.
- [64] T. J. Lewis. A model for bilayer membrane electroporation based on resultant electromechanical stress. *Ieee Transactions On Dielectrics and Electrical Insulation*, 10(5) :769–777, 2003.
- [65] J. B. Li, V. B. Fainerman, and R. Miller. Adsorption kinetics of phospholipids at the chloroform/water interface studied by drop volume and pendant drop techniques. *Langmuir*, 12(21) :5138–5142, 1996.
- [66] D. R. Link, S. L. Anna, D. A. Weitz, and H. A. Stone. Geometrically mediated breakup of drops in microfluidic devices. *Physical Review Letters*, 92(5) :054503, February 2004.
- [67] Reinhard Lipowsky. The conformation of membranes. *Nature*, 349, 1991.
- [68] J. D. Litster. Stability of lipid bilayers and red blood cell membranes. *Physics Letters A*, 53(3) :193 – 194, 1975.
- [69] R. C. MacDonald and S. A. Simon. Lipid monolayer states and their relationships to bilayers. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 84(12) :4089–4093, Jun. 15, 1987.
- [70] W.A. Macky. Some investigations on the deformation and breaking of water drops in strong electric fields. *Proc. Roy. Soc, A* 133 :565–587, 1931.
- [71] James E. Mark. *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press, 1999.
- [72] Siewert J. Marrink and Herman J. C. Berendsen. Permeation process of small molecules across lipid membranes studied by molecular dynamics simulations. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(41) :16729–16738, 1996.

- [73] John C. Mathai, Stephanie Tristram-Nagle, John F. Nagle, and Mark L. Zeidel. Structural Determinants of Water Permeability through the Lipid Membrane. *The Journal of General Physiology*, 131(1) :69–76, 2008.
- [74] J. Cooper McDonald, David C. Duffy, Janelle R. Anderson, Daniel T. Chiu, Hongkai Wu, Olivier J. A. Schueller, and George M. Whitesides. Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane). *Electrophoresis*, 21(1) :27–40, 2000.
- [75] J. Cooper McDonald and George M. Whitesides. Poly(dimethylsiloxane) as a material for fabricating microfluidic devices. *Accounts of Chemical Research*, 35(7) :491–499, 2002.
- [76] John F. Nagle, John C. Mathai, Mark L. Zeidel, and Stephanie Tristram-Nagle. Theory of Passive Permeability through Lipid Bilayers. *The Journal of General Physiology*, 131(1) :77–85, 2008.
- [77] Z. H. Nie, M. S. Seo, S. Q. Xu, P. C. Lewis, M. Mok, E. Kumacheva, G. M. Whitesides, P. Garstecki, and H. A. Stone. Emulsification in a microfluidic flow-focusing device : effect of the viscosities of the liquids. *Microfluidics and Nanofluidics*, 5(5) :585–594, 2008.
- [78] Albena Nikolova and Dotchi Exerowa. Phase transitions in phosphatidylcholine foam bilayers. *Journal of Statistical Physics*, 78, 1995.
- [79] K. Olbrich, W. Rawicz, D. Needham, and E. Evans. Water permeability and mechanical strength of polyunsaturated lipid bilayers, July 2000.
- [80] P. Poulin and J. Bibette. Adhesion of water droplets in organic solvent. *Langmuir*, 14(22) :6341–6343, 1998.
- [81] Philippe Poulin. *Adhésion d'interfaces fluides et agrégation colloïdale dans les émulsions*. PhD thesis, Université Bordeaux 1, 1995.
- [82] C. Priest, S. Herminghaus, and R. Seemann. Controlled electrocoalescence in microfluidics : Targeting a single lamella. *Applied Physics Letters*, 89(13), 2006.
- [83] P. Tabeling. *Introduction à la microfluidique*. 2003.
- [84] E. Sackmann R. Lipowsky. *Handbook of Biological Physics, Structure and Dynamics of Membranes*. Elsevier North Holland, 1995.

- [85] Michael Rappolt, Andrea Hickel, Frank Bringezu, and Karl Lohner. Mechanism of the lamellar/inverse hexagonal phase transition examined by high resolution x-ray diffraction, May 2003.
- [86] PRUPPACHER H. R. MITRA S. K. LEW J. LEVIZZANI V. WANG P. K. BARTH U. RASMUSSEN R., WALCEK C. A wind tunnel investigation of the effect of an external, vertical electric field on the shape of electrically uncharged rain drops. *Journal of the atmospheric sciences*, 42-15 :1647–1652, 1985.
- [87] Rayleigh.L. On the equilibrium of liquid conducting. masses charged with electricity. *Phil. Mag*, 5,14 :184–186, 1882.
- [88] W. D. Ristenpart, J. C. Bird, A. Belmonte, F. Dollar, and H. A. Stone. Non-coalescence of oppositely charged drops. *Nature*, 461(7262) :377–380, 2009.
- [89] Rubèn Serral Gracià Roland L. Knorr, Margarita Staykova and Rumiana Dimova. Wrinkling and electroporation of giant vesicles in the gel phase. *Soft Matter*, 6 :1990–1996, 2010.
- [90] M. J. Rosen and M. Dahanayake. *Industrial Utilization of Surfactants : Principles and Practice*. AOCS Press, 2000.
- [91] TSEKOV Roumen. Drainage of foam films. *E Appl. Sci*, 354 :83–90, 1999.
- [92] E. Sackmann. Supported membranes : Scientific and practical applications. *Science*, 271(5245) :43–48, Jan. 5, 1996.
- [93] Eva Santini, Libero Liggieri, Linda Sacca, Daniele Clausse, and Francesca Ravera. Interfacial rheology of span 80 adsorbed layers at paraffin oil-water interface and correlation with the corresponding emulsion properties. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 309(1-3) :270 – 279, 2007. A Collection of Papers Presented at the 6th Eufoam Conference, Potsdam, Germany, 2-6 July, 2006.
- [94] D. A. SAVILLE. Electrohydrodynamic stability - fluid cylinders in longitudinal electric fields. *Physics of Fluids*, 13(12) :2987–&, 1970.
- [95] Schedulko and Exerowa. Porous plate method for studying microscopic foam and emulsion films. *Kolloid-Z*, 168 :24, 1959.
- [96] Scomparin. *Dynamique Des Bicouches Lipidiques Supportées*. PhD thesis, Unniversité de la Méditerranée-Aix-Marseille-II, Faculté des Sciences de Luminy, 2007.

- [97] Pierre Sens and H. Isambert. Undulation instability of lipid membranes under an electric field. *Phys. Rev. Lett.*, 88(12) :128102–, March 2002.
- [98] A. Sheludko. Thin liquid films. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1(4) :391 – 464, 1967.
- [99] Adam C. Siegel, Sergey S. Shevkopyas, Douglas B. Weibel, Derek A. Bruzewicz, Andres W. Martinez, and George M. Whitesides. Cofabrication of electromagnets and microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane)13. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(41) :6877–6882, 2006.
- [100] Alison M Skelley, Oktay Kirak, Heikyung Suh, Rudolf Jaenisch, and Joel Voldman. Microfluidic control of cell pairing and fusion. *Nat Meth*, 6(2) :147–152, February 2009.
- [101] T. M. Squires and S. R. Quake. Microfluidics : Fluid physics at the nanoliter scale. *Reviews Of Modern Physics*, 77(3) :977–1026, July 2005.
- [102] J. Stecki. Sizedependence, stability, and the transition to buckling in model reverse bilayers. *THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 125, 2006.
- [103] Christiane Taupin, Maya Dvolaitzky, and Claude Sauterey. Osmotic pressure-induced pores in phospholipid vesicles. *Biochemistry*, 14(21) :4771–4775, October 1975.
- [104] Geoffrey Taylor. Disintegration of water drops in an electric field. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 280(1382) :383–397, Jul. 28, 1964.
- [105] D. B. Thiessen, M. J. Marr-Lyon, and P. L. Marston. Active electrostatic stabilization of liquid bridges in low gravity. *Journal of Fluid Mechanics*, 457 :285–294, 2002.
- [106] Todd Thorsen, Sebastian J. Maerkl, and Stephen R. Quake. Microfluidic large-scale integration. *Science*, 298(5593) :580–584, 2002.
- [107] Todd Thorsen, Richard W. Roberts, Frances H. Arnold, and Stephen R. Quake. Dynamic pattern formation in a vesicle-generating microfluidic device. 2001.
- [108] D. Peter Tieleman, Hari Leontiadou, Alan E. Mark, and Siewert-Jan Marrink. Simulation of pore formation in lipid bilayers by mechanical stress and electric fields. *Journal of the American Chemical Society*, 125(21) :6382–6383, 2003.

- [109] Borislav V. Toshev. Thermodynamic theory of thin liquid films including line tension effects. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 13(3) :100 – 106, 2008.
- [110] K. Tu, D. J. Tobias, J. K. Blasie, and M. L. Klein. Molecular dynamics investigation of the structure of a fully hydrated gel-phase dipalmitoylphosphatidylcholine bilayer. *Biophysical Journal*, 70(2) :595–608, 1996.
- [111] A. S. Utada, E. Lorenceau, D. R. Link, P. D. Kaplan, H. A. Stone, and D. A. Weitz. Monodisperse Double Emulsions Generated from a Microcapillary Device. *Science*, 308(5721) :537–541, 2005.
- [112] D. S. Valkovska, K. D. Danov, and I. B. Ivanov. Stability of draining plane-parallel films containing surfactants. *Advances In Colloid And Interface Science*, 96(1-3) :101–129, February 2002.
- [113] Z. Vasilkoski, A. T. Esser, T. R. Gowrishankar, and J. C. Weaver. Membrane electroporation : The absolute rate equation and nanosecond time scale pore creation. *Physical Review E*, 74(2), 2006.
- [114] A. Vrij. Polymers at interfaces and the interactions in colloidal dispersions. *Pure&Applied Chemistry*, 48 :471–483, 1976.
- [115] A. VRIJ and J. T. OVERBEEK. Rupture of thin liquid films due to spontaneous fluctuations in thickness. *Journal Of The American Chemical Society*, 90(12) :3074–&, 1968.
- [116] T. Ward, M. Faivre, M. Abkarian, and H. A. Stone. Microfluidic flow focusing : Drop size and scaling in pressure versus flow-rate-driven pumping. *Electrophoresis*, 26(19) :3716–3724, October 2005.
- [117] James C. Weaver and Yu.A. Chizmadzhev. Theory of electroporation : A review. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 41(2) :135 – 160, 1996.
- [118] George M. Whitesides. The origins and the future of microfluidics. *Nature*, 442(7101) :368–373, July 2006.
- [119] T. J. Williams, A. G. Bailey, and M. T. Thew. The electrostatic destabilisation of water-in-oil emulsions in turbulent flow. *Electrostatics 1995*, 143 :13–16, 1995.

-
- [120] N. D. Winter and G. C. Schatz. Coarse-grained molecular dynamics study of permeability enhancement in dppc bilayers by incorporation of lysolipid. *Journal of Physical Chemistry B*, 114(15) :5053–5060, 2010.
- [121] Tetsuya Yamamoto, Said Aranda-Espinoza, Rumiana Dimova, and Reinhard Lipowsky. Stability of spherical vesicles in electric fields. *Langmuir*, 26(14) :12390–12407, 2010.
- [122] Hu Y. Thomas Leal L. Gary Yang Hong, Park C. Charles. The coalescence of two equal-sized drops in a two-dimensional linear flow. *Physics of Fluids*, 13-5 :1087–1106, 2001.
- [123] YOSANG YOON, MARCOS BORRELL, C. CHARLES PARK, and L. GARY LEAL. Viscosity ratio effects on the coalescence of two equal-sized drops in a two-dimensional linear flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 525(-1) :355–379, 2005.