HAL
open science

Rupture d'interfaces en présence d'agents de surface

Matthieu Roché

To cite this version:

Matthieu Roché. Rupture d'interfaces en présence d'agents de surface. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2008. Français. NNT : . tel-00407180

HAL Id: tel-00407180

https://theses.hal.science/tel-00407180

Submitted on 23 Jul 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

$N°$d'ordre : 3753

THÈSE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

PAR **Matthieu Roché**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : LASER, MATIÈRE ET NANOSCIENCES

****

Rupture d'interfaces en présence d'agents de surface

****

Soutenue le 19 Décembre 2008

Après avis de :

M. Jens Eggers	Professeur, School of Mathematics, Bristol
M. Christophe Clanet	Chargé de Recherche, PMMH – ESPCI, Paris

Devant la commission d'examen formée de :

M. Daniel Bonn	Professeur, Van der Waals-Zeeman Instituut, Amsterdam	**Président**
M. Jens Eggers	Professeur, School of Mathematics, University of Bristol	**Rapporteur**
M. Christophe Clanet	Chargé de recherche, PMMH – ESPCI, Paris	**Rapporteur**
M. Pascal Panizza	Professeur, IPR, Université Rennes I	**Examinateur**
M. Jean-Pierre Delville	Directeur de Recherche, CPMOH, Université Bordeaux I	**Examinateur**
M. Hamid Kellay	Professeur, CPMOH, Université Bordeaux I	**Directeur de thèse**

– 2008 –

Remerciements

Jens EGGERS et Christophe CLANET m'ont fait l'honneur de juger la qualité de mes travaux en tant que rapporteurs de mon manuscrit. Ils ont aussi pris part au jury de ma soutenance, aux côtés de Daniel BONN, Jean-Pierre DELVILLE et Pascal PANIZZA, rendant cet exposé tonique et vivant ; qu'ils soient tous chaleureusement remerciés de leur implication. Un merci plus particulier à Pascal, qui m'a mis le pied à l'étrier en DEA (déjà)...

J'ai oublié un membre du jury de thèse, pour mieux le remercier. Hamid KELLAY m'a guidé sur le long chemin de la recherche au cours de ces 3 années. J'espère avoir acquis des «tripes en métal» à la hauteur de l'énergie qu'il a dépensée en m'encadrant, dans la rigueur et la bonne humeur. Ces quelques mots ne rendent pas justice à la valeur de tout ce que j'ai appris (et continue d'apprendre) à son contact. Encore une fois, merci !

Les autres permanents de l'équipe «Instabilités interfaciales et turbulence à basse dimension», Yacine AMAROUCHENE et Jean-François BOUDET, ont largement contribué à la bonne ambiance au sein de l'équipe pendant ces 3 années. Tant d'un point de vue scientifique qu'humain, ils savent de quoi ils parlent. J'espère que nous aurons d'autres occasions de ferrailler, tant sur des discussions scientifiques qu'une raquette de squash (ou une fourchette et un verre) à la main !

Cette thèse n'aurait pas été la même sans mes deux compagnons de route, Fanny SEYCHELLES et Nicolas FRANÇOIS, alias Fannouche et le père FRANÇOIS. En un mot : la gagne... En une phrase (pronominale, à la façon melunaise) : une curiosité intarissable, une détermination à toute épreuve, une bonne humeur proverbiale et de grands, très grands moments de rire et de détente.

La troupe de doctorants et jeunes maîtres de conférence que j'ai côtoyés au cours de ces 3 années, essentiellement constituée de championnes (d'aucuns les appellent Françoise...) et de champions, m'a offert de nombreux moments inoubliables. Merci à Yann (Yec'hed mat !), Louis, François (là où il passe, les salopettes se surpassent), Bruno, Stéph, David, Julien, Pierre (LE champion), Hélène, Silvia, Jonah, Émilie, Pinar, Gilles, Vivien, J.B, Matthieu.

Touati DOUAR, Eddie MAILLARD et Sandra BOSIO ont permis à l'ignorant en mécanique que j'étais de (beaucoup) progresser et de se frotter à la conception de montages mécaniques, dont l'exploitation n'apparaît malheureusement pas dans ces pages. Merci aussi à Laurence QUÉMARD (notre Mère à tous !), Laurette et Jacky GENESTE, Suzanne BESSUS et Annie COMMARMOND pour leur efficacité et leur gentillesse.

Je n'en serai pas arrivé là sans ma famille, et mes amis de tous horizons. Leur soutien indéfectible m'a permis de surmonter les moments épineux comme de profiter des instants heureux. Merci d'avoir toujours cru en moi.

Rennes, le 17 Mai 2009
Matthieu ROCHÉ

À mes parents et mes frères,
À Louise et Roger,
À Yvette et Patrick

Table des matières

Avant-propos **1**

1 Rupture d'interfaces fluides **3**
1.1 Instabilité des jets 3
1.2 Dynamique non-linéaire proche de la rupture 6
1.2.1 Rupture d'un jet dans un milieu non-visqueux 6
1.2.2 Rupture dans un environnement de viscosité finie . . . 9
1.2.3 Régimes asymptotiques, $Oh \gg 1$ et $Oh \ll 1$ 12
1.3 Effets des surfactants 15
1.4 Rupture de fluides polymériques 17
1.5 Motivation de l'étude 21

2 Techniques expérimentales **23**
2.1 Préparation des solutions continues 23
2.1.1 Solutions aqueuses de SDS 23
2.1.2 Solutions aqueuses de PVA 24
2.1.3 Solution aqueuse de SDS/PVA 24
2.2 Le 4'-Pentyl-4-cyanobiphényle (5CB) 25
2.2.1 Description 25
2.2.2 Interaction du 5CB avec les agents de surface 26
2.2.3 Rhéologie 27
2.3 Flow-focusing en microfluidique 28
2.3.1 Description du système 28
2.3.2 Obtention du canal par lithographie douce 30
2.3.3 Montage expérimental 32
2.3.4 Résolution des problèmes de mouillage 33
2.3.5 Protocole expérimental 34
2.4 Traitement des données 35

3 Rupture en présence de SDS **37**
3.1 Résultats . . . 37
3.1.1 Visualisations du cou . . . 38
3.1.2 Dynamique de $\mathbf{h_{min}}$ en fonction du temps . . . 41
3.1.3 Dynamique temporelle de $\mathbf{z_{h_{min}}}$ . . . 44
3.2 Interprétation - Discussion . . . 47
3.2.1 Variation de la vitesse d'amincissement $\mathbf{v}$ . . . 47
3.2.2 Morphologie du cou . . . 56
3.2.3 Influence de la concentration en surfactant . . . 57
3.3 Conclusion . . . 61

4 Rupture en présence de PVA **65**
4.1 Problématique . . . 66
4.2 Résultats . . . 67
4.2.1 Visualisation du cou . . . 68
4.2.2 Dynamique temporelle de h_{min} . . . 72
4.2.3 Déplacement du minimum : variation de $\mathbf{z_{h_{min}}}$ . . . 76
4.3 Interprétation - Discussion . . . 79
4.3.1 Contribution des polymères à l'amincissement . . . 80
4.3.2 Influence de la concentration en surfactant . . . 83
4.4 Conclusion . . . 89

5 Étude des profils du cou **91**
5.1 Adimensionnement des profils . . . 92
5.2 Profils en présence de surfactant . . . 93
5.2.1 Mode à deux régimes linéaires . . . 93
5.2.2 Mode à trois régimes linéaires . . . 95
5.2.3 Discussion . . . 97
5.3 Profils en présence de PVA . . . 99
5.3.1 Description des profils . . . 99
5.3.2 Discussion . . . 101
5.4 Conclusion . . . 102

Conclusion **103**

Avant-propos

Les dispersions de cristaux liquides sont d'un intérêt capital dans de nombreuses applications industrielles. Citons par exemple la fabrication de dispositifs optiques tels que les écrans LCD de nos ordinateurs [1], des modulateurs de phase, des polariseurs [2], ...Dans ces applications, des paramètres de la dispersion tels que la taille des gouttes et sa distribution vont influencer la qualité des dispositifs.

D'un point de vue fondamental, les gouttes de cristal liquide sont utilisées tant pour leur étude propre que comme des objets manipulables. Par exemple, de nombreux travaux se sont attachés à étudier la façon dont le cristal liquide s'arrange lorsqu'il est confiné dans une goutte dont on varie les propriétés de surface, ou l'environnement (écoulement,...) [3, 4]. Il a aussi été démontré que ces gouttes pouvaient être utilisées comme des capteurs en micro-rhéologie [5].

Les cristaux liquides sont caractérisés par une orientation à longue distance des molécules les constituant. Lorsqu'ils sont confinés en gouttes, cette orientation est profondément influencée. En particulier, elle est très sensible aux propriétés de l'interface entre la goutte et le milieu extérieur. Les propriétés mécaniques et optiques des gouttes dépendent de cette orientation. Il apparaît évident que sa maîtrise est un point crucial dans l'élaboration de dispersions de cristaux liquides.

L'ajout de molécules actives à l'interface cristal liquide – fluide externe permet d'obtenir le contrôle de l'orientation des molécules à l'interface. Il est ainsi possible de forcer un cristal liquide à s'orienter perpendiculairement ou parallèlement à une interface. Il a été démontré que des émulsions de cristal liquide avec des propriétés orientationnelles bien définies au sein des gouttes pouvaient être obtenues suivant la nature du surfactant [1].

Contrôler la taille des gouttes produites est une des principales difficultés rencontrées dans la production d'émulsion. La taille est un paramètre important dans le cadre du contrôle de l'orientation du cristal liquide à l'intérieur de la goutte par un champ électrique externe. Une variation de la largeur de la distribution de tailles peut par exemple modifier la transmission lumineuse

d'un dispositif optique [2]. Les techniques de micro-fluidiques développées ces dernières années fournissent diverses méthodes permettant la production de gouttes dont la taille est très contrôlée.

Lors de la formation d'une goutte, des gouttes secondaires, appelées satellites, peuvent être produites. Ces gouttes ont des caractéristiques très différentes de celles de la goutte principale, en particulier sur leur taille [6]. À cause de ce phénomène, produire des distributions de gouttes mono-disperses peut se révéler une tâche difficile. Pour comprendre la formation des satellites, le processus de formation et de détachement de la goutte doit être exploré. En effet, la production de satellites dépend entièrement de la façon dont le cou reliant la goutte à son réservoir s'amincit au cours du temps.

Nous avons étudié la production de gouttes d'un cristal liquide nématique, le 4'-pentyl-4-cyanobiphényle (5CB), dans une phase continue aqueuse dans des canaux en micro-fluidique. Cette étude a été motivée par la volonté de produire des gouttes mono-disperses de cristal liquide pour la réalisation de capteurs de contrainte de petite taille dans un écoulement. Nous nous sommes intéressés à la façon dont la goutte se détache du réservoir de cristal liquide en présence de l'écoulement externe d'une solution aqueuse contenant une molécule active à l'interface eau – 5CB. Les molécules utilisées sont un surfactant, le SDS (Sodium Dodécyle Sulfate), et un polymère, le PVA (Poly (vinyle alcool)). En effet, la présence de molécules actives à la surface devrait modifier la dynamique d'amincissement du cou reliant la goutte en formation au réservoir, en influençant la valeur de la tension de surface [7, 8, 9].

Dans un premier temps, nous allons exposer les connaissances actuelles concernant la rupture d'interface entre deux fluides, menant à la production d'une goutte. Puis nous décrirons les techniques expérimentales que nous avons utilisées. Nous présenterons et discuterons ensuite les résultats obtenus lorsque la phase aqueuse externe contient un surfactant, le SDS. Puis une étude de la formation de gouttes de cristal liquide en présence d'un polymère, le PVA, sera décrite. Enfin, nous terminerons sur une discussion des profils adoptés par le cou à l'arrière de la goutte en formation.

Chapitre 1

Dynamique de la rupture d'interfaces entre 2 fluides

L'observation des gouttes est très fréquente dans la vie quotidienne [6] [10]. Il est par exemple très facile de produire des gouttes d'eau depuis un robinet dans une cuisine. Elles résultent de la rupture de l'interface entre le fluide dispersé et le mileu externe. Leurs mécanismes de formation sont étudiés depuis plus de 300 ans, sur une variété de systèmes expérimentaux (détachement d'une goutte depuis un orifice, pont liquide, ...).

Comprendre la formation des gouttes est capital pour maîtriser de nombreux processus industriels. Citons par exemple l'impression par jet d'encre. La précision de l'impression est déterminée par la capacité à produire des gouttes d'encre de volume identique, qui seront déviées de la même façon lors du passage entre les deux électrodes contrôlant l'impression.

D'un point de vue fondamental, une large gamme de propriétés des fluides intervient à différents instants dans la phase de rupture menant à la séparation de la goutte (capillarité, viscosité, fluctuations thermiques, ...). Déterminer leurs contributions est un problème délicat. Dans le même temps, plusieurs quantités (vitesse, pression capillaire, ...) divergent. C'est donc un système modèle simple pour l'étude des singularités.

1.1 Déstabilisation capillaire des jets fluides

Les premières études concernant les gouttes aboutissaient au constat qu'un jet d'eau se sépare en gouttes après un certain temps. Cette brisure était imputée à l'amincissement du jet sous l'action de la gravité. Or, un modèle simple montre que l'application de forces externes uniformes telles la gravité ne peut mener à une rupture en un temps fini. En effet, le taux

de décroissance de la section minimale du jet est alors proportionnel à cette même section minimale multipliée par un gradient de vitesse. Dans le cas de forces uniformes, ce gradient est constant. La décroissance du rayon minimal du jet serait donc exponentielle au mieux, et la rupture ne se ferait qu'en un temps très long, voire infini.

SAVART [11] mit en évidence la croissance d'ondulations à la surface d'un jet d'eau de taille millimétrique. Il remarqua de plus que la rupture du jet en gouttes se produisait indépendamment de la direction du jet par rapport à la gravité. La cause de ce phénomène dépend donc d'une caractéristique intrinsèque aux fluides.PLATEAU [12] relia l'existence de ces ondulations à une manifestation de la tension de surface, découverte au début du XIX^{e}siècle par YOUNG [13] et LAPLACE [14]. Ces ondulations, de grande longueur d'onde, réduisent l'énergie de surface du système, un processus favorisé par la tension superficielle. Cependant, si seule la tension de surface intervenait dans ce problème, le cylindre de fluide devrait se ramener à une seule sphère, en contradiction avec l'observation expérimentale de plusieurs gouttes.

Lord RAYLEIGH [15] amena une explication théorique aux observations de SAVART et de PLATEAU. Il remarqua que la capillarité luttait contre l'inertie dans la déstabilisation de l'interface du jet. Dans son étude, il supposa ce jet de rayon R, infiniment long, non-visqueux, et son interface soumise à de petites perturbations. Dans une approximation linéaire, l'ensemble des perturbations peut être décomposé en modes normaux, de la forme :

$$\mathrm{r} = \mathrm{R}(1 + \exp(ik - \omega t)) \tag{1.1}$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \tag{1.2}$$

L'analyse des déformations de l'interface aboutit à la relation de dispersion suivante :

$$(\frac{\omega}{\omega_0})^2 = \frac{I_1(x)}{I_0(x)} x(1 - x^2) \tag{1.3}$$

$$\omega_0 = (\frac{\gamma}{\rho \mathrm{R}^3})^{\frac{1}{2}} \tag{1.4}$$

$I_0(x)$ et $I_1(x)$ sont les fonctions de BESSEL d'ordre 0 et 1 respectivement, $x = k\mathrm{R}$, et ρ est la densité du fluide. $t_0 = \frac{1}{\omega_0}$ est le temps caractéristique menant à la rupture de l'interface, de l'ordre de 4 ms pour un cylindre d'eau millimétrique. La relation 1.3 indique que seuls les modes pour lesquels $x \leq 1$ ont un taux de croissance ω réel.

Un exemple de relation de dispersion obtenue pour un cylindre d'eau de rayon r est présenté fig 1.1. L'amplification est maximale pour le mode $x = x_R = 0{,}697$, correspondant à une longueur d'onde $\lambda_R = 9{,}01$ r pour la perturbation. L'accord entre les données expérimentales et la prévision théorique est excellent.

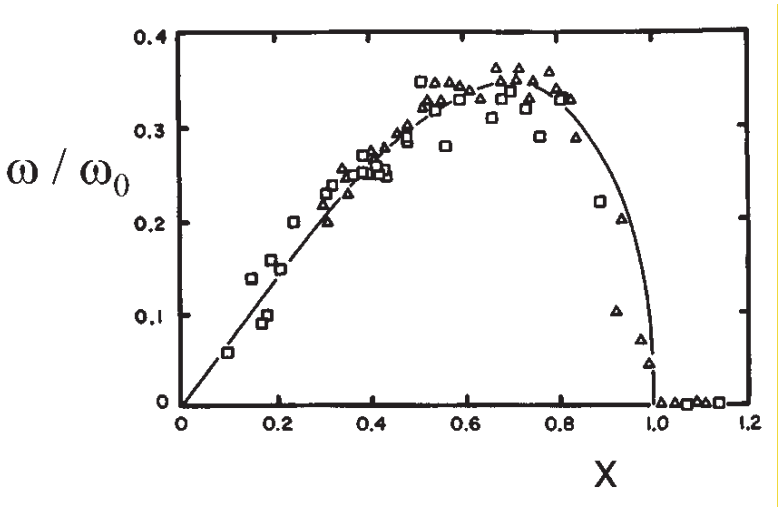


FIGURE 1.1 – Comparaison de la relation de dispersion expérimentale d'un cylindre d'eau de rayon r (carrés et triangles ouverts) à la relation de dispersion prévue par le modèle de Rayleigh (trait continu). L'amplification est maximale pour le mode $x = x_R = 0{,}697$, correspondant à une longueur d'onde $\lambda_R = 9{,}01$r pour la perturbation. Tiré de [6].

Cette analyse de stabilité linéaire a été généralisée au cas d'un fluide de viscosité η par WEBER [16] et CHANDRASEKHAR [17]. Le cas d'un cylindre de viscosité η_1 baigné par un fluide de viscosité η_2 a été traité par TOMOTIKA [18]. La longueur d'onde du mode le plus amplifié et son taux de croissance varient alors avec le rapport des viscosités.

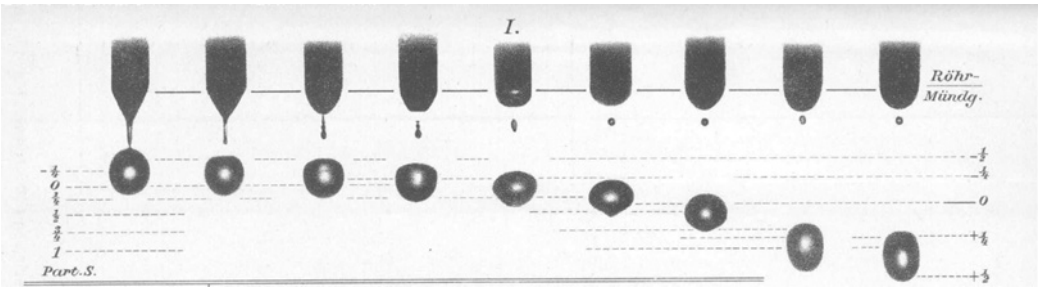


FIGURE 1.2 – Rupture derrière une goutte d'eau en formation depuis une pipette. Une fois la goutte détachée, le cou retourne vers le réservoir. L'extrémité proche de la pipette s'amincit à son tour, et une goutte satellite est produite. Tiré de [10].

Néanmoins, cette analyse ne permet pas la description de la dynamique de rupture jusqu'à la séparation de la goutte. Des gouttes secondaires, appelées satellites, peuvent se former (cf. fig. 1.2). Proche de la rupture, la déformation de l'interface n'est plus sinusoïdale ni symétrique. La description doit alors prendre en compte des effets non-linéaires.

1.2 Dynamique non-linéaire proche de la rupture

1.2.1 Rupture d'un jet dans un milieu non-visqueux

À l'approche de la rupture, il y a séparation d'échelle entre les longueurs caractéristiques initiales (diamètre de l'orifice dans le cas du détachement d'une goutte, largeur du pont capillaire, ...) et les dimensions spatiales du cou, qui tendent vers 0. Pour un fluide de viscosité cinématique $\nu = \frac{\eta}{\rho}$, de masse volumique ρ, et ayant une tension interfaciale γ avec le milieu externe non-visqueux, les échelles de temps et de longueur sont définies entièrement à partir de ses propriétés intrinsèques [19] :

$$l_\nu = \frac{\nu^2 \rho}{\gamma} \tag{1.5}$$

$$t_\nu = \frac{\nu^3 \rho^2}{\gamma^2} \tag{1.6}$$

Le fluide est caractérisé par le nombre d'Ohnesorge :

$$Oh = \nu \sqrt{\frac{\rho}{l_0 \gamma}} = \sqrt{\frac{l_\nu}{l_0}} \tag{1.7}$$

où l_0 est une dimension caractéristique du système (diamètre de l'orifice par exemple). Oh compare l'importance des effets visqueux et inertiels sur les effets capillaires. Lorsque $l_0 \sim l_\nu$, $Oh \sim 1$, et tous les effets ont même amplitude.

L'évolution du rayon $h(z,t)$ du cou est directement reliée à l'écoulement interne. Dans sa forme la plus générale, il est décrit par les équations de Navier-Stokes. Sa description est simplifiée par l'hypothèse de lubrification : l'écoulement est essentiellement dirigé parallèlement à l'axe du cou, aux temps proches de la rupture. Il est de plus axisymétrique. Sous ces hypothèses, un développement en puissances de la coordonnée radiale r des

champs de pression et de vitesse permet de réduire le problème tridimensionnel à une situation unidimensionnelle décrite par un système de 3 équations différentielles [6].

La nature des échelles l_ν et t_ν implique que la dynamique proche de la rupture est indépendante de l'environnement [20]. Il est alors naturel d'introduire l'hypothèse d'universalité des profils du cou dans les derniers instants. Dans ce cadre, toutes les grandeurs du système sont exprimables en fonction de l_ν et t_ν, en particulier :

$$h(z,t) = l_\nu \left|t'\right|^\alpha \Phi(\xi) \tag{1.8}$$

$$v(z,t) = \frac{l_\nu}{t_\nu} \left|t'\right|^{-\beta} \Psi(\xi) \tag{1.9}$$

$$\text{avec } t' = \frac{(t_0 - t)}{t_\nu}$$

$$\xi = \frac{(z - z_0)}{l_\nu} \left|\frac{(t_0 - t)}{t_\nu}\right|^{-\frac{1}{2}}$$

$v(z,t)$ est la vitesse radiale au sein du cou. $\Phi(\xi)$ et $\Psi(\xi)$ sont des fonctions universelles arbitraires de la variable ξ. α et β sont déterminés à partir d'une balance des contraintes visqueuses, capillaires et inertielles :

$$\gamma \frac{\partial h^{-1}}{\partial z} \sim \rho \frac{\partial v}{\partial t} \sim \eta \frac{\partial^2 v}{\partial z^2}$$

donnant $\alpha = 1$ et $\beta = \frac{1}{2}$.

L'injection de $h(z,t)$ et $v(z,t)$ dans les équations de lubrification donne deux équations différentielles simples pour $\Phi(\xi)$ et $\Psi(\xi)$ définissant entièrement le problème. Leur résolution indique que $\Phi(\xi)$ et $\Psi(\xi)$ sont asymétriques par rapport à un axe perpendicualire au cou passant par $z_{h_{min}}$ [6]. Elle fournit une expression de la dynamique temporelle du rayon du cou, et en particulier de son minimum $h_{min}(t)$ [20] :

$$h_{min}(t) = 0,0304(\frac{\gamma}{\eta})(t_0 - t) \tag{1.10}$$

Cette loi d'évolution du rayon minimal du cou est caractéristique du régime d'aminicissement d'Eggers.

Le régime d'Eggers, est observable lorsque $h(z,t) \leq l_\nu$. Pour un fluide peu visqueux comme l'eau, l_ν est nanométrique (cf. tableau 1.1). l_0 est en général très supérieur à l_ν ($Oh \ll 1$). La vérification de l'existence du régime d'Eggers dans ce cas est inaccessible à l'heure actuelle. En revanche, ce

régime a été observé pour des fluides pour lesquels $Oh \gg 1$ (mélanges de glycérol et d'eau). l_ν est de l'ordre de quelques centaines de micromètres [21, 22], une dimension accessible avec les moyens expérimentaux actuels. Comme le montre la fig. 1.3, l'accord entre les profils prédits par la théorie et l'expérience est excellent.

	Mercure	Eau	Glycérol
ν (cm^2/s)	0,0012	0,01	11,8
$\frac{\gamma}{\rho}$ ($\mathrm{cm}^3/\mathrm{s}^2$)	34,7	72,9	50,3
l_ν (cm)	$4,2.10^{-8}$	$1,38.10^{-6}$	$2,79$
t_ν (s)	$1,4.10^{-12}$	$1,91.10^{-10}$	$0,652$

Table 1.1 – Quelques valeurs des échelles intrinsèques de longueur l_ν et de temps t_ν. La tension de surface γ considérée est pour l'interface fluide/ air. D'après [6].

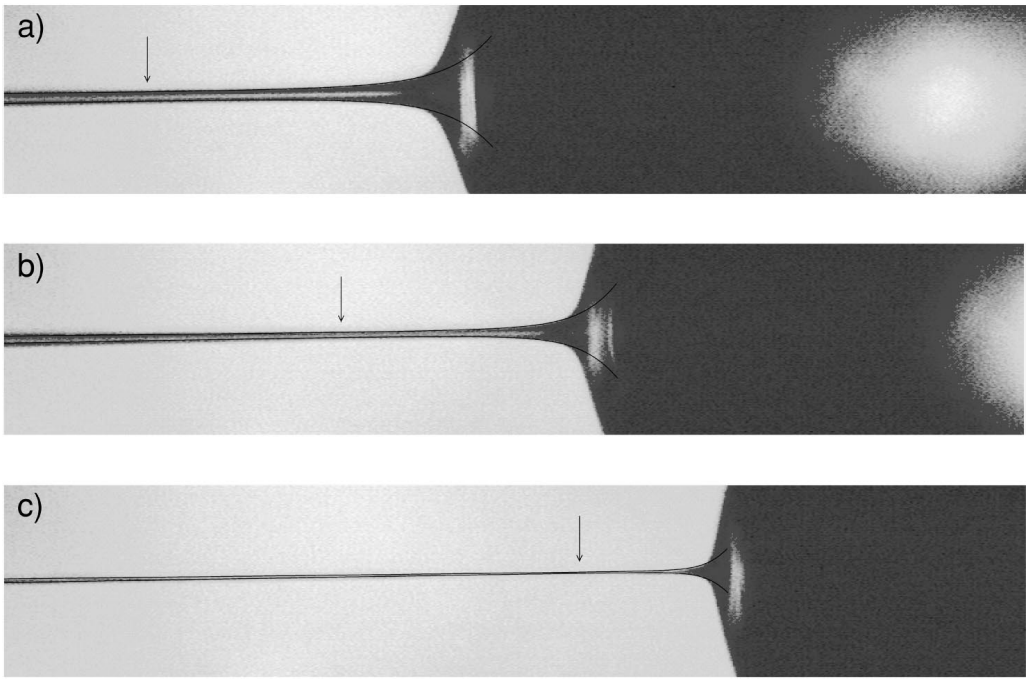


Figure 1.3 – Images du cou dans les derniers instants avant la rupture. Le fluide est un mélange d'eau et de glycérol, pour lequel $l_\nu = 274,5\mu$m et $t_\nu = 627,9\mu$s. Les profils théoriques (traits continus) sont superposés aux profils expérimentaux. Tiré de [6].

Le modèle développé par Eggers ne prend pas en compte les effets de la viscosité du fluide externe. Nous allons les détailler dans la section suivante.

1.2.2 Rupture dans un environnement de viscosité finie

La prise en compte du fluide externe dans la dynamique de rupture du cou est assez récente. Le système classique de ces études est représentée fig. 1.4.

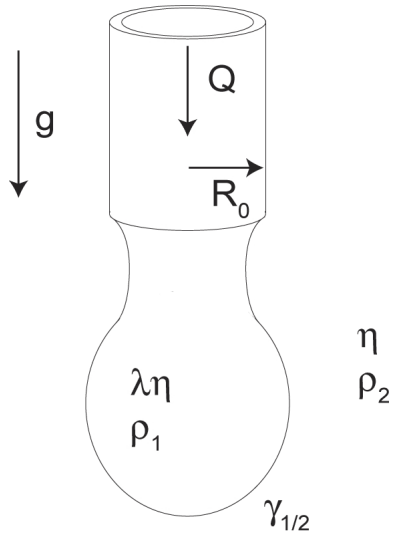


FIGURE 1.4 – Rupture à deux fluides de viscosité finie. Les viscosités sont exprimées en fonction de la viscosité externe η. Le fluide dispersé est délivré à un débit Q. Le milieu extérieur est de dimensions infinies. Inspiré de [23].

Cette configuration expérimentale est caractérisée par la tension interfaciale entre les deux fluides $\gamma_{1/2}$, leurs densités respectives ρ_1 et ρ_2, le rapport λ de la viscosité du fluide interne $\eta_1 = \lambda\eta$ sur la viscosité externe $\eta_2 = \eta$, et le nombre de BOND, $B = \frac{\Delta\rho g R_0^2}{\gamma}$. ZHANG *et al.* [23] ont montré par simulation numérique de ce système que la forme du cou proche de la rupture dépendait non seulement de λ, mais aussi des nombres capillaires des écoulements externe C_{out} et interne C_{in} (cf fig. 1.5) :

$$\begin{aligned} C_{in} &= \frac{\eta V}{\gamma_{1/2}} \\ C_{out} &= \frac{\eta U_\infty}{\gamma_{1/2}} \end{aligned}$$

V est la vitesse moyenne de l'écoulement dans le capillaire, U_∞ est la vitesse stationnaire uniforme dans le fluide externe.

La dépendance de l'allure du profil en fonction de λ a fait l'objet de plusieurs études par la suite. Supposons que le fluide interne ait atteint le

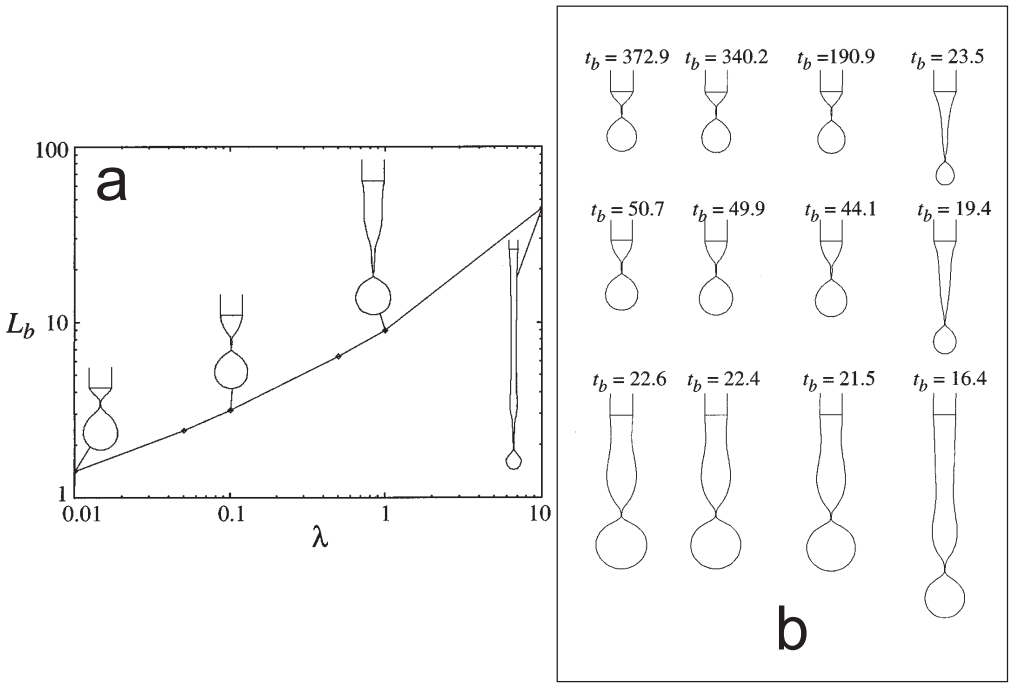


FIGURE 1.5 – a) Dépendance du profil du cou sur le rapport des viscosités λ. La distance de rupture par rapport à l'extrémité du capillaire L_b augmente avec λ. b) Dépendance du profil du cou sur les nombres capillaires C_{out} et C_{in}, $\lambda = 0,1$ et $B = 0,5$. C_{out} varie de gauche à droite, respectivement égal à 0, 10^{-2}, 10^{-1} et 1. C_{in} varie de haut en bas, respectivement égal à 10^{-2}, 10^{-1} et 1. Tiré de [23].

régime d'EGGERS, et que $\lambda = 1$. Le fluide externe est initialement au repos. L'écoulement à l'intérieur du cou donne naissance à un écoulement dans la phase externe [24]. La vorticité de cet écoulement va diffuser sur une distance de l'ordre de :

$$\begin{aligned} l_{diff} &= (\frac{\eta\tau}{\rho_2})^{\frac{1}{2}} \\ \tau &= t_0 - t \end{aligned} \tag{1.11}$$

Or, nous avons vu que $h \sim \tau$ dans le régime d'EGGERS. l_{diff} correspond à plusieurs fois h quand $\tau \to 0$. Un écoulement visqueux s'établit donc dans la phase externe, exerçant une contrainte de cisaillement σ_{ext} sur le cou :

$$\sigma_{ext} \sim \eta \frac{\partial v}{\partial r}$$

r varie comme h. A partir des scalings de h et v obtenus pour le régime d'EGGERS, il est déduit que la containte visqueuse externe est proportionnelle

à $\tau^{-5/2}$, les autres contraintes étant proportionnelles à $\tau^{-3/2}$. Cette contrainte devient non négligeable à l'approche de la rupture ! Elle freine l'écoulement interne, et amoindrit l'importance de la contrainte inertielle. Un régime de STOKES succède donc au régime d'EGGERS aux temps proches de la rupture.

Dans ce cadre, la balance des contraintes :

$$\gamma \frac{\partial h^{-1}}{\partial z} \sim \lambda \eta \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \sim \eta \frac{\partial^2 v}{\partial r^2} \tag{1.12}$$

donne les dépendances suivantes pour h, v et z :

$$z \sim \lambda^{1/2} \frac{\gamma \tau}{\eta} \tag{1.13}$$

$$h \sim \frac{\gamma \tau}{\eta} \tag{1.14}$$

$$v \sim \lambda^{1/2} \frac{\gamma}{\eta} \tag{1.15}$$

Par simulation numérique, LISTER *et al.* ont avancé que ce régime était auto-similaire [24]. Ses échelles caractéristiques de longeur et de temps sont :

$$l_{LS} = \frac{l_\nu}{\lambda} \tag{1.16}$$

$$t_{LS} = \frac{t_\nu}{\lambda} \tag{1.17}$$

Les expériences [25, 26] ont validé en partie cette nouvelle balance de contraintes dans le cas $\lambda = 1$. Les profils du cou pour $t \sim t_0$ sont asymétriques par rapport à un axe perpendiculaire au cou passant par le minimum (cf. fig. 1.6).

Le test de l'auto-similarité des profils proche de la rupture nécessite de passer par un redimensionnement spatial subtil du profil et de la coordonnée axiale. Contrairement à ce que prédit le scaling 1.15, la vitesse axiale augmente à l'approche de la rupture [24]. Ceci est pris en compte dans le test de auto-similarité en utilisant le redimensionnement suivant :

$$\xi = \frac{z - z_{h_{min}}(t)}{h_{min}(t)}$$

$$H(\xi) = \frac{h(z,t)}{h_{min}(t)}$$

La superposition excellente des profils démontre leur auto-similarité (fig. 1.6.b). Leur forme conique est en excellent accord avec la description des

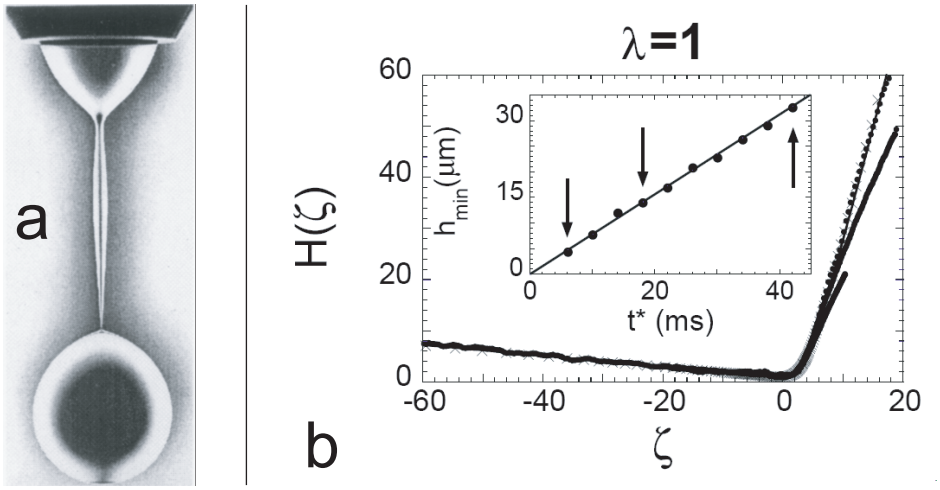


FIGURE 1.6 – a) Image du cou formé par la glycérine ($\nu_{gly} = 9,5$ St) dans un environnement de PDMS ($\nu_{PDMS} = 10$ St). Le profil est asymétrique autour du minimum, formant deux cônes. b) Test de l'auto-similarité sur les profils proches de la rupture. Les points pleins sont expérimentaux, les croix représentent le profil final donné par la simulation. En insert, évolution temporelle du rayon minimum du cou h_{min}. Les flèches indiquent les points pour lesquels les profils ont été adimensionnés (voir texte pour la méthode adimensionnelle). Tiré de [25]

profils donné par LISTER et STONE. De façon analogue au régime d'EGGERS, des formes auto-similaires peuvent décrire le profil et la vitesse au cours du temps, et notamment l'évolution de son rayon minimum :

$$\begin{aligned} h_{min}(t) &= H_0 v_\eta t' \\ v_\eta &= \frac{\gamma}{\eta} \end{aligned}$$

où H_0 est une fonction auto-similaire. Elle est dépendante du contraste de viscosité [25, 26, 27]. La variation de H_0 avec λ est présentée fig. 1.7.

De la même façon, les pentes caractéristiques des cônes de chaque côté du minimum varient avec λ (fig. 1.8), sur un ordre de grandeur.

Cette description a été étendue aux cas $\lambda \ll 1$ et $\lambda \gg 1$ par SIEROU *et al.* [28]. Dans ces cas extrêmes, l'asymétrie des profils est conservée. Les profils sont caractérisés par deux cônes de par et d'autre du minimum dans la limite $\lambda \gg 1$. Les pentes des cônes sont inférieures à 90°. Dans le cas $\lambda \ll 1$, les pentes sont faibles de chaque côté du minimum.

1.2.3 Régimes asymptotiques, $Oh \gg 1$ et $Oh \ll 1$

Le comportement dynamique de l'interface à des temps supérieurs à t_ν a été décrit avec succès par des démarches auto-similaires [29, 30]. Les

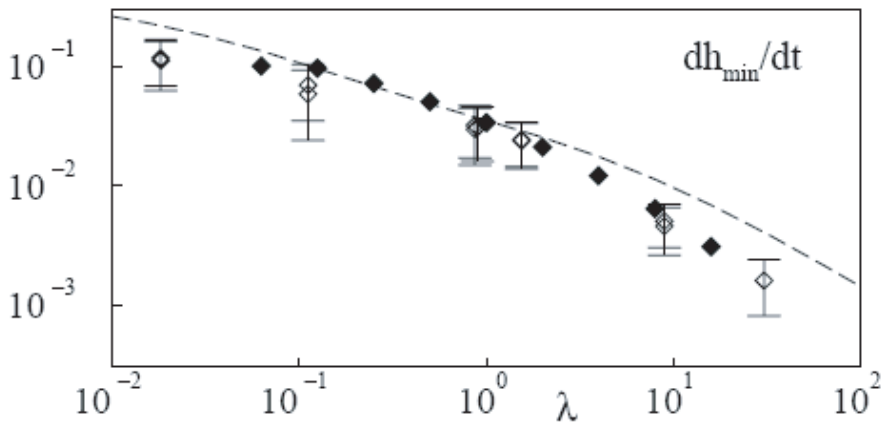


FIGURE 1.7 – Évolution de la valeur minimale H_0 de la fonction autosimilaire avec le contraste de viscosité. Les diamants ouverts représentent les données expérimentales de COHEN et al [25]. Les diamants pleins sont issus d'une simulation numérique proposée par ZHANG et al [27]. Le trait pointillé représente le taux de croissance maximum prévue par une analyse de stabilité linéaire [18]. Tiré de [27].

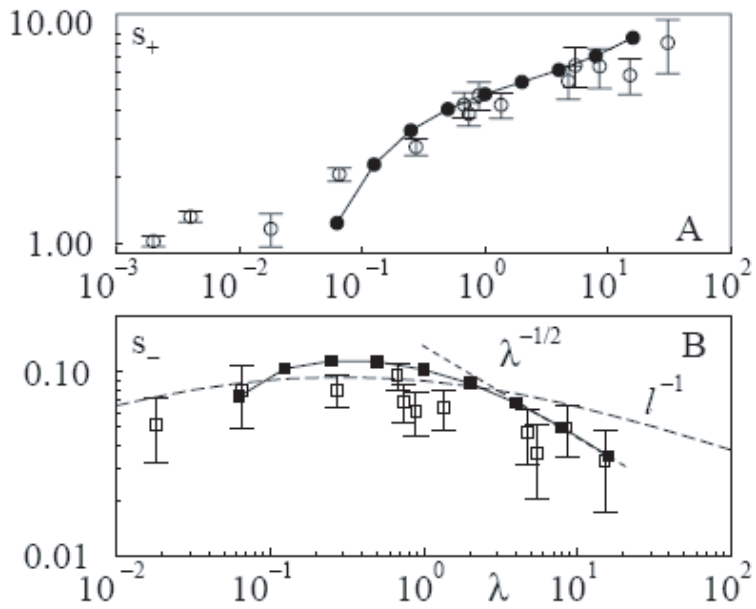


FIGURE 1.8 – Évolution des pentes caractéristiques des cônes de part et d'autre du minimum h_{min} du cou. s^+ est la pente du cône le plus raide, s^- la pente du cône le plus doux. Tiré de [27].

contraintes en jeu dans la description de ces régimes dépendent en fait de l'amplitude du rayon initial du jet r_0 par rapport à l_ν, en d'autres termes de la valeur d'Oh.

Lorsque $Oh \gg 1$, l'écoulement dans le jet est initialement un écoulement de STOKES. Ce régime, dit de PAPAGEORGIOU, est caractérisé par la balance visco-capillaires des contraintes [30] :

$$\gamma \frac{\partial h^{-1}}{\partial z} \sim \eta \frac{\partial^2 v}{\partial z^2}$$

aboutit aux scalings suivants :

$$h \sim r_0 \frac{\tau}{t_0} \tag{1.18}$$

$$z \sim r_0 (\frac{\tau}{t_0})^\beta \tag{1.19}$$

$$v \sim \frac{\gamma}{\eta} (\frac{\tau}{t_0})^{\beta-1} \tag{1.20}$$

avec la relation supplémentaire $v = \frac{z}{\tau}$. t_0 est le temps de RAYLEIGH défini à la section 1.1.

L'analyse complète similaire à celle décrite dans la section 1.2.1 fournit une valeur $\beta = 0,175$. Elle indique d'autre part que l'évolution temporelle du rayon minimal du cou h_{min} est décrite par :

$$h_{min} = 0,0708 \frac{\gamma}{\eta} \tau \tag{1.21}$$

De plus, le régime de PAPAGEORGIOU se différencie du régime d'EGGERS par la nature symétrique des profils du cou au cours du temps.

Dans la limite $Oh \ll 1$, l'écoulement est décrit par l'équation d'EULER. La balance des contraintes est cette fois-ci capillaro-inertielle :

$$\gamma \frac{\partial h^{-1}}{\partial z} \sim \rho \frac{\partial v}{\partial t}$$

En supposant de nouveau que $v = \frac{z}{\tau}$, il sort les scalings suivants :

$$h \sim z \sim (\frac{\gamma \tau^2}{\rho})^{\frac{1}{3}} \tag{1.22}$$

$$v \sim (\frac{\gamma}{\rho \tau})^{\frac{1}{3}} \tag{1.23}$$

Les profils du cou sont de forme coniques et auto-similaires.

Ces deux régimes ont été observées autant numériquement qu'expérimentalement [22, 29, 30]. Dans le cas $Oh \ll 1$, un phénomène d'overturning de l'interface à la rupture se produit. L'interface à l'arrière de la goutte en formation se creuse vers l'intérieur de la goutte, et pour un z donné, h est multi-valué.

1.3 Effets des surfactants

La tension de surface apparaît explicitement dans les expressions décrivant la dynamique de $h(z,t)$ au cours du temps (eq. 1.10 et 1.18). Les surfactants modifiant la tension interfaciale entre deux fluides, ils devraient influencer la dynamique de rupture de l'interface.

À notre connaissance, l'étude de ce sujet a été très majoritairement réalisée par simulation numérique. Seuls Liao *et al.* présentent des résultats expérimentaux [31]. Elle concerne essentiellement le cas d'un jet de fluide baignant dans un milieu dynamiquement passif (air, ...), et couvert par un surfactant insoluble dans le volume. Le cas du surfactant soluble est traité une fois dans la littérature [32].

Un système souvent utilisé dans l'étude des effets des surfactants est un pont liquide de viscosité η et de masse volumique ρ dans un gaz ambiant, supposé dynamiquement passif (fig. 1.9). Les extrémités du pont liquide sont reliées à 2 cylindres de rayon connu R. L'un des cylindres se déplace à une vitesse U_m et étire le pont liquide jusqu'à sa rupture. Le surfactant est insoluble, et réside à l'interface liquide – gaz. Il y a formation et amincissement d'un cou.

Deux phénomènes vont modifier la répartition du surfactant sur l'interface : la diffusion et l'advection. L'écoulement interne au cou chasse le surfactant en dehors de la région de pincement. La capacité du surfactant à diffuser sur la surface va alors déterminer sa répartition sur l'interface. Le nombre de Péclet surfacique [10] permet de comparer l'importance des effets convectifs par rapport aux effets diffusifs :

$$Pe = \frac{\sqrt{R\gamma_0}}{\sqrt{\rho}D}$$

R est le rayon du jet, γ_0 la tension de surface en l'absence de surfactant, ρ la densité du fluide, et D le coefficient de diffusion surfacique du surfactant.

Une répartition non-uniforme du surfactant implique un écoulement supplémentaire à l'interface, des zones de faible tension de surface riches en surfactant vers les zones pauvres en surfactants (effet Marangoni). Cet écoulement peut modifier la dynamique de décroissance de $h(z,t)$, puisqu'il

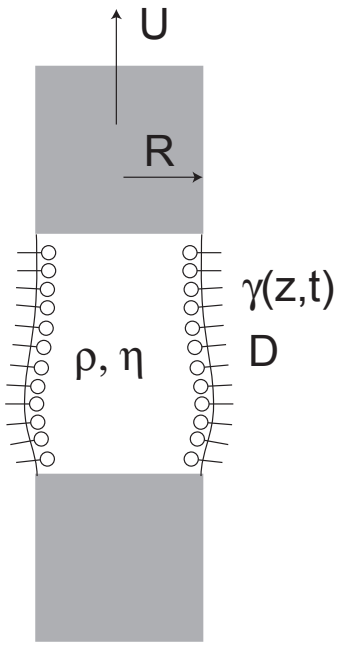


FIGURE 1.9 – Schéma du pont liquide

s'oppose à l'amincissement. Si $Oh \gg 1$ ($l_\nu \sim$ quelques centaines de microns), l'allure des profils à petit nombre de PÉCLET Pe est qualitativement identique à celle à grand Pe [7]. En revanche, la répartition du surfactant à la surface du cou est très différente [7] (cf. fig 1.10).

Un surfactant dont la diffusivité sur la surface est faible (grand Pe) est complètement chassé de la région de pincement. La tension de surface à la rupture est alors celle de l'interface nue. A contrario, si $Pe \ll 1$, la concentration de surfactant reste de l'ordre de grandeur de la concentration initiale en surfactant dans la région du minimum. La tension de surface varie donc peu. Néanmoins, la vitesse axiale diverge asymptoytiquement. En conséquence, très proche de la rupture, la zone de pincement doit tout de même être dénudée [33]. Le régime d'EGGERS est donc attendu aux derniers instants dans les deux cas. Les mêmes conclusions sont obtenues dans le cas $Oh \ll 1$ (l_ν très petit).

La position du point de rupture change avec la vitesse d'élongation U_m. A basse vitesse, le point de rupture est proche du cylindre du bas. Il existe une vitesse critique au-delà de laquelle le point de rupture se trouve proche du cylindre du haut (cf fig. 1.11). En présence de surfactant, la valeur de cette vitesse critique diminue avec Pe [7].

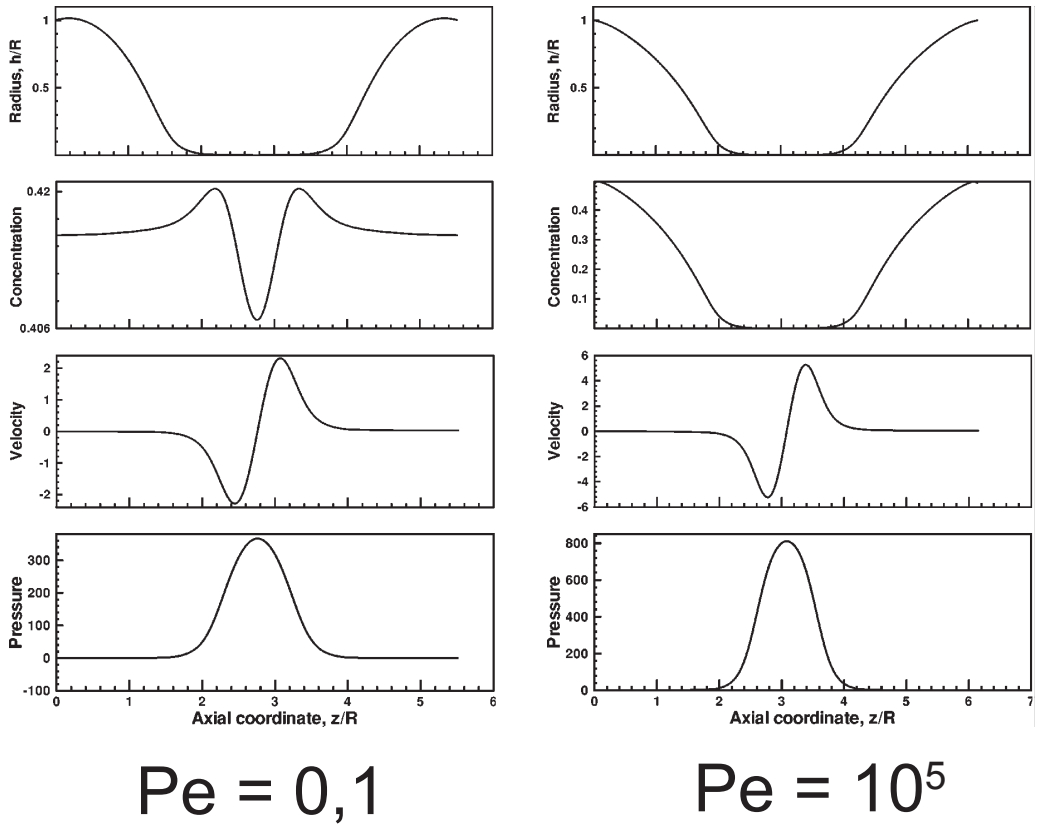


FIGURE 1.10 – Profils adimensionnés du rayon, de la concentration en surfactant, de la vitesse, et de la pression à un instant proche de la rupture pour un fluide à $Oh = 4,202$. Tiré de [7]

La présence de surfactants influence la croissance des satellites. Leur taille diminue lorsque la concentration initiale Γ_0 en surfactant dans le volume augmente [34].

1.4 Rupture de fluides polymériques

Les régimes traités dans les sections précédentes décrivent uniquement la dynamique de rupture pour des fluides newtoniens. La viscosité apparait explicitement dans les équations dynamiques (eq. 1.10 et 1.18). La question du comportement des fluides non-newtoniens se pose naturellement.

Les solutions aqueuses de polymères flexibles constituent une classe intéressantes de ces fluides. Ces polymères sont sous forme de pelotes dans la solution en l'absence d'écoulement. Ils se déforment lorsqu'une contrainte leur est imposée. Par exemple, un écoulement élongationnel, typique des processus de rupture d'interfaces fluides, étire les polymères dans la direction d'élonga-

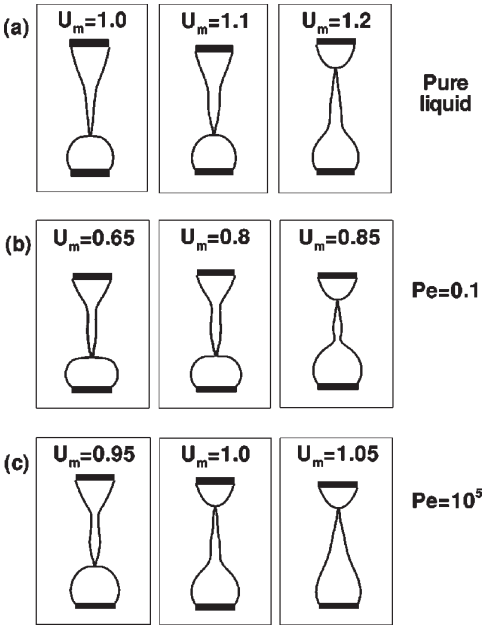


FIGURE 1.11 – Déplacement du point de rupture du cou avec la vitesse d'élongation. La valeur de U_m pour laquelle le déplacement a lieu diminue avec la valeur de Pe. Tiré de [7]

tion imposée par l'écoulement. Il peut augmenter jusqu'à 3 fois la longueur effective de la chaîne polymérique [6]. Dans le cas de polymères de poids moléculaire M_w élevé, les temps de relaxation vers leur conformation d'équilibre sont de l'ordre de grandeur des échelles de temps de l'écoulement. Ces interactions polymère - écoulement influencent les propriétés rhéologiques des solutions (viscosité, ...).

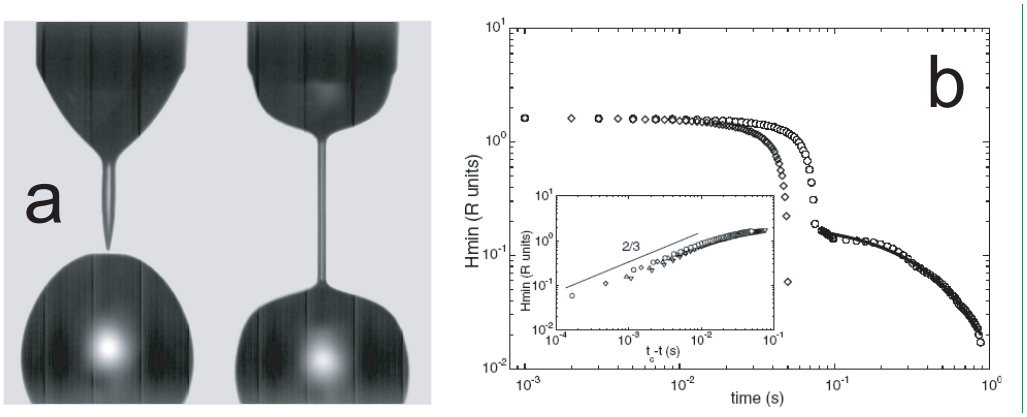


FIGURE 1.12 – a) A gauche, une goutte d'eau se détache du cou. Remarquons la forme conique du cou en rétractation au moment de la rupture. L'arrière de la goutte est plat. A droite, un filament de longue durée de vie se forme pendant le détachement d'une goutte de solution aqueuse contenant 100 ppm de PEO. b) Décroissance du diamètre minimal h_{min} du cou en fonction du temps pour l'eau pure (diamants) et une solution aqueuse à 250 ppm de PEO (ronds). Le trait continu est un fit exponentiel. En insert, dynamique de décroissance dans les premiers instants pour la solution polymérique : on retrouve l'exposant $\frac{2}{3}$ typique des fluides de faible Oh comme l'eau. Tiré de [35].

L'addition de faibles quantités de polymère dans l'eau modifie spectaculairement le comportement du cou juste avant le détachement d'une goutte depuis un capillaire (fig. 1.12.a). Le cou derrière une goutte d'eau pure en formation pince du côté de la goutte jusqu'à séparation. Dans les mêmes conditions, une solution aqueuse contenant 100 ppm de polyethylène-oxyde (PEO, $M_w = 4.10^6 uma$) ne pince pas [35]. La goutte en formation est connectée au réservoir par un filament, qui s'allonge en même temps qu'il s'amincit.

La dynamique temporelle d'amincissement du cou (fig. 1.12.b) pour une goutte de fluide polymérique à $Oh \ll 1$ (solvent peu visqueux) traverse deux étapes [35, 36] :

- une décroissance en loi de puissance, avec un exposant $\frac{2}{3}$, typique des fluides pour lesquels $Oh \ll 1$.
- un régime exponentiel, dans lequel $h(z,t) = h_0 \exp(-\frac{t}{\tau_{fil}})$

Une étude du taux d'élongation $\epsilon = \frac{-2V_R}{h_{min}}$ du cou au cours du temps indique que le régime exponentiel débute lorsque ϵ atteint une valeur critique ϵ_{crit} voisine du taux d'élongation des pelotes $\epsilon_{c,s} = \frac{1}{2\tau_z}$ pour lequel elles s'étirent (transition « coil-stretch»). τ_z est le temps de relaxation de ZIMM

du polymère. Il prend ensuite une valeur constante pendant la décroissance du filament cylindrique. De plus, le comportement de ϵ_{crit} en concentration du polymère c est similaire à $\epsilon_{c,s}$ en fonction de c. Ces observations vont dans le sens d'une interaction du polymère flexible avec l'écoulement au sein du cou. Une contrainte élastique associée aux polymères s'ajoute dans la balance des contraintes. Remarquons que cette analyse tient pour des solutions contenant des polymères de poids moléculaire plus faible d'un ordre de grandeur [37].

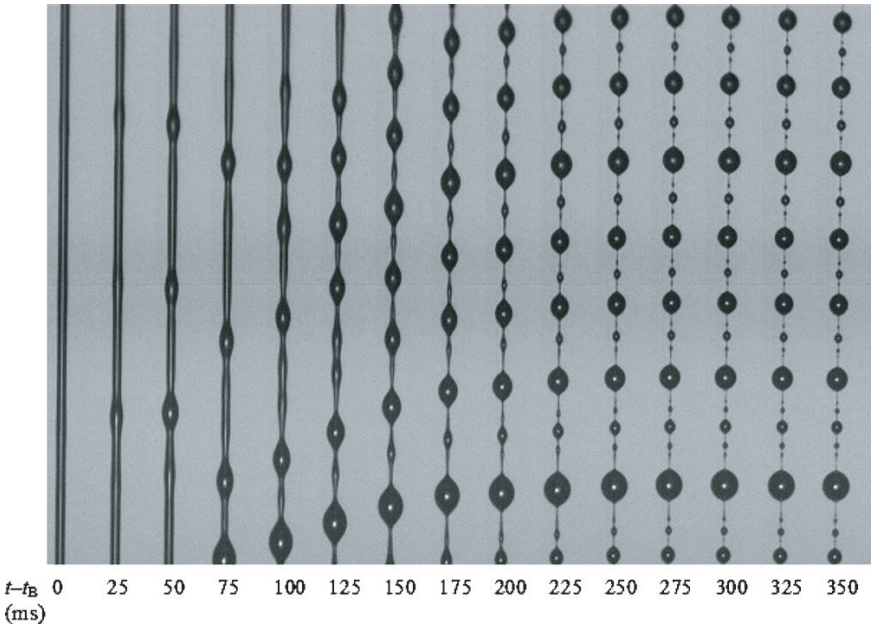


FIGURE 1.13 – Exemple de croissance d'une structure «beads-on-a-string» lors de l'amincissement d'un jet de fluide contenant des molécules de poly(éthylène oxyde) (PEO). Tiré de [38]

Les filaments polymériques sont sujets à la déstabilisation de leur surface [38, 39, 40]. Cette instabilité, dite de blistering ou itérée, est caractérisée par la génération d'une structure «beads-on-a-string» à la fin du processus d'amincissement du filament (fig. 1.13). Des gouttes croissent, reliées par un filament liquide qui continue de décroître. Chaque filament donne naissance à une nouvelle goutte, par un phénomène de «recoil».

Récemment, la rupture de fluides polymériques dans des dispositifs de flow-focusing en microfluidique a été explorée. Le régime de décroissance exponentielle est observé [41, 42]. Le confinement influence l'observation de régimes transitoires (régime de PAPAGEORGIOU, régime en 2/3, ...) avant le régime exponentiel [41].

1.5 Motivation de l'étude

Peu d'études expérimentales de l'influence des surfactants sur la dynamique de rupture d'un cou liquide ont été réalisées jusqu'à présent. Surtout, l'essentiel des ces études se consacre à un surfactant insoluble résidant à la surface du liquide dispersé. La question du comportement à la rupture d'un liquide visqueux en présence d'un autre liquide externe de viscosité finie contenant un surfactant n'a jamais été traitée. Cette situation est souvent rencontrée dans les processus d'émulsification en microfluidique. Par exemple, il est possible de préparer à partir d'un même microcanal des émulsions «huile dans l'eau» ou «eau dans l'huile» suivant la nature du surfactant présent dans la phase continue [43].

D'autre part, les études sur la rupture de fluides polymériques ne se sont consacrées qu'à des configurations où le polymère est en volume dans le fluide qui pince. Pourtant, et de la même façon que les surfactants, certains polymères peuvent servir d'agents de surface dans les émulsions.

Nous proposons un système basé sur des techniques de microfluidique permettant d'explorer ces questions. Le liquide dispersé est un cristal liquide, le 4-pentyl-4'-cyanobiphényle (5CB). Il présente la caractéristique intéressante d'accepter diverses molécules à sa surface pour stabiliser les émulsions lors de sa dispersion en phase aqueuse, notamment le sodium dodécyle sulfate (SDS) et le poly(vinyle alcool) (PVA). Le SDS est un détergent anionique largement utilisé dans l'industrie. Le PVA est un polymère, lui aussi très utilisé dans l'industrie (films plastiques, ...).

Le SDS est insoluble dans le 5CB. Il est a contrario très soluble dans l'eau. Comment va-t-il influer sur la dynamique de rupture de l'interface ? Quelle importance va avoir sa concentration ?

De la même façon qu'en est-il de l'interaction entre le PVA et le liquide en pincement ? Comment le polymère, qui peut se placer uniquement à l'interface entre la solution aqueuse et le 5CB, va-t-il se comporter ?

Chapitre 2

Techniques expérimentales

2.1 Préparation des solutions continues

L'étude de la formation des gouttes de 5CB a été réalisée en présence de deux agents de surface dilués dans la solution aqueuse externe, le sodium dodécyle sulfate (SDS) et le poly(vinyle alcool) (PVA).

2.1.1 Solutions aqueuses de SDS

Le SDS est un surfactant anionique, de formule $C_{12}H_{25}SO_4Na$. Cette molécule est amphiphile. La queue carbonée, hydrophobe, est attachée à une tête polaire de type sulfate, hydrophile.

Les solutions sont préparées à partir d'une poudre de grande pureté (Fluka, 98% ; M = 288,38 g/mol), utilisée tel quel, à température ambiante. Les quantités de SDS sont mesurées grâce à une balance précise au dixième de milligramme. Elles sont ensuite complétées par de l'eau ultra-pure (Millipore, résistivité 18,2 $M\Omega/cm$). Les concentrations sont exprimées en multiples de la concentration micellaire critique (CMC) du SDS pour le couple eau/air. Cette concentration est égale à 8,2 mmol (2,3 g/L). La gamme de concentrations explorée s'étend de 0,1 CMC à 5 CMC. La dilution est immédiate par mélange. La solution est directement utilisée.

La viscosité de solutions de SDS varie peu en fonction de la concentration [44]. A 23°C, la différence de viscosité entre le solvent pur, l'eau, et une solution contenant plus de 2 fois la CMC est de l'ordre de 0,03 mPa.s. Nous considèrerons par la suite que la viscosité des solutions de SDS est constante quelque soit la concentration en détergent, et égale à la viscosité de l'eau.

2.1.2 Solutions aqueuses de PVA

Le PVA est un polymère synthétique soluble dans l'eau. Le produit que nous utilisons se présente sous forme de poudre très pure (Sigma-Aldrich, 99% hydrolisé). Il est utilisé tel quel, sans purification supplémentaire. Le poids moléculaire moyen $\overline{M}$ est de 104 500 Dalton (Da), avec une distribution en poids moléculaire de 85 000 à 124 000 Da.

Pour obtenir une solution homogène de PVA, le polymère est dilué petit à petit dans de l'eau ultra-pure chauffée à 80°C. Les quantités de PVA sont mesurées grâce à une balance précise au dixième de milligramme. Un agitateur magnétique assure un brassage permanent. La solution est prête lorsqu'elle est parfaitement transparente. Nous la laissons ensuite refroidir jusqu'à la température ambiante.

Le PVA reste dilué une fois la solution refroidie. Toutefois, nous avons observé la formation d'agrégats lors du stockage de ces solutions sur une durée de quelques jours. Ce phénomène est connu pour les solutions aqueuses de PVA [45]. Pour nous affranchir de ces problèmes, une nouvelle dilution de polymère est préparée pour chaque expérience . La solution est utilisée directement après sa préparation. La concentration en PVA dans nos expériences est de 10 000 ppm.

La viscosité de la solution de PVA a été mesurée à l'aide d'un viscosimètre capillaire de Ubbehold, de constante K = 0,004936 mPa. Le viscosimètre est calibré en mesurant le temps d'écoulement de l'eau distillée, à température constante. A une température de 26°C, ce temps est de 180 s, soit une viscosité de 0,87 mPa.s, en accord avec la valeur tabulée de 0,871 mPa.s. Une mesure dans des conditions identiques pour la solution de PVA à 10 000 ppm donne une valeur de 2,29 mPa.s.

2.1.3 Solution aqueuse de SDS/PVA

Les solutions contenant simultanément du SDS et du PVA sont préparées à partir d'une solution mère de PVA à 10 000 ppm à température ambiante. Le SDS y est dilué par mélange. La dilution est immédiate, et la solution est transparente et homogène pour des concentrations en SDS allant de 0,1 à 5 CMC. La solution est utilisée immédiatement après préparation.

Les propriétés rhéologiques d'une solution de PVA sont modifiées lorsque l'on y ajoute du SDS, notamment sa viscosité à zéro cisaillement [46]. Nous avons mesuré la viscosité de solutions à 10 000 ppm en PVA en fonction de la concentration en SDS de la solution, à T = 26°C. Les résultats sont résumés dans le tableau 2.1.

La viscosité varie peu en fonction de la concentration en SDS. Elle est

C_{SDS} (CMC)	0	0,1	0,8	5
η_0 (mPa.s)	2,29	2,29	2,28	2,22

TABLE 2.1 – Viscosité d'une solution concentrée à 10 000 ppm en PVA en fonction de sa concentration en SDS

peu différente de la viscosité de la solution de PVA à 10 000 ppm sans SDS, $\eta_0 = 2{,}29$ mPa.s. Nous considèrerons par la suite que les solutions de PVA/ SDS ont une viscosité de 2,29 mPa.s.

2.2 Le 4'-Pentyl-4-cyanobiphényle (5CB)

2.2.1 Description

Le 5CB est un cristal liquide de la famille des n-alkyl-4-cyanobiphényles (Sigma-Aldrich, 98%). La structure du 5CB est représentée fig. 2.1. Les n-alkyl-4-cyanobiphényles sont construits autour d'un groupe biphényle. Un groupe cyano, fortement polaire, est attaché à une extrémité. Ce groupe donne à ces molécules une forte sensibilité aux champs électriques ainsi que d'intéressantes propriétés optiques (biréfringence, ...). L'autre extrémité est constituée d'une chaine carbonée.

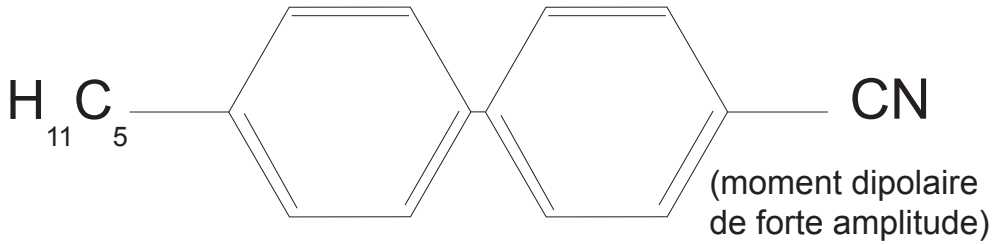


FIGURE 2.1 – Structure chimique du 5CB

Le diagramme de phase du 5CB est représenté fig.2.2. Il est en phase nématique entre 21°C et 35°C [47]. La phase nématique est caractérisée par un ordre orientationnel à longue distance des molécules de 5CB, sans ordre positionnel. L'orientation moyenne des molécules est appelée directeur.

La phase nématique est une représentante des mésophases. Elles sont caractéristiques des matériaux ayant des phases liquides cristallines, dits mésogènes. Pour une description plus approfondie des mésophases (explication thermodynamique, composés mésogènes, zoologie des mésophases, ...), le lecteur pourra consulter les références [48] et [49].

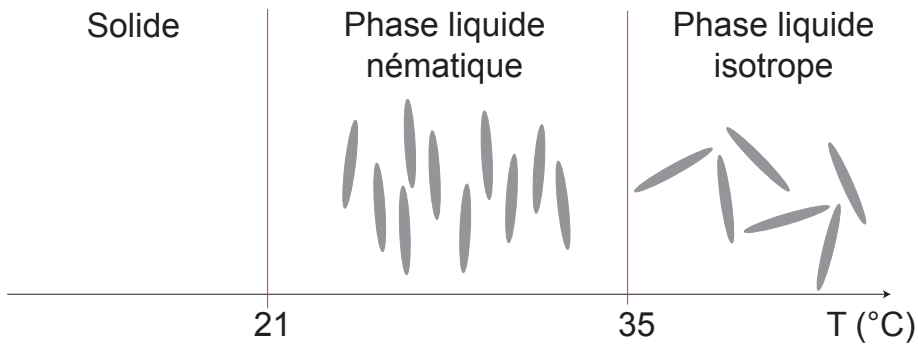


FIGURE 2.2 – Diagramme de phase du 5CB. Le liquide, isotrope au delà de 35°C, passe par une phase nématique avant de devenir solide, à 21°C

2.2.2 Interaction du 5CB avec les agents de surface

Tension de surface

A notre connaissance, il n'existe pas de mesure de la tension de surface du 5CB avec l'eau en l'absence de surfactant, $\gamma_{eau-5CB}$, dans la littérature. Des mesures d'angle de contact dans le système eau – 5CB – air permettent néanmoins d'estimer $\gamma_{eau-5CB}$ [5]. La relation de YOUNG – LAPLACE relie les tensions de surface $\gamma_{eau-5CB}$, $\gamma_{eau-air}$ et $\gamma_{air-5CB}$ grâce à l'angle de contact θ :

$$\gamma_{air-5CB}\cos(\theta) = \gamma_{eau-air} - \gamma_{eau-5CB}$$

avec $\gamma_{air-5CB} = 35\ mN/m$ [50] [51], $\gamma_{eau-air} = 72\ mN/m$ et $\theta = 3\ °$. $\gamma_{eau-5CB}$ vaut alors 37 mN/m.

En s'inspirant de la méthode utilisée par MURAZAWA *et al.* [5], nous avons mesuré la variation de la tension de surface entre le 5CB et une solution aqueuse de SDS en fonction de la concentration en surfactant (fig. 2.3). L'image en insert est typique des configurations adoptées par une goutte de 5CB à la surface d'une solution de SDS. L'angle de contact entre les deux fluides est petit, de l'ordre de quelques degrés. La relation de YOUNG – LAPLACE est alors bien approximée par :

$$\gamma_{air-5CB} \sim \gamma_{SDS-air} - \gamma_{SDS-5CB}$$

Le graphe de la fig. 2.3 est obtenu à partir de valeurs de $\gamma_{SDS-air}$ issues de la littérature [52]. Remarquons que la concentration micellaire critique de notre système semble proche de celle du système eau – SDS – air.

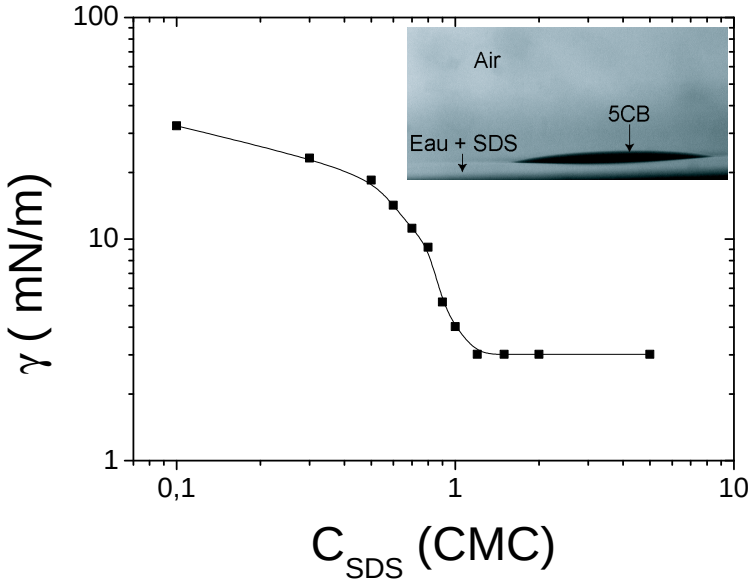


FIGURE 2.3 – Évolution de la tension de surface $\gamma_{SDS-5CB}$ en fonction de la concentration en SDS C_{SDS} de la solution aqueuse.

Ancrage des molécules

L'ordre orientationnel des molécules de 5CB en phase nématique peut être modifiée lorsqu'elles se trouvent près d'une interface. Par exemple, les molécules de 5CB sont alignées parallèlement à l'interface eau – 5CB en l'absence d'agents de surface [53] ; on parle alors d'ancrage **planaire** ou tangentiel. Dans le système 5CB – air, les molécules s'orientent perpendiculairement à l'interface [54] ; l'ancrage est qualifié d'**homéotrope**.

L'ajout de composés actifs à l'interface entre le cristal liquide et un autre fluide peut modifier complètement l'ancrage. L'ancrage devient homéotrope à l'interface eau – 5CB en présence de SDS [55]. Lorsque le PVA est la molécule active en surface, l'ancrage du 5CB à l'interface est planaire [1].

2.2.3 Rhéologie

En l'absence de contrainte sur l'orientation des molécules, le 5CB a une viscosité de 23,4 mPa.s, et se comporte comme un fluide newtonien classique [56]. Mais imposer une direction privilégiée altère fortement les caractéristiques rhéologiques du cristal liquide.

MIĘSOWICZ étudia ce problème en 1935 [57]. Il s'intéressa au comportement d'un cristal liquide nématique sous écoulement de cisaillement simple. Il distingua 3 cas typiques, représentés sur la fig. 2.4. Dans les cas a et b, le couplage entre la molécule et l'écoulement sont relativement modérés. Au contraire, le couplage est très fort dans la situation c. Cela explique la différence importante constatée entre les 3 viscosités de MIĘSOWICZ pour le 5CB. En effet, $\eta_a = 38$ mPa.s, $\eta_b = 20{,}4$ mPa.s et $\eta_c = 100$ mPa.s à 27°C [58] [59].

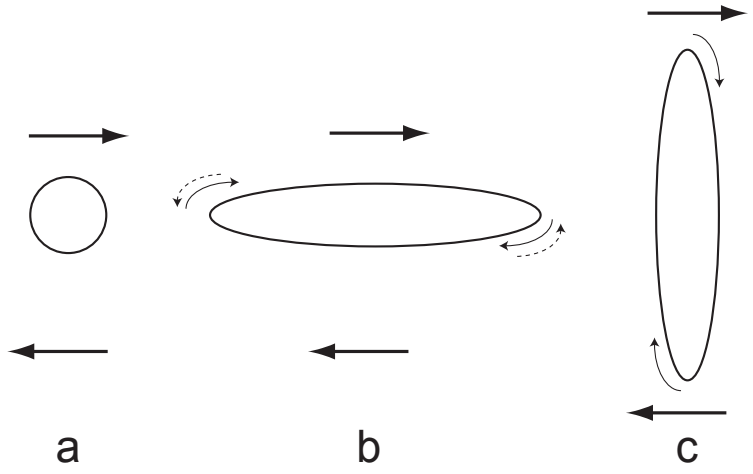


FIGURE 2.4 – Cas typiques de couplage orientation/ écoulement. a) les molécules sont orientées parallèlement à la vorticité, perpendiculairement à la vitesse et au gradient de vitesse. b) les molécules sont orientées parallèlement à la vitesse, perpendiculairement à la vorticité et au gradient de vitesse. c) les molécules sont orientées parallèlement au gradient de vitesse, perpendiculairement à la vitesse et à la vorticité. Dans le cas b), la rotation peut être horaire ou anti-horaire, suivant le signe de la constante de couplage associée. La flèche au dessus des molécules indique le sens de l'écoulement de cisaillement simple. Inspiré de [58].

2.3 Flow-focusing en microfluidique

2.3.1 Description du système

La production de gouttes repose classiquement sur le mélange macroscopique de deux liquides, aboutissant à l'obtention d'une émulsion polydisperse en taille. Des techniques raffinées permettent de fabriquer des émulsions monodisperses, comme la méthode de cristallisation fragmentée [60] ou le cisaillement d'une pré-émulsion polydisperse [61] [62].

Une autre façon de fabriquer des gouttes s'appuie sur la microfluidique. Plusieurs systèmes permettent de réaliser l'émulsification d'un liquide dans

un autre. L'atout principal de ces techniques est leur capacité à produire des gouttes dont le diamètre peut varier du sub-micrométrique à quelques centaines de microns, avec une dispersion de 5 à 10 % sur la distribution de taille. Parmi celles-ci, citons la jonction en T [63], l'extrusion en écoulements concentriques (« co-flow ») [64] [65] et le flow-focusing [66].

Nous avons retenu la méthode de flow-focusing pour notre étude. Un agrandissement au microscope de la puce microfluidique est resprésenté sur la fig. 2.5.

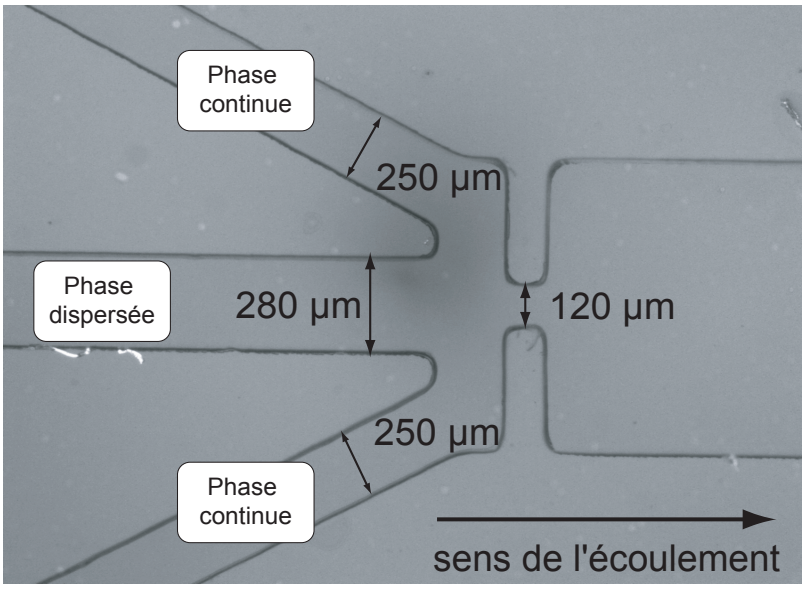


FIGURE 2.5 – Vue au microscope en lumière directe du système de flow-focusing. La phase aqueuse, continue, est injectée dans les canaux latéraux. Le 5CB, phase à disperser, est injecté dans le canal central. Le canal fait 150 μm de haut.

Dans ce système, la phase continue est injectée dans les canaux latéraux. Elle vient pincer la phase à disperser, injectée dans le canal central. Les gouttes se forment après la striction. ANNA et al. [66] ont montré que ce système fournissait des populations de gouttes de taille bien contrôlée sous certaines conditions de débit. Dans notre cas, des gouttes monodisperses sont produites dans la gamme de débits 1 mL/h $\leq$ Q_{out} $\leq$ 12 mL/h, pour $Q_{in} = 20\mu L/h$, avec une polydispersité de 5% (cf. fig. 2.6). La polydispersité est définie comme le rapport entre l'écart-type de la distribution de tailles des gouttes et la taille moyenne des gouttes. Q_{out} et Q_{in} sont les débits totaux respectivement de la phase continue et de la phase dispersée. Le rayon moyen des gouttes est voisin de la largeur de la striction, 120 μm.

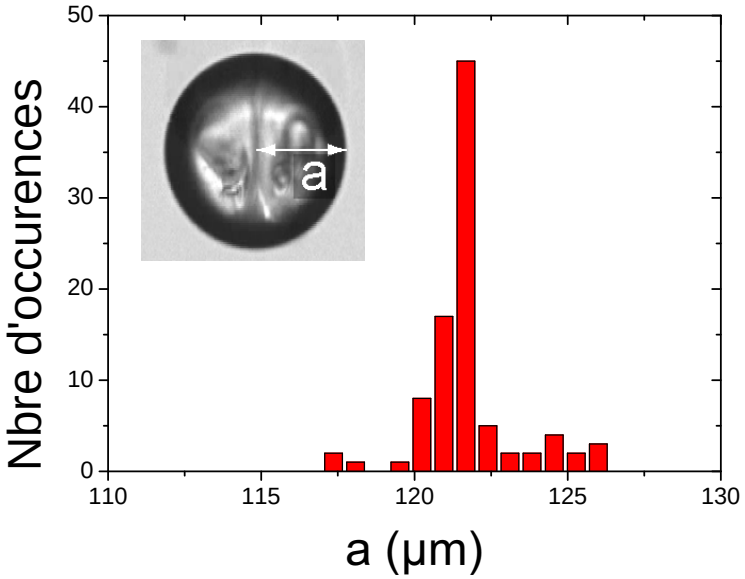


FIGURE 2.6 – Distribution de tailles de gouttes produites avec notre dispositif de flow-focusing, Q_{out} = 2mL/h et Q_{in} = 20μL/h. La distribution est piquée autour de 122 μm. La polydispersité est de 5%.

Plusieurs raisons ont motivé le choix de cette géométrie. Tout d'abord, la production des gouttes est axisymétrique, de la même façon que lors de la production d'une goutte pendante. Ensuite, le processus de pincement menant à la rupture du cou à l'arrière de la goutte est bien localisé dans une région proche de la striction. Enfin, les techniques de fabrication de ce dispositif existent au laboratoire, et sont très bien maîtrisées.

2.3.2 Obtention du canal par lithographie douce

La réalisation du microcanal est basée sur les techniques de lithographie douce [67], résumées par la fig. 2.7.

Les étapes principales de la fabrication sont les suivantes :

- étalement d'une résine durcissante négative sensible aux ultraviolets sur une galette de silicium pur à l'aide d'une tournette, à une vitesse de 2000 tours par minute.
- précuisson de la couche de résine pour durcissement. L'épaisseur typique de cette couche est dans notre cas de 150 μm. Cette épaisseur est ajustable en variant la vitesse de rotation de la tournette.
- impression du masque sur la résine par exposition aux ultraviolets. Le

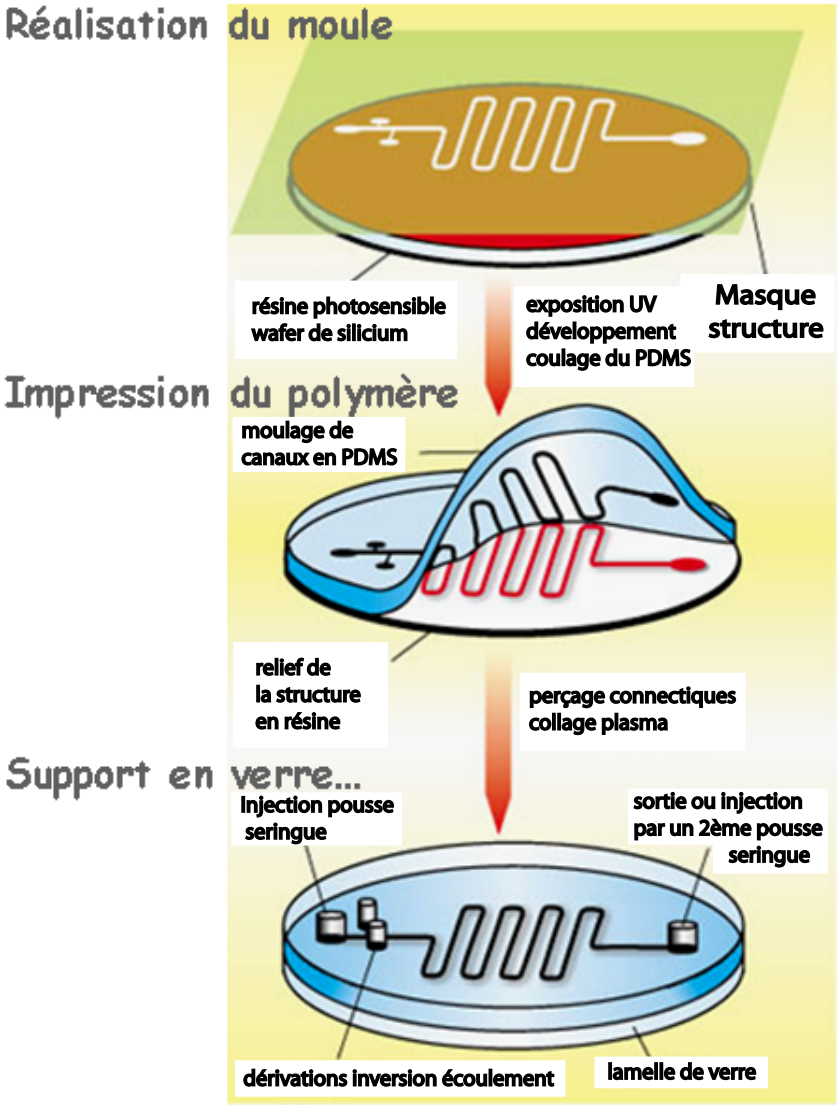


FIGURE 2.7 – Description de la méthode de lithographie douce pour la fabrication des puces en PDMS utilisées en microfluidique. D'après un document produit par le groupe de G. M. WHITESIDES

masque porte le tracé en positif du canal désiré. Sa résolution spatiale est de 25 μm^2.

- recuisson pour améliorer le durcissement de la résine.
- développement du moule par application d'un solvent. Ce solvent élimine la résine qui n'a pas été exposée aux UV.
- silanisation du moule et application du matériau formant le canal, le

poly(diméthyle siloxane) (PDMS). La silanisation préalable du moule facilite le démoulage du canal une fois que le PDMS a durci.
- passage du canal au plasma cleaner, collage sur une lame de verre.

2.3.3 Montage expérimental

La fig. 2.8 décrit le schéma expérimental complet. Les débits d'injection de différentes phases sont contrôlés grâce à des pousse-seringues (Harvard Apparatus PHD 2000). La phase continue est injectée au moyen de 2 seringues de 50 mL (Terumo). Une seringue de 1 mL (Terumo) dispense la phase à disperser. La zone où se produit la rupture de l'interface (eau + agent de surface)/ 5CB est observée en lumière directe au moyen d'un microscope Olympus BX50 équipé d'objectifs de divers grossisements (Olympus PlanC N grossissant 4X, d'ouverture numérique 0,10, corrigé à l'infini ; Leitz grossissant 20X, d'ouverture numérique 0,40 ; Olympus LMPlanFl, grossissant 50X, d'ouverture numérique 0,50). Ce microscope dispose d'un polariseur et d'un analyseur pour des études en lumière polarisée, utiles pour caractériser l'orientation adoptée par le cristal liquide au cours de la rupture du cou. Il propose aussi des anneaux de contraste de phase, fonctionnant uniquement avec l'objectif Olympus PlanC N 4X. Le contraste de phase nous permet de contrôler l'état de propreté des parois.

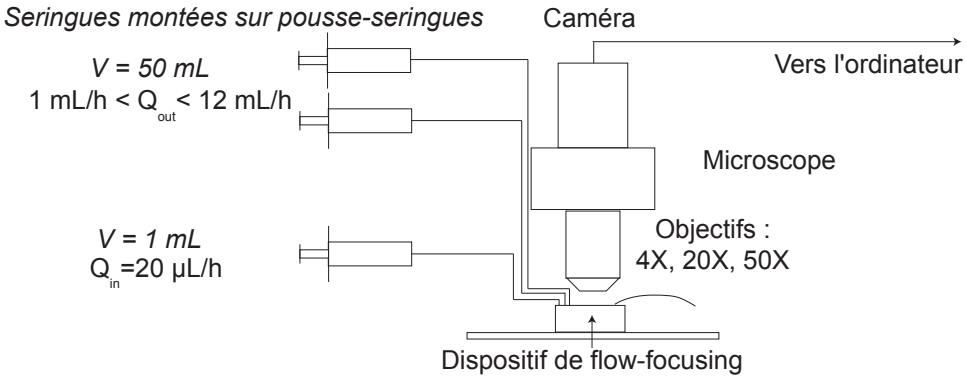


FIGURE 2.8 – Schéma du montage expérimental

2 caméras ont été utilisées pour acquérir les images :
- une caméra rapide RedLake MotionScope, permettant une acquisition jusqu'à 8000 images par seconde. Le temps d'exposition minimal est de 12,5 μs.
- une caméra rapide Dantec NanoSense mk II. Le capteur fait 512 pixels de côté à 5130 images par seconde. Nous avons travaillé jusqu'à des taux d'acquisition de 50 000 images par seconde en réduisant la surface

utile du capteur. Le temps minimal d'exposition à un grossissement de 20X est de 6 μs, et de 30 μs à 50X.

Le tableau 2.2 récaptitule les résolutions spatiales obtenues pour chaque couple caméra/objectif.

Caméra	Objectif		
	4X	20X	50X
Red Lake MotionScope	0,68 μm	0,19 μm	//
Dantec NanoSense mK II	//	1,11 μm	0,31 μm

Table 2.2 – Résolutions spatiales obtenues pour chaque couple objectif/caméra. Valeurs données pour 1 pixel

Ce système nous permet de sonder des échelles allant de 1 à 100 μm. Aux petites longueurs, nous sommes limités par la résolution spatiale accessible aux méthodes optiques, typiquement de l'ordre de 200 nm. De plus, sonder les phénomènes jusqu'à cette échelle requiert des cadences d'acquisition plus élevées tout en travaillant avec des objectifs de fort grossissement. Dans des conditions d'éclairage que permet notre microscope, la quantité de lumière reçue par le capteur de la caméra devient insuffisante.

2.3.4 Résolution des problèmes de mouillage

Préparer des émulsions d'un fluide dans un autre fluide immiscible en microfluidique dépend des propriétés de mouillage de chacun des fluides sur les parois du canal. L'addition de surfactants (Tween 20, Span 80, SDS, ...) peut changer ces propriétés et permettre de produire des gouttes d'eau dans de l'huile ou d'huile dans l'eau à partir du même canal [43].

Le passage au plasma cleaner lors de la phase de collage du canal sur un substrat en verre confère aux parois un caractère hydrophile. Or, le 5CB a une forte affinité avec ce type de substrat [68]. Par conséquent, l'utilisation du canal fraîchement collé ne permet pas de fabriquer des gouttes de 5CB dans une phase aqueuse en régime stationnaire. Le 5CB s'accroche autant au verre qu'au PDMS.

Ce problème est résolu en traitant le canal juste après le collage. Une solution de PVA à 10 000 ppm est injectée dans les trois canaux d'entrée pendant 30 minutes, à un débit de 1 mL/h. Elle est ensuite chassée en injectant de l'air à haut débit avec des seringues de 50 mL (5 passages consécutifs, Q_{air} variant de 10 mL/min à 50 mL/min). Durant cette phase, nous avons constaté la formation de longues fibres en sortie de la striction (fig. 2.9). De tels structure ne sont pas observés lorsque de l'eau pure ou contenant du SDS

est injectée dans le canal. Nous pensons que ces fibres sont formées par des polymères étirés.

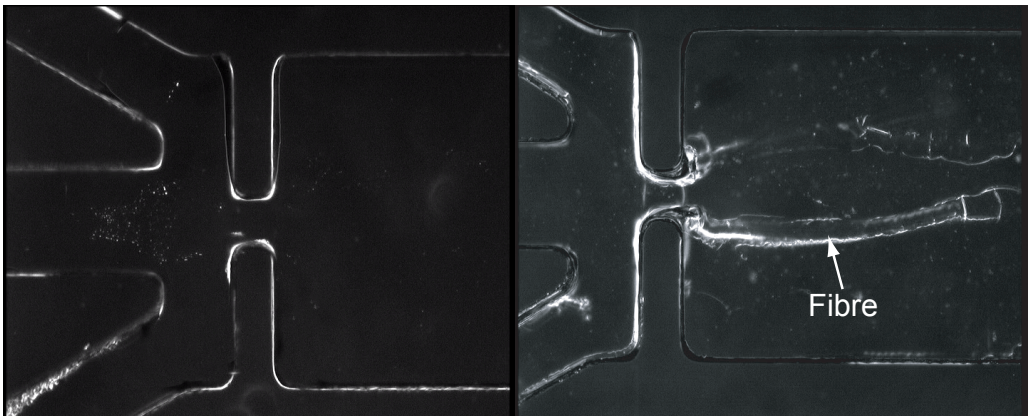


FIGURE 2.9 – Mise en évidence de l'existence de fibres en sortie de la striction par observation du canal en contraste de phase après une vidange par injection d'air à haut débit. A gauche, canal non-traité au PVA. A droite, canal traité au PVA. Images prises avec une caméra COHU 4912.

La phase de vidange de la solution de pré-traitement doit être attentivement surveillée afin d'éviter une formation abondante de ces longues fibres (cf. partie droite de la fig. 2.9). En effet, leur présence influence les lignes d'écoulement derrière la striction. La trajectoire de la goutte peut par exemple être déviée au cours de sa formation, entraînant une torsion du cou.

Le canal doit ensuite être traité avec une solution de SDS à 2 CMC pendant 20 minutes. Lors de cette phase, il est possible de contrôler le succès du traitement au PVA. Lorsque des bulles d'air traversent le canal, elles ne doivent plus avoir d'affinité avec les parois. La solution est ensuite chassée avec de l'air injecté à haut débit (Q_{air} variant de 10 mL/min à 50 mL/min). Le canal est prêt à être utilisé. Après chaque expérience, le canal est nettoyé avec une solution de SDS à 2 CMC.

2.3.5 Protocole expérimental

Les 2 fluides sont injectés simultanément dans le canal, à des débits initiaux $Q_{in} = 20\mu$L/h et $Q_{out} = 2$ mL/h et à une température de 27°C. Le régime stationnaire de production des gouttes est caractérisé par l'allure du cou à l'arrière de la goutte, qui ne doit pas changer d'une rupture à l'autre. Il est atteint 15 minutes environ après le début de la fabrication des gouttes. Un temps équivalent est laissé au système pour atteindre de nouveau le régime stationnaire lorsque le débit est modifié. Nous avons exploré une gamme de débit allant de $Q_{out} = 1$ mL/h à $Q_{out} = 12$ mL/h en maintenant Q_{in} à sa valeur initiale.

2.4 Traitement des données

Les mesures concernant l'évolution du rayon minimum du cou h_{min} en fonction du temps ont été prises manuellement à l'aide du logiciel ImageJ. Les images à traiter provenaient de la caméra rapide Dantec NanoSense. Nous avons mesuré le diamètre minimal $2h_{min}$ du cou sur chaque image, jusqu'à la rupture. L'incertitude sur la mesure est de 2 pixels. L'incertitude final sur h_{min} est de 1 pixel (1,11 μm à un grossissement de 20X, 0,31 μm à 50X). Les données obtenues à 20X et 50X sont couplées pour explorer toute la gamme d'échelles de longueur de 1 à 100 μm.

Un programme MatLab développé au sein du groupe réalise l'extraction des profils du cou sur les films. Les films acquis à un grossissement de 20X avec la NanoSense sont préalablement traités avec ImageJ. Une soustraction du fond permet d'augmenter la dynamique de contraste des images. Elles sont ensuite seuillées et binarisées.

Nous avons évalué l'incertitude de mesure du profil du cou par le logiciel. La figure 2.10 compare le profil d'intensité d'une image brute dans la région autour du minimum avec le profil de l'image binarisée pris dans à la même position. Les profils d'intensité sont mesurés suivant les lignes de l'image.

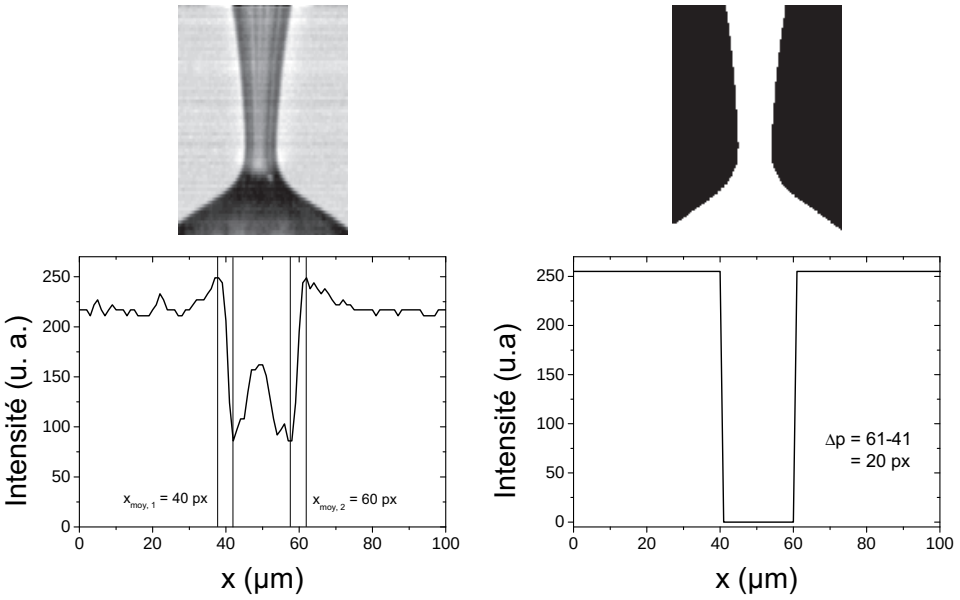


FIGURE 2.10 – Comparaison du profil d'intensité d'une image brute et d'une image binarisée destiné au traitement informatique. Le profil est mesuré suivant une ligne del'image. Les deux mesures sont réalisées pour la même ligne.

Le seuillage est réalisé en attribuant la valeur 255 à tous les pixels dont l'intensité est supérieure ou égale à 128. Les pixels dont l'intensité est infé-

rieure ou égale à 127 se voient attribuer la valeur 0. ImageJ attribue la valeur 0 aux pixels blancs, et la valeur 255 aux pixels noirs. Le logiciel détecte les bords du profils en calculant le gradient d'intensité, et en en détectant les maxima. Il part de la gauche de l'image vers la droite. Le maximum à gauche de l'image est ensuite relié à la coordonnée du premier point dont l'intensité est égale à 0 (blanc), le maximum à droite au premier point retrouvant l'intensité maximale 255 (noir). Le nombre de pixels correspondant à la largeur du profil est obtenu par soustraction des coordonnées des deux bords.

La largeur du profil sur l'image brute est calculée en prenant la position moyenne des bords de l'interface. Cette position moyenne est calculée en ajoutant la position du maximum d'intensité correspondant au début du bord de l'interface avec la position du minimum d'intensité correspondant à la «fin» du bord (fig. 2.10).

Les largeurs de profil calculées à partir de l'image seuillée sont en excellent accord avec les largeurs calculées sur l'image brute. On trouve dans notre exemple 20 pixels dans les deux cas.

Chapitre 3

Rupture en présence de SDS

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, la dynamique de rupture d'une interface entre deux fluides visqueux en l'absence de surfactant est décrite, dans les derniers instants avant la rupture, par un régime linéaire en fonction du temps. La vitesse caractéristique de décroissance du rayon du cou fluide reliant la goutte au réservoir est bien définie et dépend de la tension de surface γ, du contraste de viscosité λ et de la viscosité externe η.

Une modification de la tension de surface devrait avoir un impact notable sur la dynamique d'amincissement du cou. C'est ce que nous allons montrer dans ce chapitre. Pour explorer les effets d'un changement des propriétés de l'interface entre deux fluides, nous avons ajouté un surfactant dans la phase externe. En l'occurence, nous avons étudié la rupture d'un cou de 5CB dans une solution aqueuse de SDS, concentrée à 2 CMC. Nous allons voir que l'influence du surfactant sur la décroissance du rayon minimal du cou h_{min} est non-triviale. h_{min} décroît suivant une succession de régimes linéaires. Il a été démontré que varier le débit externe dans un dispositif de flow-focusing avait une incidence sur les caractéristiques des gouttes (taille, polydispersité,...) [66]. Nous allons voir que varier Q_{out} modifie le nombre de régimes linéaires que la dynamique d'amincissement traverse. Deux modes existent, l'un à deux régimes linéaires, l'autre à trois. Le cou adopte des profils très différents au cours de sa décroissance. Le minimum change de position au cours du temps. Des structures semblables à des microfils se développent dans les derniers instants avant la rupture.

3.1 Résultats

L'influence du débit externe sur le comportement du cou a été sondée en balayant la gamme $1\ mL/h \leq Q_{out} \leq 8\ mL/h$. La température est mainte-

nue à 27°C ; le cristal liquide est en phase nématique. Une caméra Dantec NanoSense mkII est utilisée pour acquérir les images, en conjonction avec un ordinateur. Les taux d'acquisition varient de 7270 à 22500 images par seconde.

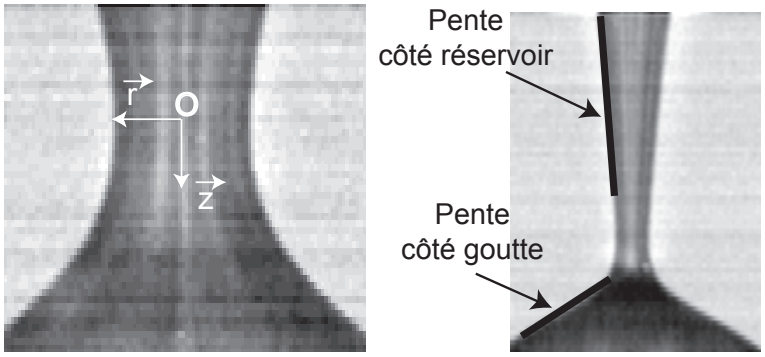
L'observation du cou met en évidence trois situations générales :

1. la rupture se produit du côté de la goutte. La dynamique d'amincissement comporte trois régimes linéaires.
2. la rupture se produit du côté de la goutte. Le rayon minimal du cou s'amincit en suivant deux régimes linéaires.
3. la rupture se produit du côté du réservoir. La dynamique d'amincissement comporte 3 régimes linéaires.

Dans un premier temps, nous allons décrire les profils adoptés par le cou dans chacune de ces situations à partir de clichés obtenues avec la caméra à trois débits, $Q_{out} = 2\ mL/h$, $Q_{out} = 5\ mL/h$ et $Q_{out} = 8\ mL/h$.

3.1.1 Visualisations du cou

La figure 3.1(a) indique comment nous allons repèrer les directions dans toute notre discussion.



(a) Orientation du plan des images. (b) Définition des pentes du profil.

FIGURE 3.1

L'origine du repère O est attachée au minimum du cou. La goutte en formation est en bas des images. L'écoulement est orienté des z négatifs vers les z positifs. Pour toutes les séquences, le temps s'écoule de la gauche vers la droite.

La figure 3.1(b) définit ce que nous appellerons par la suite les pentes du côté de la goutte et du côté du réservoir. Ces pentes caractérisent le profil du cou en dehors de la région de pincement. Leur valeur est directement reliée à l'angle entre le bord du profil et l'axe (O,$\vec{z}$).

$\mathbf{Q_{out} = 2\ mL/h}$

La figure 3.2 présente une séquence de clichés du cou pendant son amincissement à $Q_{out} = 2\ mL/h$.

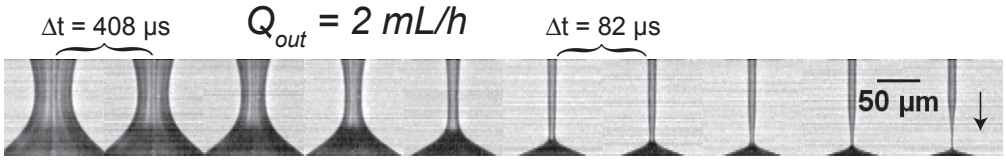


FIGURE 3.2 – Photographies du cou pendant l'amincissement, $Q_{out} = 2\ mL/h$. Les temps Δt indiqués correspondent à l'intervalle entre deux images consécutives de la bande. Lorsqu'un nouveau temps est indiqué, il est valable pour toutes les images situées plus à droite. Les flèches indiquent le sens de l'écoulement. La goutte en formation est en bas de l'image.

Le profil du cou reste asymétrique par rapport à l'axe (O, $\vec{r}$) tout au long de l'amincissement. Cette asymétrie est caractérisée par des pentes très différentes du profil autour du minimum de part et d'autre de notre axe.

La morphologie du profil du cou change au cours du temps. Les pentes du profil autour de la région de pincement évoluent. En particulier, la pente du côté des z négatifs s'affaiblit. La région centrale du cou adopte un profil quasi-cylindrique (5e image à partir de la droite).

Juste avant la rupture, le minimum se déplace à proximité de la goutte. L'amincissement se poursuit autour de cette position, et conduit à la rupture. Le cou adopte un profil très étroit autour du minimum semblable à un fil. Une fois la goutte détachée, le cou se rétracte vers le réservoir sans rupture secondaire. Aucun satellite n'est formé.

Cette situation est représentative de l'évolution du profil au cours de la décroissance pour $Q_{out} \leq 3\ mL/h$.

$\mathbf{Q_{out} = 5\ mL/h}$

La figure 3.3 présente une séquence de clichés du cou pendant son amincissement à $Q_{out} = 5\ mL/h$.

Une analyse similaire à celle menée dans la partie précédente concernant la symétrie aboutit au constat que le profil reste asymétrique par rapport à l'axe (O, $\vec{r}$) au cours de son amincissement à $Q_{out} = 5\ mL/h$. Le cou est sensiblement plus long qu'à $Q_{out} = 2\ mL/h$.

Les pentes autour du minimum du profil évoluent au cours du temps. Cependant, le profil conserve toujours un aspect conique. Le minimum se déplace au cours du temps. Il s'approche progressivement de la goutte. Dans les derniers instants avant la rupture, le cou devient très étroit (dernière image à droite). De petits satellites se forment au moment de la séparation de la

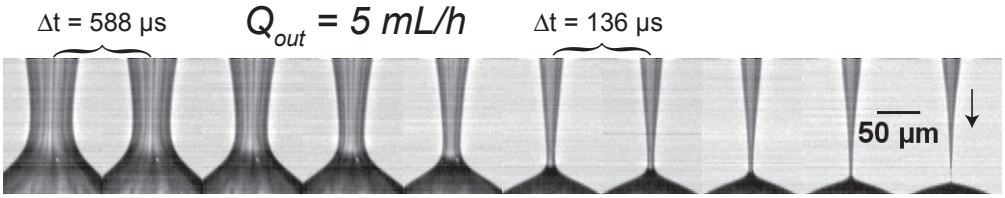
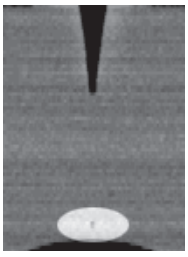


FIGURE 3.3 – Photographies du cou pendant l'amincissement, $Q_{out} = 5\ mL/h$. Les temps Δt indiqués correspondent à l'intervalle entre deux images consécutives de la bande. Lorsqu'un nouveau temps est indiqué, il est valable pour toutes les images situées plus à droite. Les flèches indiquent le sens de l'écoulement. La goutte en formation est en bas de l'image.

goutte et avant la rétractation du cou (fig. 3.4). Aucune rupture secondaire n'est observée.



Q_{out} = 5 mL/h

FIGURE 3.4 – Satellites formés à la séparation de la goutte primaire. Leur taille caractéristique est le micromètre.

Un comportement du cou très similaire est observé à $Q_{out} = 4\ mL/h$.

$\mathbf{Q_{out} = 8\ mL/h}$

La figure 3.5 présente une séquence de clichés du cou pendant son amincissement à $Q_{out} = 8\ mL/h$.

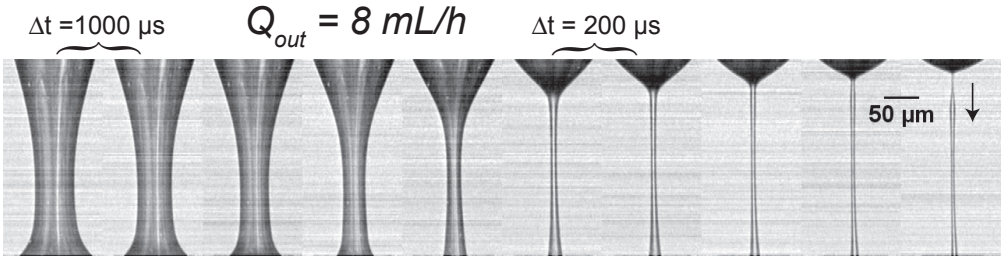


FIGURE 3.5 – Photographies du cou pendant l'amincissement, $Q_{out} = 8\ mL/h$. Les temps Δt indiqués correspondent à l'intervalle entre deux images consécutives de la bande. Lorsqu'un nouveau temps est indiqué, il est valable pour toutes les images situées plus à droite. Les flèches indiquent le sens de l'écoulement. La goutte en formation est en bas de l'image.

Le cou devient très allongé. Il est asymétrique par rapport à l'axe (O, $\vec{r}$) pendant tout le processus d'amincissement. La différence majeure par rapport aux cas décrits précédemment est la localisation du point de rupture. Il est cette fois-ci du côté du réservoir.

Les pentes autour du minimum évoluent au cours du temps. La région centrale du cou adopte un profil quasi-cylindrique autour du minimum (3e image à partir de la droite). Dans les derniers instants, la zone d'amincissement est située à proximité du réservoir. Le cou adopte un profil semblable à un fil, et rompt.

Le comportement que nous venons de décrire a aussi été observé à $Q_{out} = 12\ mL/h$.

Conclusion

Les visualisations mettent en évidence les trois situations évoquées au début de la section 3.1.1. Dans les 3 cas, le cou reste asymétrique par rapport à l'axe (O, $\vec{r}$), O étant l'origine d'un repère attaché à la position du rayon minimal du cou.

3 constats ressortent de l'analyse des images :

1. l'allure du cou change au cours de l'amincissement
2. le minimum se déplace à l'approche de la rupture
3. la position du point de rupture dépend du débit externe

Ces constatations invitent à s'intéresser à la dynamique temporelle de décroissance du rayon minimal du cou h_{min} en fonction du temps pour chaque valeur de Q_{out}.

3.1.2 Dynamique de $\mathbf{h_{min}}$ en fonction du temps

Au début de ce chapitre, nous avons évoqué le fait que deux modes caractérisent la dynamique de décroissance du rayon minimal du cou h_{min} lorsque Q_{out} varie. Ces deux modes sont visibles sur les graphes de la fig. 3.6 :

1. à $Q_{out} = 2\ mL/h$ et $Q_{out} = 8\ mL/h$, 3 régimes linéaires en fonction du temps décrivent l'amincissement de h_{min}
2. à $Q_{out} = 5\ mL/h$, h_{min} décroît en suivant deux régimes linéaires

Remarquons tout de suite la similarité des dynamiques d'amincissement à $Q_{out} = 2\ mL/h$ et $Q_{out} = 8\ mL/h$, alors que le point de rupture est du côté de la goutte à $Q_{out} = 2\ mL/h$, et du côté du réservoir à $Q_{out} = 8\ mL/h$.

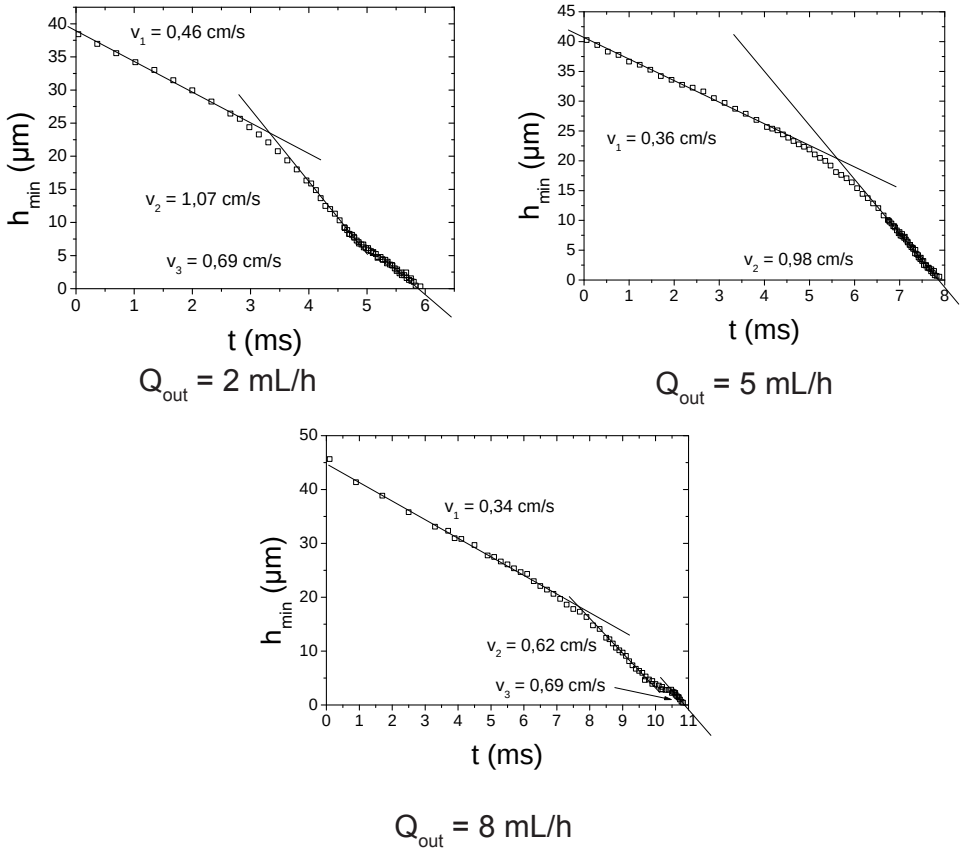


FIGURE 3.6 – Dynamique temporelle de l'amincissement du cou. Paramètres : $C_{SDS} = 2\ CMC$, $Q_{in} = 20\mu L/h$, $1\ mL/h \leq Q_{out} \leq 8\ mL/h$

Les mesures du rayon minimal du cou h_{min} sont réalisés sur les clichés bruts du cou, sans modification de contraste. La mesure est réalisée manuellement, avec le logiciel ImageJ (voir chap. 2 pour des détails sur les erreurs de mesure).

Les deux premiers régimes étant communs aux trois débits, nous allons procéder à leur description dans un premier temps. Le troisième régime sera décrit ensuite.

Description des deux premiers régimes linéaires

Le premier régime est établi à des temps éloignés de la rupture. Il est caractérisé par une pente v_1 de l'ordre de $0,4\ cm/s$ quelque soit le débit externe Q_{out}. La gamme de rayons sur laquelle ce régime s'étend est d'autant plus grande que Q_{out} est important (de 25 à 40 μm pour $Q_{out} = 2\ mL/h$ et

$Q_{out} = 5\ mL/h$; de 20 à 40 μm pour $Q_{out} = 8\ mL/h$). La durée pendant laquelle ce régime est établi augmente avec le débit externe.

La pente v_2 du deuxième régime est plus grande que v_1. L'amplitude de v_2 dépend de Q_{out}, et peut prendre deux valeurs. La première est de l'ordre de 1 cm/s et correspond à $Q_{out} \leq 5\ mL/h$. La seconde, pour $Q_{out} = 8\ mL/h$, est de l'ordre de 0,6 cm/s.

La gamme de rayons sur laquelle ce régime existe dépend du débit. Quelque soit le débit externe, l'échelle de longueur initiale est de l'ordre de 20 μm. De même, les échelles de temps sur lesquelles ce régime est établi ne dépendent pas de Q_{out}. Elles sont de l'ordre de 1,5 ms.

Remarquons tout de suite la particularité de la dynamique temporelle de h_{min} pour $Q_{out} = 5\ mL/h$: le 2e régime mène directement à la rupture. Dans les autres cas, le système transite vers un 3e régime avant la séparation de la goutte.

Description du troisième régime

Un zoom sur les derniers instants de la dynamique d'amincissement confirme la linéarité du troisième régime (fig. 3.7).

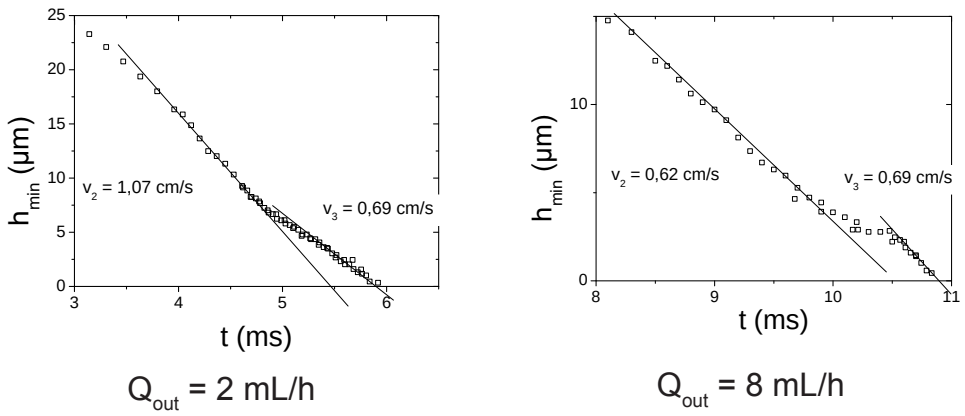


FIGURE 3.7 – Zoom sur les derniers instants de l'amincissement de h_{min}. Paramètres : $C_{SDS} = 2\ CMC$, $Q_{in} = 20\mu L/h$, $1\ mL/h \leq Q_{out} \leq 8\ mL/h$

La transition entre le deuxième et le troisième régime est caractérisée par un ralentissement de la décroissance de h_{min} , matérialisé par un épaulement sur les représentations de h_{min} (t) (fig. 3.7). Le ralentissement est plus prononcé à $Q_{out} = 8\ mL/h$ qu'à $Q_{out} = 2\ mL/h$. La vitesse d'amincissement augmente de nouveau pour atteindre la valeur de la pente v_3 de ce régime, de l'ordre de 0,7 cm/s. Ce régime est le dernier observé avant la rupture.

Conclusion

La dynamique temporelle de h_{min} témoigne d'un comportement subtil du fluide lorsqu'il est mené à la rupture. Deux modes d'amincissement se distinguent :

1. le premier est à deux régimes linéaires. Le second régime a une pente plus forte que le premier.
2. le second comporte trois régimes linéaires. Les deux premiers régimes ont des caractéristiques proches de ceux du premier mode. Le troisième régime a une pente intermédiaire.

Néanmoins, en nous intéressant simplement à $h_{min}(t)$, nous n'avons pas fait le lien avec les remarques issues des visualisations. En particulier, existe-t-il une corrélation entre les changements d'allure du cou lors de l'amincissement et les différents régimes linéaires observés ? Nous allons voir dans la section suivante que le déplacement du minimum au cours de l'amincissement est une signature pour deux propriétés de la dynamique :
- le nombre de régimes linéaires
- l'instant auquel le système transite du deuxième au troisième régime

3.1.3 Dynamique temporelle de $\mathbf{z_{h_{min}}}$

La coordonnée $z_{h_{min}}$ repère la position selon l'axe (O,$\vec{z}$) du point où le rayon du cou est minimal. La mesure du mouvement de $z_{h_{min}}$ est réalisée sur des profils extraits à partir des films à l'aide d'un programme MatLab écrit au sein du groupe. La position du minimum sur la dernière image avant la rupture est prise comme origine de l'axe z. Le temps pour lequel la rupture se produit, t_0, est pris comme origine. Les barres d'incertitude représentées correspondent à l'intervalle total au sein duquel le minimum peut se trouver (fig. 3.8).

La figure 3.9 présente l'évolution temporelle de la coordonnée axiale associée à h_{min}, $z_{h_{min}}$, pour $Q_{out} = 2\ mL/h$, $Q_{out} = 5\ mL/h$ et $Q_{out} = 8\ mL/h$. Le déplacement du point de rupture en fonction de la valeur de Q_{out} apparaît clairement sur ces graphes. Lorsque la rupture a lieu du côté de la goutte, $z_{h_{min}}$ est positif aux temps éloignés de la rupture. Il est négatif loin de la rupture lorsque le minimum se place du côté du réservoir.

Deux comportements temporels de $z_{h_{min}}$ se distinguent. Le premier est observé pour $Q_{out} = 5\ mL/h$. Le minimum se déplace progressivement vers la zone finale de rupture. Le deuxième, que nous qualifierons de rapide, est observé pour $Q_{out} = 2\ mL/h$ et $Q_{out} = 8\ mL/h$.

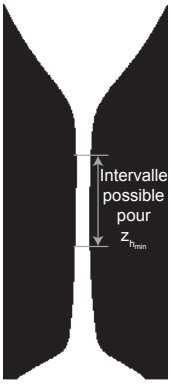


FIGURE 3.8 – Intervalle possible de présence du minimum. Le profil devient allongé. Ses bords sont crénelés par les pixels et le seuillage. La localisation du minimum peut se faire sur un intervalle au mieux.

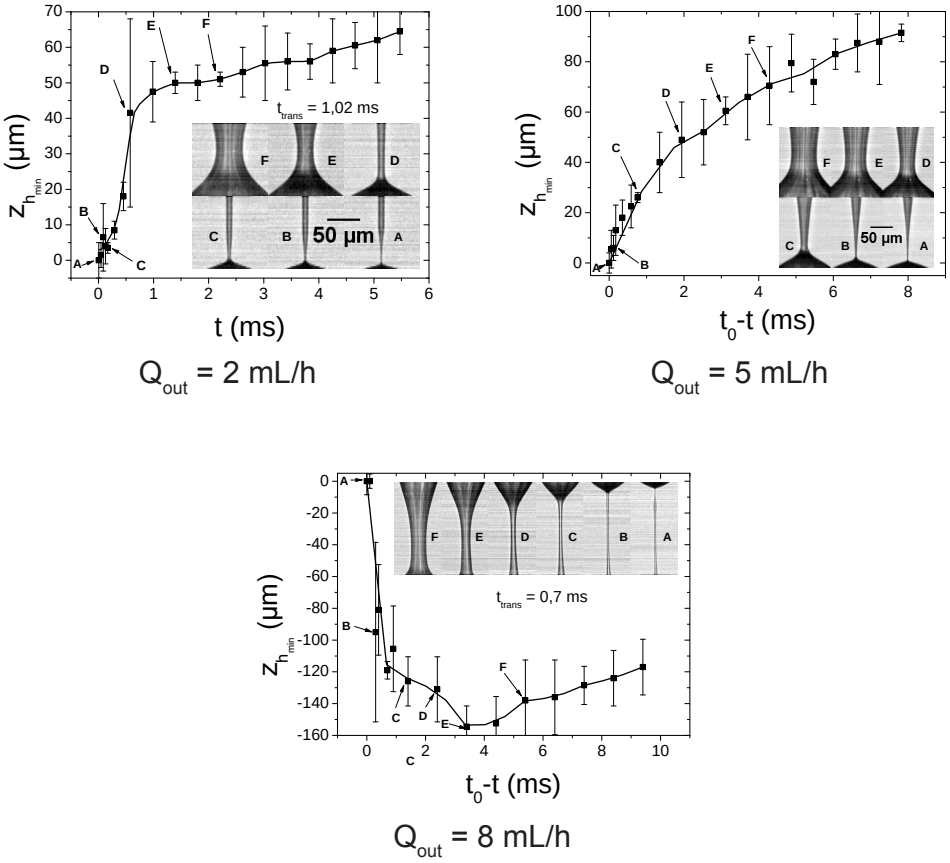


FIGURE 3.9 – Dynamique temporelle de l'amincissement du cou. Paramètres : $C_{SDS} = 2\ CMC$, $Q_{in} = 20\mu L/h$, $1\ mL/h \leq Q_{out} \leq 12\ mL/h$

À $Q_{out} = 2\,mL/h$, le minimum est quasi-statique jusqu'à $1\,ms$ avant la séparation de la goutte ; il se déplace alors vers la région finale d'amincissemnt, et la rupture a lieu. À $Q_{out} = 8\ mL/h$, le minimum s'éloigne légèrement du réservoir dans les premiers instants. Il est transporté par l'allongment rapide du cou. Puis, à un temps voisin de $1\ ms$ avant la rupture, il migre vers le réservoir.

Le tableau 3.1 relie le nombre de régimes linéaires observés sur la totalité des données ($1\ mL/h \leq Q_{out} \leq 8\ mL/h$ à la nature du déplacement de la zone d'amincissement le long de l'axe du cou.

Q_{out} (mL/h)	Nbre de régimes	Nature de la migration
1	3	rapide
1,4	3	rapide
2	3	rapide
3	3	rapide
4	2	progressive
5	2	progressive
6	3	rapide
8	3	rapide

Table 3.1 – Association du nombre de régimes à la nature de la migration axiale du minimum du cou h_{min}

Le mode de déplacement de h_{min} est corrélé au nombre de régimes. Les migrations progressives sont caractéristiques des dynamiques à deux régimes, alors que les migrations rapides, aux instants proches de la rupture, sont typiques des dynamiques à trois régimes.

Dans les cas de migration rapide, il est possible de définir un temps caractéristique de migration t_{trans}. Ce temps correspond à l'intervalle pendant lequel $z_{h_{min}}$ varie de sa position initiale quasi-statique à la position où la rupture se produit. Nous pouvons comparer cette période de déplacement rapide à la dynamique de décroissance. Quelques résultats sont présentés fig. 3.10.

Le début de la migration rapide du minimum correspond au début du troisième régime linéaire. Les deux premiers régimes correspondent à la partie quasi-statique du déplacement axial de h_{min}. Il y a bien corrélation entre les modifications morphologiques du cou et les différents régimes linéaires décrivant la loi de rupture !

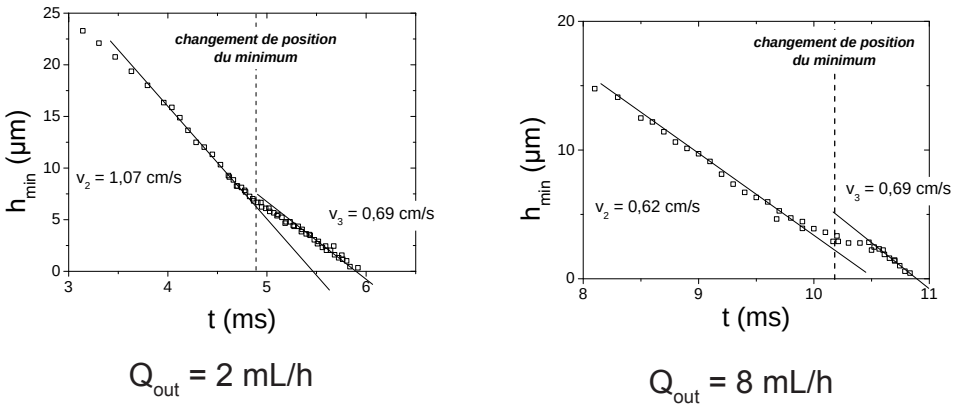


FIGURE 3.10 – Comparaison des durées de migration du minimum avec les temps de décroissance du rayon minimal du cou h_{min}, dans le cas des modes à 3 régimes linéaires. $Q_{out} = 2\ mL/h$ et $Q_{out} = 8\ mL/h$.

Conclusion

Nous venons de montrer que le minimum peut se déplacer le long du cou suivant deux régimes :

1. un régime de migration dit progressif, associé aux dynamiques de décroissance du rayon minimal à deux régimes linéaires.
2. un régime de migration dit rapide. Cette migration est corrélée à l'existence d'un troisième régime linéaire dans la dynamique d'amincissement.

La nature du déplacement de h_{min} au cours du temps dépend du débit externe Q_{out}. Le régime progressif a été observé pour $4\ mL/h \leq Q_{out} \leq 5\ mL/h$. Le régime rapide est caractéristique des gammes $1\ mL/h \leq Q_{out} \leq 3\ mL/h$ et $6\ mL/h \leq Q_{out} \leq 8\ mL/h$.

Dans le cas des migrations rapides, nous avons montré que l'intervalle de temps t_{trans} sur lequel le minimum migre de sa position quasi-statique vers la position de rupture correspondait au 3e régime observé pour $h_{min}(t)$. Le lien est donc établi entre la morphologie du cou et sa dynamique d'amincissement.

3.2 Interprétation - Discussion

3.2.1 Variation de la vitesse d'amincissement v

La dynamique de rupture de notre système est caractérisée par une succession de régimes linéaires ayant des pentes bien définies, dont le nombre varie avec le débit de la phase externe. Dans le cas des fluides visqueux, des

changements de pente dans la dynamique d'amincissement du cou ont déjà été observés [22]. Néanmoins, ils ne sont pas de même nature que ceux que nous rapportons. Ils ont été observés dans le cas d'un fluide pinçant dans l'air. Le système transite entre deux régimes seulement. Et surtout, le premier régime de décroissance (régime de PAPAGEORGIOU) a une pente un peu plus de 2 fois plus grande que le régime final menant à la rupture (régime d'EGGERS).

Rappelons que nous avons observé des dynamiques d'amincissement caractérisées par 3 régimes linéaires. D'autre part, la transition entre les deux premiers régimes conduit à une augmentation de la vitesse d'amincissement v !

La rupture de l'interface entre deux fluides de viscosité finie est bien décrite par le modèle de LISTER et STONE [25] [26]. La loi de rupture caractéristique de ce modèle est :

$$h_{min} = H_0(\lambda)\frac{\gamma}{\eta_{ext}}t' \tag{3.1}$$

λ est le rapport des viscosités des deux fluides, γ la tension de surface et η_{ext} est la viscosité du fluide externe.

Nous supposons que notre système est décrit par ce modèle.

Afin de mener l'interprétation de nos résultats avec cette description, nous devons déterminer $H_0(\lambda)$, et par conséquent le contraste de viscosité.

Détermination de $\mathbf{H_0}(\lambda)$

La détermination du facteur $H_0(\lambda)$ nécessite de connaître la viscosité de la solution de SDS, η_{ext}, la tension interfaciale du système, γ, et le contraste de viscosité λ. La viscosité des solutions de SDS varie peu en fonction de la concentration en surfactant (cf. chapitre 2). Comme nous l'avons vu au chapitre 2, elle varie de 0,93 $mPa.s$ à 0,96 $mPa.s$. Nous considèrerons dans la suite que sa valeur est égale à 1 $mPa.s$.

Inspiré par les travaux de BASARAN *et al.* [31, 7], nous pensons que les variations de la pente v impliquent une variation de la tension interfaciale γ. Dans ce cadre, et en se basant sur la relation 3.1, l'augmentation de la pente lors du deuxième régime est une signature du dénudement en surfactant de l'interface. Partant de cette hypothèse, nous déterminons $H_0(\lambda)$ sur un système bien choisi.

Ce système met en présence du 5CB et une solution de SDS concentré à $C_{SDS} = 0,1\ CMC$. Une mesure de la tension de surface à l'équilibre de ce système fournit $\gamma_{eq} = 32\ mN/m$ (voir chapitre 2). On s'attend donc à ce que la tension de surface du système tende vers la tension de surface de l'interface

eau – 5CB, $\gamma_{eau-5CB} = 37\ mN/m$ lors de la phase de décroissance de h_{min} pendant laquelle le cou se dénude en surfactant.

Le relevé de la dynamique d'amincissement à $Q_{out} = 4\ mL/h$ indique que la pente du deuxième régime est de 4,93 cm/s (fig. 3.11). Cette valeur est beaucoup plus élevée que celles que nous avons mesurées pour le deuxième régime sur les dynamiques d'amincissement à $C_{SDS} = 2\ CMC$, typiquement entre 0,6 et 1 cm/s.

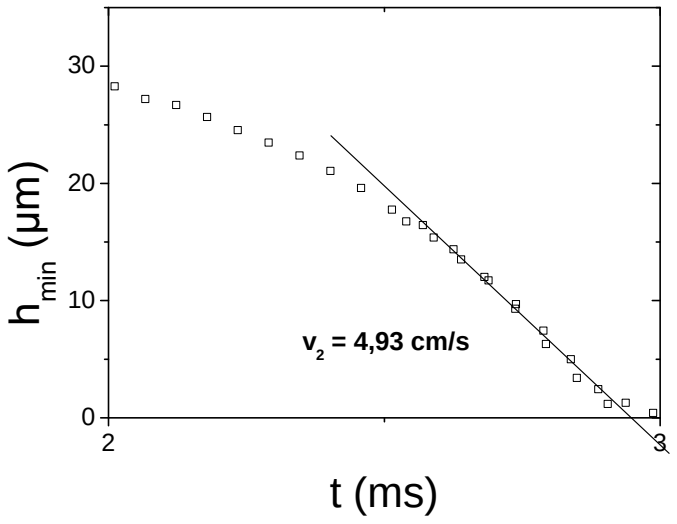


FIGURE 3.11 – Dynamique d'amincissement du rayon minimal du cou pour le système (eau +SDS) – 5CB avec $C_{SDS} = 0,1\ CMC$.

En supposant que la tension de surface γ_2 pendant le 2e régime a bien atteint la valeur $\gamma_{eau-5CB} = 37\ mN/m$, il vient :

$$H_0(\lambda) = \frac{v\eta_{ext}}{\gamma_{eau-5CB}} \sim 1,4.10^{-3}$$

La comparaison de cette valeur avec les mesures de $H_0(\lambda)$ rapportées dans la littérature [26] [27] implique une viscosité du 5CB η_{eff} au minimum 35 fois supérieure à la phase externe, soit au moins 35 $mPa.s$. Les incertitude des mesures expérimentales sur $H_0(\lambda)$ sont importantes [25] [26]. Par conséquent, cette valeur de la viscosité du 5CB est indicative, mais elle est bien dans l'intervalle des viscosités qui caractérisent le 5CB, typiquement comprises entre 23,4 $mPa.s$ (aucune orientation privilégiée) [56] et 100 $mPa.s$ (orientation homéotrope) [69].

η_{eff} est supérieure à la viscosité du 5CB sans orientation privilégiée, $\eta = 23,4\ mPa.s$. Comme nous l'avons évoqué au chapitre 2, l'orientation des molécules de 5CB par rapport à l'écoulement influence la viscosité. Nous avons donc sondé l'orientation du cristal liquide pour vérifier la cohérence de $H_0(\lambda)$.

Une méthode adéquate pour déterminer l'orientation des molécules du 5CB est de l'observer en microscopie à lumière polarisée. Lorsqu'elle est éclairée, chaque molécule de 5CB se comporte en effet comme un émetteur. La lumière qu'elle transmet est caractérisée par une polarisation parallèle à la direction de la molécule. Une analyse de la lumière transmise permet donc de caractériser l'orientation des molécules de 5CB dans l'espace.

Entre polariseur et analyseur croisés, le cou est uniformément sombre, le polariseur étant orienté parallèlement puis perpendiculairement à l'écoulement. Cette extinction conduit à deux cas de figure :

1. le 5CB est orienté parallèlement à l'écoulement
2. le 5CB est orienté perpendiculairement à l'écoulement

Ces 2 possibilités sont testées en positionnant l'analyseur parallèlement puis perpendiculairement à la direction d'écoulement, en l'absence de polariseur. En effet, chaque molécule de 5CB se comportant comme un émetteur polarisant, la lumière transmise par l'analyseur donne une information sur leur orientation.

L'intensité lumineuse transmise par le cou est plus importante quand l'analyseur est perpendiculaire à l'écoulement (fig. 3.12). En particulier, le pic d'intensité dû à l'effet de lentille est atténué lorsque l'analyseur est parallèle à l'écoulement. Les molécules de 5CB se comportant comme des émetteurs de lumière, polarisée parallèelement à leur direction, cela signifie que la lumière émise est polarisée selon une direction perpendicualire à l'écoulement et à l'interface. Par conséquent, les molécules de 5CB sont orientées plutôt perpendiculairement à l'interface et à l'écoulement. Cette observation est cohérente avec la tendance du 5CB à s'orienter perpendiculairement à une interface lorsque du SDS y est présent.

L'augmentation de la concentration en SDS conduit aux mêmes observations concernant l'intensité de la lumière polarisée transmise par le 5CB (fig. 3.13).

Une augmentation du débit externe Q_{out} ne modifie pas les propriétés d'alignement du 5CB. Les clichés de la fig. 3.14 montrent que l'orientation du 5CB par rapport à l'écoulement reste inchangé lorsque le débit est multiplié par 4.

La valeur de la viscosité imposée par l'amplitude de $H_0(\lambda)$ est cohérente avec ces observations. L'angle imposé des molécules de 5CB avec l'écoule-

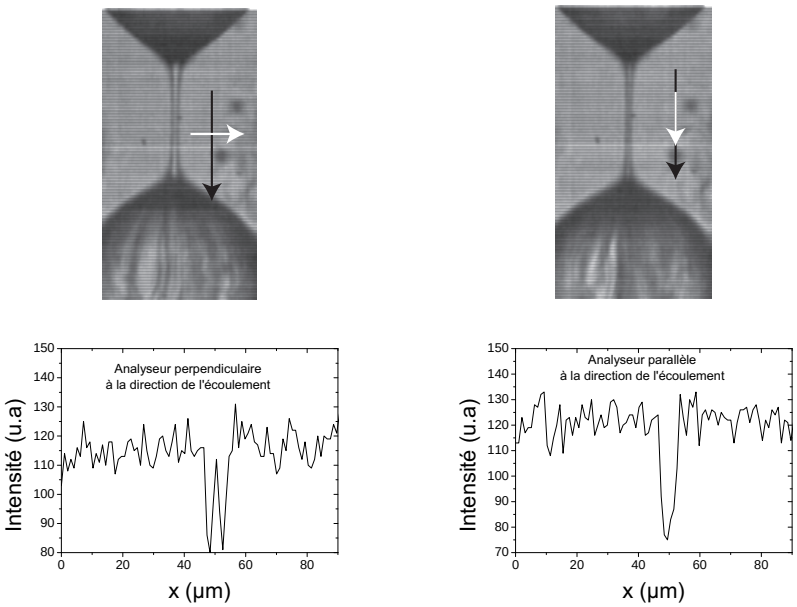


FIGURE 3.12 – Visualisation uniquement avec l'analyseur du cou pendant l'amincissement. La flèche noire indique le sens et la direction de l'écoulement. La flèche blanche indique la direction de l'analyseur. $Q_{out} = 6\ mL/h$, $C_{SDS} = 0,1\ CMC$.

ment implique des couplages importants entre le champ d'orientation (ou de directeur) et l'écoulement [48], et la viscosité η_{eff} du 5CB peut ainsi varier de 20 à 100 $mPa.s$. Il y a une compétition entre les contraintes visqueuses qui veulent aligner le 5CB avec l'écoulement et les contraintes élastiques qui veulent maintenir l'ordre du cristal et son angle. La viscosité apparente du 5CB augmente !

Discussion du cadre choisi pour l'interprétation

l_ν peut être estimé à partir des paramètres d'équilibre du système lorsque $C_{SDS} = 2\ CMC$. En prenant $\rho = 10^3\ kg/m^3$, $\gamma = 3,2\ mN/m$ et $\eta = 35\ mPa.s$:

$$l_\nu = \frac{\eta_{eff}^2}{\gamma\rho} \sim 400\mu m$$

Ceci disqualifie le régime de PAPAGEORGIOU comme description possible de notre système. Ce régime décrit l'amincissement lorsque $h_{min} \geq l_\nu$. Or, $h_{min} < l_\nu$ dans notre cas.

Le régime d'EGGERS constitue une autre méthode d'interprétation possible de nos données. Il conduit toutefois à une incohérence sur la tension de

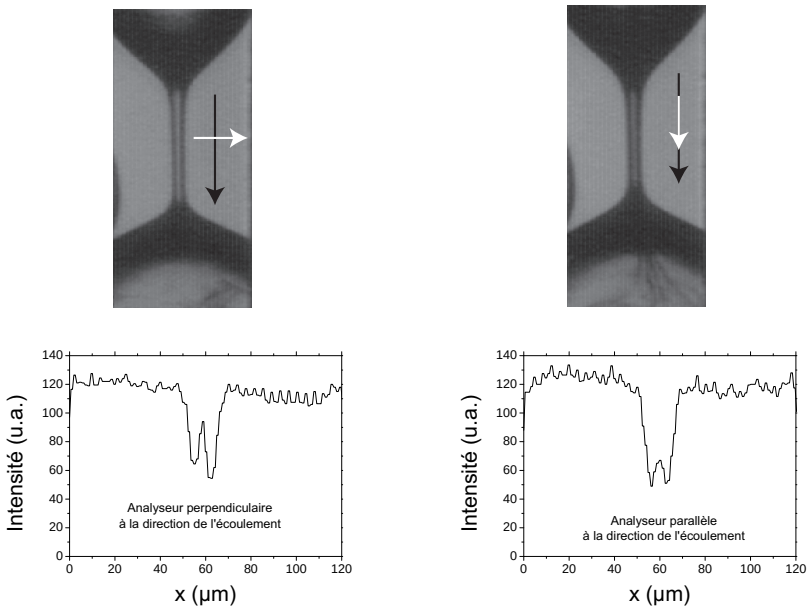


FIGURE 3.13 – Visualisation uniquement avec l'analyseur du cou pendant l'amincissement. La flèche noire indique le sens et la direction de l'écoulement. La flèche blanche indique la direction de l'analyseur. $Q_{out} = 2\ mL/h$, $C_{SDS} = 2\ CMC$

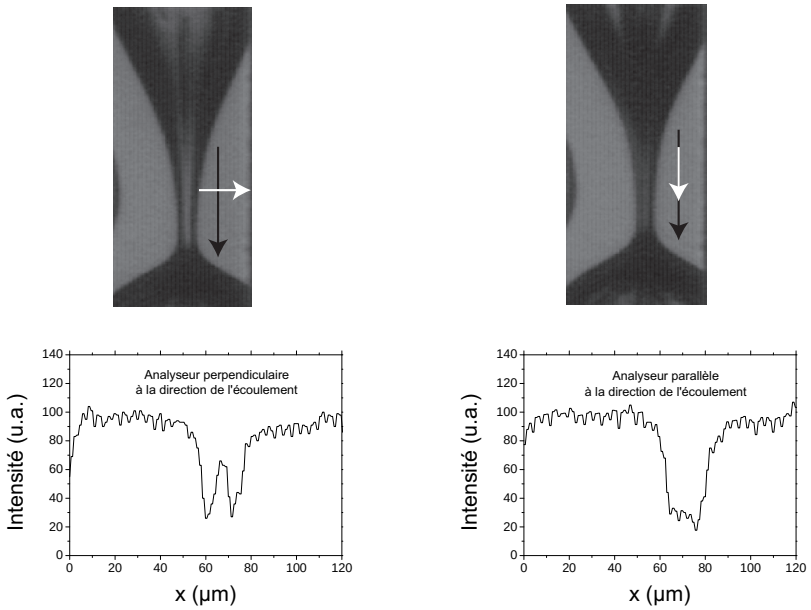


FIGURE 3.14 – Visualisation uniquement avec l'analyseur du cou pendant l'amincissement. La flèche noire indique le sens et la direction de l'écoulement. La flèche blanche indique la direction de l'analyseur. $Q_{out} = 4\ mL/h$, $C_{SDS} = 2\ CMC$

surface lors du 2e régime à $C_{SDS} = 0,1\ CMC$. En effet, la tension de surface γ_2 associée à ce régime s'exprimerait alors comme :

$$\gamma_2 = \frac{v\eta_{eff}}{0,0304} \tag{3.2}$$

Notre mesure indique que $v = 4,93\ cm/s$. En prenant $\eta_{eff} = 35\ mPa.s$, γ_2 vaut alors 57 mN/m, une valeur bien supérieure à la tension à l'équilibre du système eau – 5CB sans surfactant, $\gamma_{eau-5CB} = 37\ mN/m$. Le régime d'EGGERS ne peut donc décrire la dynamique d'amincissement pour les deuxième et troisième régimes !

Une estimation dans le pire des cas du nombre de REYNOLDS Re , à partir des dimensions caractéristiques de notre système, en prenant une valeur de $r = 2h_{min} = 100\mu m$, une vitesse de l'ordre du cm/s, $\rho = 10^3\ kg/m^3$ et $\eta_{eff} = 35\ mPa.s$, donne [26] :

$$Re = \frac{r\rho v}{\eta_{eff}} \sim 5.10^{-2}$$

Nous sommes dans un régime de STOKES. Ce régime fonde l'analyse de LISTER et STONE sur la rupture à 2 fluides. Elle tend à rendre une interprétation du premier régime par la description d'EGGERS caduque, cette valeur étant petie devant 1.

Ces dernières remarques appuient la validité de l'interprétation des vitesses d'amincissement dans les termes du régime de rupture à deux fluides, que nous avons choisi au début de cette section. Nous allons maintenant calculer les tensions de surface associées aux vitesses d'amincissement.

Interprétation des pentes v_1, v_2 et v_3

Le tableau 3.2 récapitule les valeurs des pentes mesurées pour les différents régimes linéaires de la dynamique d'amincissement pour tous les débits explorés dans notre étude.

Nous avons déterminé les valeurs de tensions de surface associées à ces pentes en utilisant la loi de rupture 3.1. Il vient :

$$v_i = H_0(\lambda)\frac{\gamma_i}{\eta_{ext}}$$

i est un indice correspondant à chacun des régimes linéaires et variant de 1 à 3.

La fig. 3.15 illustre l'allure des variations de v_1, v_2 et v_3 , ainsi que des tensions de surface γ_1, γ_2 et γ_3 extraites ainsi.

Pour tous les débits, la tension de surface initiale γ_1 a une valeur très voisine de la tension de surface du système à l'équilibre, $\gamma_{eq} = 3,2\ mN/m$.

Q_{out} (mL/h)	v_1 (cm/s)	γ_1 (mN/m)	v_2 (cm/s)	γ_2 (mN/m)	v_3 (cm/s)	γ_3 (mN/m)
1	0,54	4,06	1,12	8,42	0,78	5,86
1,4	0,4	3,01	1	7,52	0,65	4,89
2	0,46	3,46	1,07	8,05	0,69	5,19
3	0,38	2,86	1	7,52	0,69	5,19
4	0,43	3,23	0,8	6,02	//	//
5	0,36	2,71	0,98	7,37	//	//
6	0,39	2,93	0,5	3,76	0,5	3,76
8	0,34	2,56	0,62	4,66	0,69	5,19

TABLE 3.2 – Synthèse des pentes des tensions de surface associées aux différents régimes linéaires constituant la dynamique temporelle de décroissance du cou.

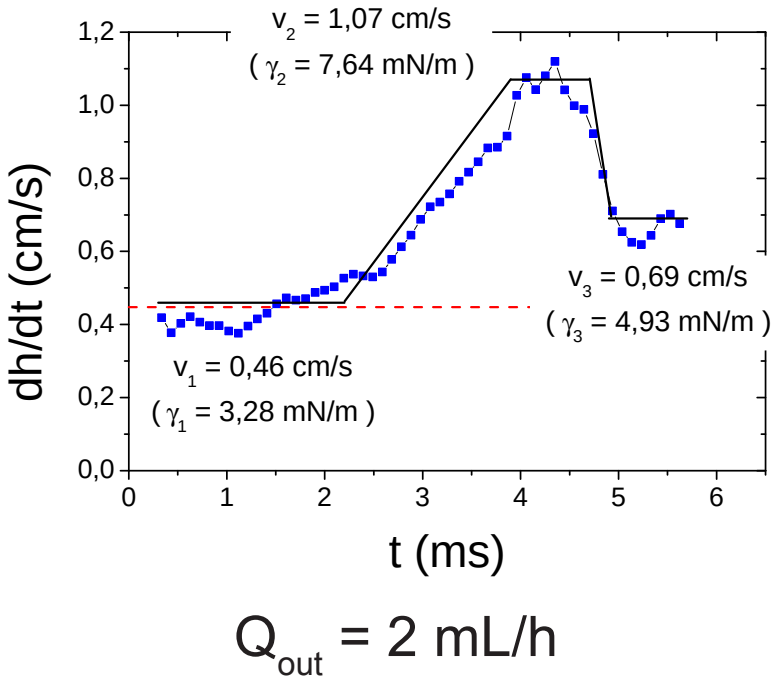


FIGURE 3.15 – Exemples de la variation de la vitesse d'amincissement v_i et de la tension de surface γ_i en fonction du temps. Le trait en pointillé rouge indique la valeur de la vitesse d'amincissement v_{eq} associée à la tension d'équilibre du système lorsque $C_{SDS} = 2\ CMC$, $\gamma_{eq} = 3,2\ mN/m$.

Puis elle augmente lors du passage du premier au deuxième régime linéaire. Nous pensons que la zone de pincement se dénude en surfactant pendant le deuxième régime.

En effet, des phénomènes de déplétion ont été observés numériquement dans de nombreux travaux par BASARAN *et al.* [31] [7], pour de grands nombres de PÉCLET Pe (phénomènes de diffusion du surfactant beaucoup moins importans que le transport advectif). Dans le cas du SDS, la diffusivité surfacique est de l'ordre de $5.10^{-9}\ m^2.s^{-1}$ [70]. Le nombre de PÉCLET pour notre système varie sur l'intervalle :

$$10^3 < Pe < 10^5$$

Nous pouvons donc nous attendre à une déplétion en surfactant de la zone de pincement. Toutefois, les simulations numériques prédisent une dénudement complet de l'interface dans le cas d'un surfactant insoluble. La tension de surface devrait être alors celle de l'interface nue. γ_2 est très différente de la tension de surface du système eau – 5CB en l'absence de surfactant, $\gamma_{eau/5CB} = 37mN/m$. Nous pensons que le surfactant, soluble et donc présent dans la phase externe, vient repeupler la zone de pincement. Un nouveau régime d'équilibre entre la déplétion et le repeuplement est atteint. Remarquons que l'augmentation en tension est plus faible lorsque $Q_{out} \geq 6\ mL/h$. La rupture se produit du côté du réservoir pour cette gamme de débit. Nous pensons que la chute moins importante de la tension de surface provient d'une déplétion supplémentaire de la zone d'amincissement par advection du surfactant par l'écoulement externe.

La transition du deuxième vers le troisième régime est caractérisée par une diminution de la tension de surface. Le troisième régime correspond à la migration rapide du minimum à proximité de la goutte. Nous pensons que cette zone est plus riche en surfactant, expliquant ainsi la diminution observée de la tension de surface. Deux raisons motivent notre hypothèse. Premièrement, le mécanisme de déplétion à l'oeuvre pendant le deuxième régime a transporté le surfactant de la zone de pincement vers la goutte et le réservoir. En conséquence, les régions connectant le cou à la goutte et au réservoir sont *a priori* toujours peuplées par le SDS. Deuxièmement, un déplacement similaire du minimum a été observé numériquement [8] dans le cas de grands nombres de PÉCLET. Dans cette simulation, le surfactant est chassé de la zone initiale de pincement. Puis le minimum change de position, et se place à proximité de la goutte. Les profils de concentration montrent que cette région est toujours riche en surfactant, avec une concentration proche de la concentration à l'équilibre. La tension de surface associée devrait donc être plus faible, et proche de la tension de surface d'équilibre. Nous observons une tendance très similaire, avec toutefois la possibilité d'une contribution du surfactant en volume dans la phase externe au peuplement de l'interface.

3.2.2 Morphologie du cou

Le cou adopte des profils très différents au cours du processus d'amincissement (fig. 3.2, 3.3 et 3.5). Dans le cas de la rupture en présence de surfactant, des profils similaires à ceux que nous présentons ont été observés [8] (cf fig. 3.16).

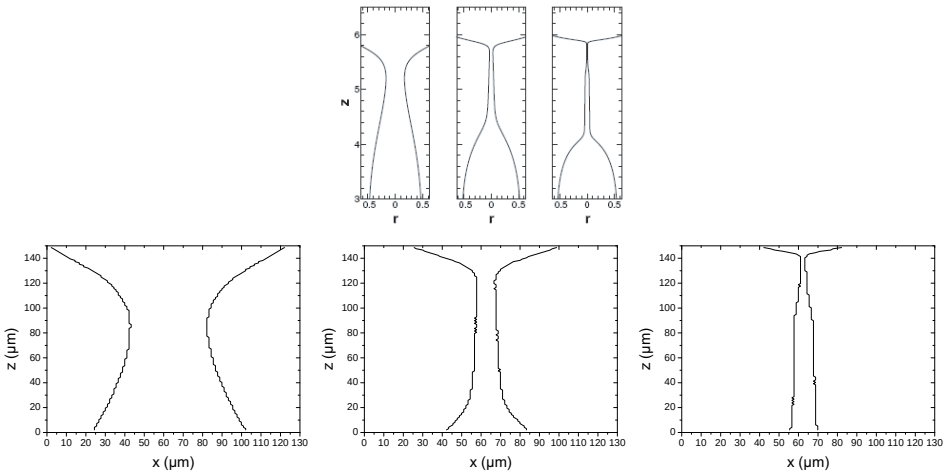


FIGURE 3.16 – Comparaison entre les profils adoptés par le cou au cours de l'amincissement dans notre système (en bas, $Q_{out} = 3\ mL/h$) et les profils obtenus par MCGOUGH *et al.* [8] (en haut).

La simulation numérique [8] indique que le cou adopte ces profils en raison des gradients de concentration en surfactant créés par le mécanisme de déplétion. En effet, lorsque le minimum se place à proximité de la goutte, des gradients de tension capillaire s'établissent entre la nouvelle région de pincement et la goutte en formation d'une part, et entre la région de pincement et la portion du cou en arrière du minimum d'autre part. La différence entre les rayons de courbure étant plus importante entre la région de pincement et la goutte qu'entre la zone d'amincissement et la région centrale du cou, l'écoulement dû au gradient de pression capillaire du minimum vers la goutte est *a priori* plus fort que l'écoulement du minimum vers le cou.

Cependant, les gradients de concentration en surfactant impliquent l'établissement d'un écoulement de MARANGONI depuis les zones très peuplées, comme la goutte, vers les zones peu peuplées en surfactant, comme le cou. Le fluide est chassé moins vite de la région autour de h_{min} vers la goutte. La décroissance du cou à côté de la goutte est ralentie par ce phénomène. Toutefois, la décroissance accélère de nouveau par la suite.

Notre système étant sujet à une déplétion de la zone d'amincissement au cours du deuxième régime, nous pensons qu'un scénario similaire explique les profils adoptés par le cou dans les derniers instants de la dynamique de

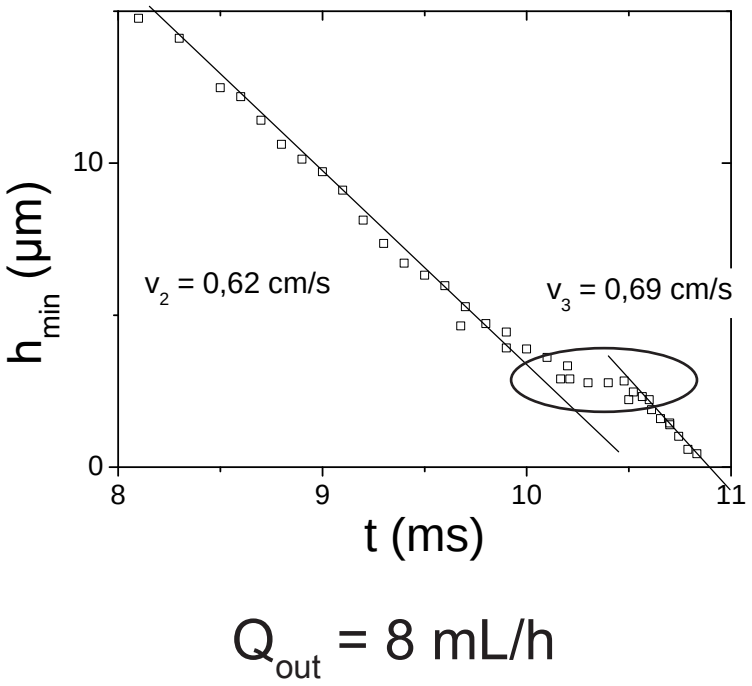


FIGURE 3.17 – Mise en évidence du ralentissement de la décroissance du cou au moment de la transition entre le deuxième et le troisième régime.

rupture. Nous observons en effet un ralentissement de la décroissance lors du passage du deuxième au troisième régime (fig. 3.17).

Ce raisonnement est nuancé par le fait que la déplétion n'est pas complète pendant le deuxième régime, diminuant l'amplitude d'un potentiel écoulement de MARANGONI. De plus, l'écoulement externe peut toujours apporter du surfactant à l'interface, diminuant aussi les gradients de concentration. Ces deux facteurs peuvent limiter la capacité de l'écoulement de MARANGONI à freiner l'évacuation du 5CB de la zone de pincement et ralentir la dynamique d'amincissement.

3.2.3 Influence de la concentration en surfactant

Nous avons mis en évidence, à la section 3.1.2, que le débit externe influençait la dynamique d'amincissement du cou. Rappelons que la dynamique présente généralement une succession de régimes linéaires. Le nombre de ces régimes varient avec l'amplitude du débit externe Q_{out} .

Nous avons varié un autre paramètre de notre système, la concentration

en surfactant C_{SDS}. L'effet le plus évident de cette variation est de modifier la valeur de la tension de surface à l'équilibre γ_{eq} du système (cf. fig. 2.3).

Nous allons voir que notre système est effectivement sensible à cette variation de la tension. La dynamique d'amincissement du cou est toujours caractérisée par plusieurs régimes linéaires se suivant dans le temps. Mais les vitesses d'amincissement varient avec la concentration en surfactant, et montrent que la tension de surface du système augmente lorsque la concentration en surfactant diminue, en accord avec la façon dont la tension de surface du système à l'équilibre varie avec C_{SDS} .

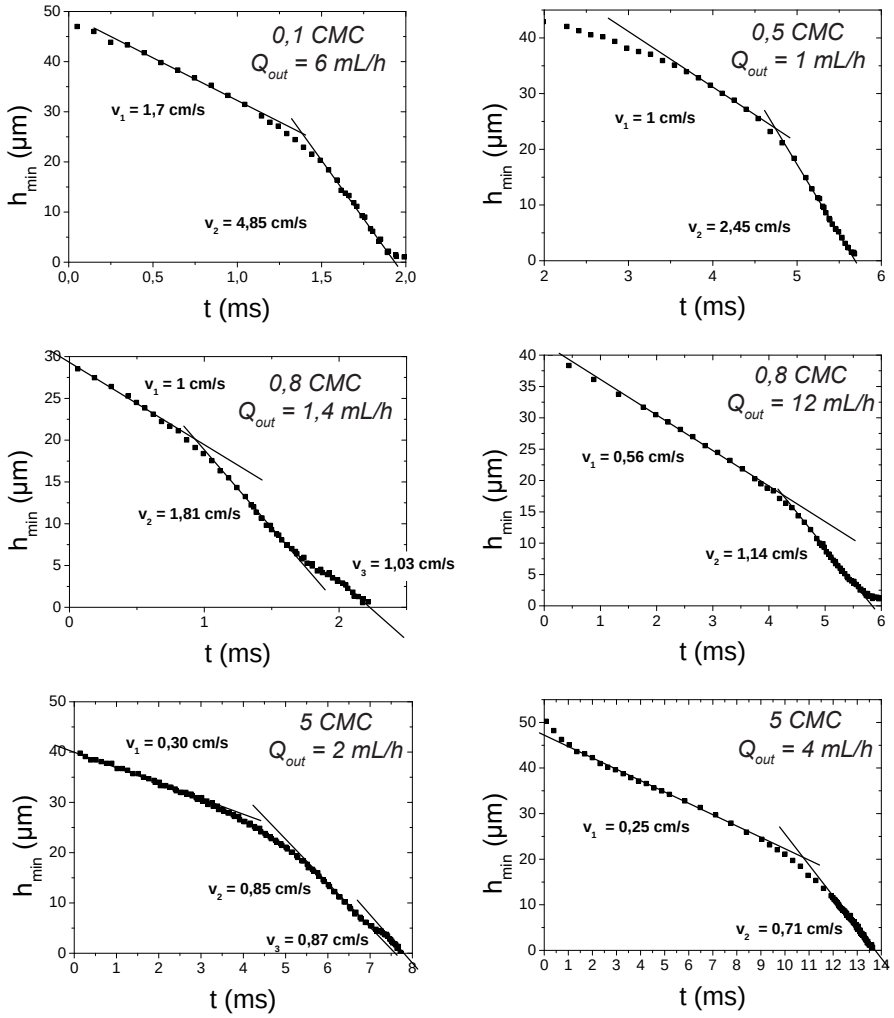


FIGURE 3.18 – Quelques exemples significatifs de dynamique d'amincissement du rayon minimal du cou pour différentes concentrations en surfactant.

La fig. 3.18 présente quelques exemples de dynamiques temporelles d'amincissement du cou lorsque la concentration en surfactant varie sur une gamme $0,1\ CMC \leq C_{SDS} \leq 5\ CMC$. À $C_{SDS} = 0,8\ CMC$ et $C_{SDS} = 5\ CMC$, on retrouve les deux modes d'amincissement que nous avons mis en évidence à $C_{SDS} = 2\ CMC$, *i.e.* un mode à deux régimes et un mode à trois régimes linéaires. Lorsque l'on diminue la concentration en surfactant, seul le mode à deux régimes linéaires est observé (cf. les courbes à $C_{SDS} = 0,5\ CMC$ et $C_{SDS} = 0,1\ CMC$ de la fig. 3.18).

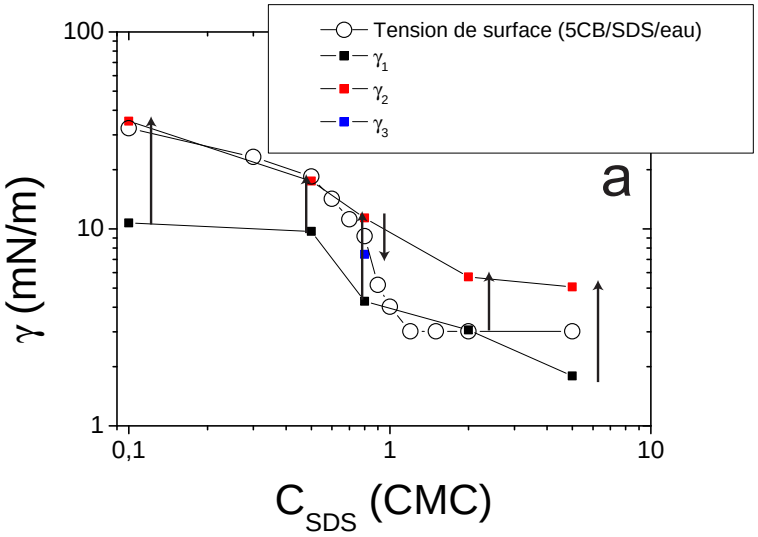
Une comparaison des vitesses d'amincissement régime par régime, *i.e* v_1, v_2 et v_3, en fonction de la concentration C_{SDS} montre que leur amplitude augmente lorsque la concentration en surfactant diminue. v_1 varie de 0,25 cm/s pour $C_{SDS} = 5\ CMC$ à 1,7 cm/s pour $C_{SDS} = 0,1\ CMC$, v_2 de 0,7 cm/s à 4,85 cm/s, et v_3 de 0,7 cm/s à 1 cm/s. Dans le cadre de notre interprétation, la vitesse est directement proportionnelle à la tension de surface. Par conséquent, cette augmentation des vitesses v_1, v_2 et v_3 implique une augmentation de la tension de surface avec la diminution de la concentration en SDS, en accord avec la mesure de la tension de surface à l'équilibre du système (eau + SDS) – 5CB en fonction de C_{SDS} présentée au chapitre 2 (fig. 2.3).

La fig. 3.19 présente deux courbes synthétisant l'évolution de la tension de surface au cours de l'amincissement du cou en fonction de la concentration pour deux débits externes, $Q_{out} = 4\ mL/h$ et $Q_{out} = 6\ mL/h$. Les flèches indiquent la variation de la tension de surface au cours du temps pour chaque concentration.

Les tensions de surface γ_1, γ_2 et γ_3 varient de la même façon que la tension de surface à l'équilibre du système (eau + SDS) – 5CB (ronds ouverts). Pour chaque concentration, la tension γ_2 est supérieure à la tension γ_1. À toutes les concentrations, le second régime correspond donc à une phase de dénudement en surfactant de l'interface entre l'eau et le 5CB.

La valeur de γ_3 à débit fixé dépend de la valeur du débit externe (fig. 3.19.b en particulier). À $C_{SDS} = 0,8\ CMC$, γ_3 est inférieure à γ_2. À $C_{SDS} = 2\ CMC$, γ_3 est à peu près égal à γ_2. À $C_{SDS} = 5\ CMC$, γ_3 est légèrement supérieure à γ_2.

Nous pensons que cette variation de γ_3 avec la concentration à débit donné est relié à la position du point de rupture. En effet, à $Q_{out} = 6\ mL/h$(fig. 3.19.b), celui-ci est du côté de la goutte à $C_{SDS} = 0,8\ CMC$, et du côté du réservoir à $C_{SDS} = 2\ CMC$ et $C_{SDS} = 5\ CMC$. Il est possible que la position du côté du réservoir soit moins riche en surfactant que celle du côté de la goutte. Une déplétion supplémentaire causée par l'advection du surfactant par l'écoulement externe pourrait expliquée pourquoi la tension γ_3 reste d'une amplitude équivalente voire supérieure à la tension γ_2 lorsque



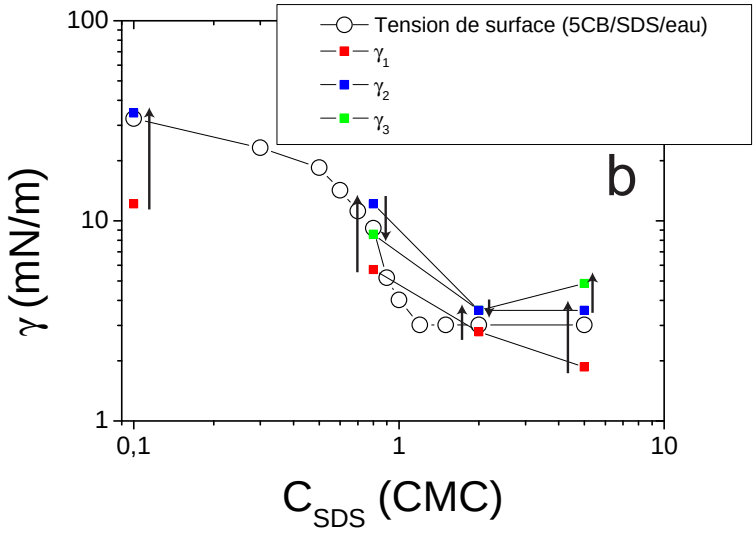


FIGURE 3.19 – Deux exemples de courbes synthétisant les variations de la tension de surface au cours de la dynamique d'amincissement. a)$Q_{out} = 4\ mL/h$ b)$Q_{out} = 6\ mL/h$

l'amincissement se termine du côté du réservoir.

Les tensions de surface γ_1 sont de l'ordre de grandeur des tensions d'équilibre du système pour les concentrations $C_{SDS} = 2\ CMC$ et $C_{SDS} = 5\ CMC$. Un problème subsiste concernant γ_1, à basse concentration ($C_{SDS} \leq 0,8\ CMC$). γ_1 est plus faible que la tension de surface du système à l'équilibre γ_{eq} à la concentration en SDS considérée. La différence entre les deux est très importante à $C_{SDS} = 0,1\ CMC$, γ_1 étant inférieure d'un facteur 3 à $\gamma_{eq,0,1CMC} = 32\ mN/m$. Il est possible qu'à ces concentrations, la répartition du surfactant soit inhomogène à l'interface. Des effets de transport du surfactant de l'avant de la goutte en formation vers la région centrale du cou pourrait augmenter la concentration en SDS dans cette dernière région, et diminuer ainsi la tension de surface [71].

3.3 Conclusion

À concentration fixée en surfactant, $C_{SDS} = 2\ CMC$, nous avons montré que le cou s'amincissait suivant une dynamique subtile. Le profil du cou varie profondément au cours du temps, passant d'une forme initiale incurvée à des formes finales beaucoup plus allongées, similaires à des microfils.

La dynamique d'amincissement du rayon minimal $h_{min}\ (t)$ est caractérisée par une succession de régimes linéaires pour tous les débits. Le nombre de régimes linéaires dépend du débit externe. Deux modes ressortent :

1. un mode à deux régimes
2. un mode à trois régimes

Les deux premiers régimes sont communs aux deux modes. La transition entre ces régimes est caractérisée par un changement de la pente, qui devient plus forte. Certains débits présentent un troisième régime, de pente égale à ou plus faible que la pente du deuxième régime.

Les nombres adimensionnels caractéristiques du système conduisent à mener une interprétation des données en utilisant la loi de rupture associée au régime de Lister-Stone. La variation des pentes, *i.e.* de la vitesse d'amincissement du rayon minimal du cou, est comprise comme une signature de la variation dynamique de la tension de surface de l'interface (eau+SDS)/ 5CB. Quelque soit le débit, la séquence suivante décrit la variation de γ avec le temps :

$$\gamma_{eq} \rightarrow \text{augmentation de } \gamma \rightarrow \text{diminution de } \gamma$$

γ_{eq} est la tension d'équilibre du système, $\gamma_{eq} = 3,2\ mN/m$.

Cette analyse indique que la tension interfaciale est proche de la valeur à l'équilibre pendant le premier régime linéaire pour tous les débits. Le deuxième régime est caractérisé par une augmentation de la tension interfaciale. Lors de l'établissement du troisième régime, la tension de surface diminue.

Appuyés par des résultats numériques récents, nous pensons que l'augmentation de la tension de surface constatée pour le deuxième régime est liée à une déplétion progressive de la région de pincement en surfactant. La diminution de γ constatée pour le 3e régime peut être réliée à la migration rapide du minimum dans une zone plus riche en surfactant.

Nous pensons que ce mécanisme de déplétion peut aussi être à l'origine du ralentissement de la dynamique d'amincissement que nous observons à la transition entre le deuxième et le troisième régime. En effet, les gradients de concentration en surfactant à l'interface provoquent un écoulement de Marangoni qui s'oppose à l'écoulement dû au gradient de pression capillaire entre la région de pincement et la goutte (ou le réservoir, suivant la localisation de la rupture). L'écoulement du minimum vers la goutte est ralenti. Toutefois, nous avons vu que la déplétion n'était pas complète lors du deuxième régime, limitant les gradients de concentration. Le surfactant étant soluble dans la phase aqueuse continue, l'écoulement externe apporte toujours du surfactant à l'interface.

Une étude systématique en variant la concentration indique que les deux modes d'amincissement sont caractéristiques du système quelque soit la concentration. Seul le mode à deux régimes linéaires est observé à basse concentration en surfactant, typiquement $C_{SDS} \leq 0,5\ CMC$. Lorsque la concentration devient voisine de la CMC, les deux modes apparaissent. Le schéma de variation de la tension de surface est caractérisé par une augmentation de la tension lors du passage au deuxième régime linéaire pour toutes les concentrations ($\gamma_1 < \gamma_2$). La tension associée au troisième régime, γ_3, varie avec la concentration. Elle est inférieure à γ_2 lorsque $C_{SDS} = 0,8\ CMC$, mais lui est légèrement supérieure à $C_{SDS} = 5\ CMC$. Nous pensons que cette variation de γ_3 est reliée à la position du point de rupture. L'augmentation ou la stagnation de γ_3 est constatée lorsque le point de rupture est situé du côté du réservoir. Un phénomène de déplétion en surfactant de cette zone par l'écoulement externe pourrait expliquer une valeur de la tension de surface proche du réservoir supérieure à celle constatée proche de la goutte.

À basse concentration, les tensions de surface obtenues dans le cadre de l'interprétation des vitesses d'amincissement grâce à la loi de rupture de Lister-Stone sont faibles devant les valeurs des tensions de surface à l'équilibre du système. Une répartition inhomogène du surfactant à la surface du cou pendant ce régime pourrait expliquer cette baisse de tension de surface.

Ce système se comporte donc comme un tensiomètre dynamique. Il permet en effet de suivre les variations de la tension de surface au cours du temps dans un système à deux fluides.

Chapitre 4

Rupture en présence de polymères à l'interface : cas du PVA

Divers agents de surface sont utilisés dans la production d'émulsions aqueuses de 5CB. Ces molécules actives fixent la direction selon laquelle les molécules du cristal liquide sont dirigées par rapport à l'interface avec la phase continue. Par exemple, le SDS impose une orientation perpendicualire du 5CB à l'interface eau – 5CB. Le poly(vinyle alcool) (PVA), un polymère, est un autre agent de surface largement utilisé. En sa présence, le 5CB s'oriente parallèlement à l'interface avec l'eau. Le choix de l'orientation à l'interface est capital, car il influence les propriétés mécaniques et optiques de la goutte.

Dans ce chapitre, nous allons montrer que la production de gouttes de 5CB en présence de PVA dans les micro-canaux ne peut se faire qu'en ajoutant du SDS à la solution contenant les polymères. Le système utilisé par la suite met en présence du 5CB et une solution aqueuse concentrée à 10 000 parties par million (ppm) en polymère et $0,1$ *CMC en SDS. Cette concentration relativement faible en surfactant a été choisie afin d'avoir un système le plus proche possible du système idéal (eau+PVA) – 5CB.*

Nous allons voir que le cou adopte des profils très différents de ceux observés en présence de SDS. En particulier, il peut transiter d'une forme possédant un seul minimum en rayon à une forme possédant deux minima locaux.

La dynamique d'amincissement du cou au cours du temps est elle aussi très différente de celle observée en présence de SDS seul. Un fort ralentissement de la décroissance du rayon minimal h_{min} *se produit en dessous d'une échelle typique de* $10\ \mu m$*. Le temps de rupture est allongé. Dans les derniers instants, la décroissance suit une loi exponentielle en fonction du temps. De nombreuses goutte satellites sont produites le long du cou.*

4.1 Problématique

Nous utilisons le dispositif de flow-focusing décrit au chapitre 2. Les parois ont été traitées avec du PVA et du SDS au préalable. Dans un premier temps, nous avons essayé de produire des gouttes de 5CB dans une phase aqueuse de PVA concentré à 10 000 parties par million (*ppm*), sans surfactant. La figure 4.1 est une image du résultat obtenu.

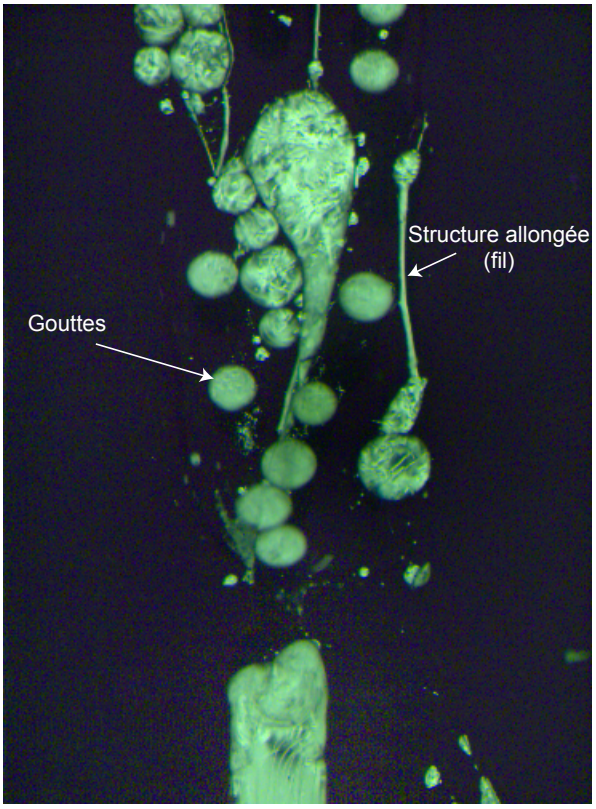


FIGURE 4.1 – Comportement du 5CB dans notre dispositif de flow-focusing lorsque la phase externe est une solution de PVA à la concentration de 10 000 ppm. L'image est obtenue derrière un système polariseur-analyseur croisés avec une caméra Pixelink PL-A682 montée sur le microscope Olympus BX-50. Grossissement de 4X.

Le canal est encombré par des gouttes de 5CB piégées sur les parois. De longues structures allongées se développent. Ces structures sont visibles en lumière polarisée ; elles contiennent du 5CB.

Cette observation compromet la possibilité de produire des gouttes de cristal liquide en présence de PVA seul dans notre système. Cependant, nous avons constaté que l'ajout de SDS ($C_{SDS} = 2\ CMC$) à la solution de PVA supprimait l'affinité des gouttes aux parois et la production des fils. Le surfactant modifie le comportement du système (eau + polymère)/ 5CB !

Afin de nous rapprocher du cas idéal sans surfactant, nous avons cherché la plus petite concentration en SDS pour laquelle une production de gouttes en présence de PVA ne conduisait pas à un encombrement du canal trop important. La concentration la plus basse que nous avons pu exploiter sur une large gamme de débits est $C_{SDS} = 0,1\ CMC$. L'influence du débit externe est explorée en variant Q_{out} sur une gamme $1\ mL/h \leq Q_{out} \leq 12\ mL/h$. La température est maintenue à 27°C tout le long de l'expérience. Le 5CB est en phase nématique.

4.2 Résultats

Deux cas de figure se présentent lors de la décroissance du cou vers la rupture. Dans le premier, le cou passe d'un profil à un seul minimum à un profil comportant deux minima locaux de son rayon. Le second est caractérisé par l'existence d'un seul minimum tout au long du processus de rupture. Dans les deux cas, des gouttes satellites se développent à la fin du processus d'amincissement.

Nous allons décrire une situation caractéristique de chacun de ces cas de figures. Les valeurs de débit externes seront fixées à $Q_{out} = 2\ mL/h$ (transition un minimum vers deux minima) et $Q_{out} = 8\ mL/h$(1 seul minimum).

La figure 4.2 indique comment nous allons repèrer les directions dans toute notre discussion.

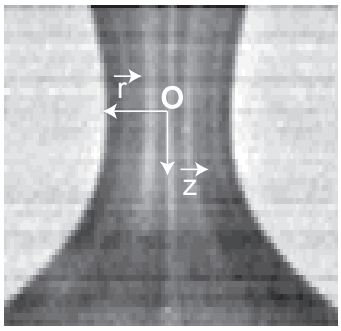


FIGURE 4.2 – Orientation du plan des images.

L'origine du repère O est attachée au minimum du cou. La goutte en formation est en bas des images. L'écoulement est orienté des z négatifs vers les z positifs. Pour toutes les séquences d'images, le temps s'écoule de la gauche vers la droite.

4.2.1 Visualisation du cou

Q_{out} = 2 mL/h

La figure 4.3 présente des images du cou de cristal liquide pendant son amincissement lorsque $Q_{out} = 2\ mL/h$.

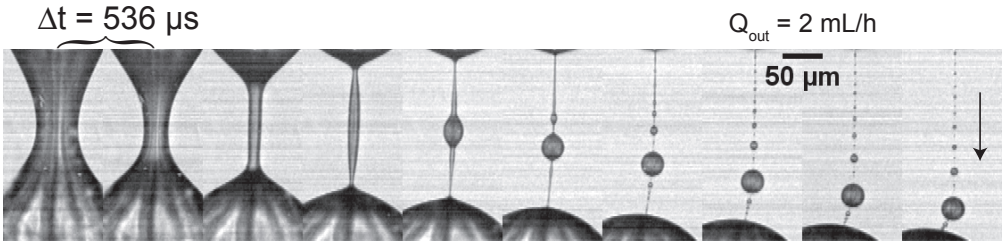


FIGURE 4.3 – Photographies du cou pendant l'amincissement avec un grossissement de 20X, $Q_{out} = 2\ mL/h$. Les temps Δt indiqués correspondent à l'intervalle entre deux images consécutives de la bande. La flèche indique le sens de l'écoulement. La goutte en formation est en bas de l'image.

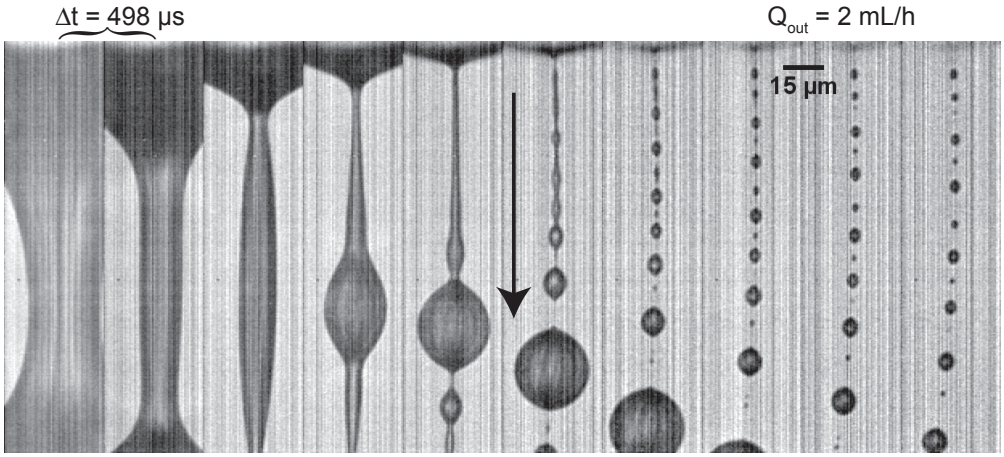


FIGURE 4.4 – Photographies du cou pendant l'amincissement avec un grossissement de 50X, $Q_{out} = 2\ mL/h$. Les temps Δt indiqués correspondent à l'intervalle entre deux images consécutives de la bande. La flèche indique le sens de l'écoulement. La goutte en formation est en bas de l'image.

Le cou subit une torsion aux temps proches de la rupture. Cette torsion est liée à la déviation de la goutte primaire en formation par une goutte restée dans l'écoulement au voisinage de la striction.

Aux premiers instants, les profils du cou sont similaires à ceux observés en présence de SDS seul. Ils sont asymétriques par rapport à l'axe (O, $\vec{r}$) ; la pente du profil du côté de la goutte est différente de la pente du côté réservoir (1re image en partant de la gauche de la séquence). Le cou adopte ensuite un profil quasi-cylindrique (3e image en partant de la gauche de la séquence). Puis deux minima locaux du rayon apparaissent aux extrémités du cou (4e

image en partant de la droite de la séquence) ! Le minimum situé du côté de la goutte commence à s'amincir plus tôt que celui à côté du réservoir. La région centrale du cou gonfle, et forme une goutte secondaire, connectée au réservoir et à la goutte par deux cous. De nouvelles gouttes sont générées sur chacun de ces cous, avant d'aboutir à la rupture.

La figure 4.4 montre des clichés du cou pris avec un objectif grossissant 50 fois. Les séries de gouttes formées sur les cous secondaires sont caractérisées par l'alternance de gouttes de taille micro- ou submicrométrique avec des gouttes plus grosses. La taille de ces dernières décroît avec l'augmentation de leur distance à la goutte secondaire.

Ce comportement est observé dans la gamme de débits $Q_{out} \leq 6\ mL/h$.

$\mathbf{Q_{out} = 8\ mL/h}$

La figure 4.5 présente des images du cou de cristal liquide pendant son amincissement à $Q_{out} = 8\ mL/h$.

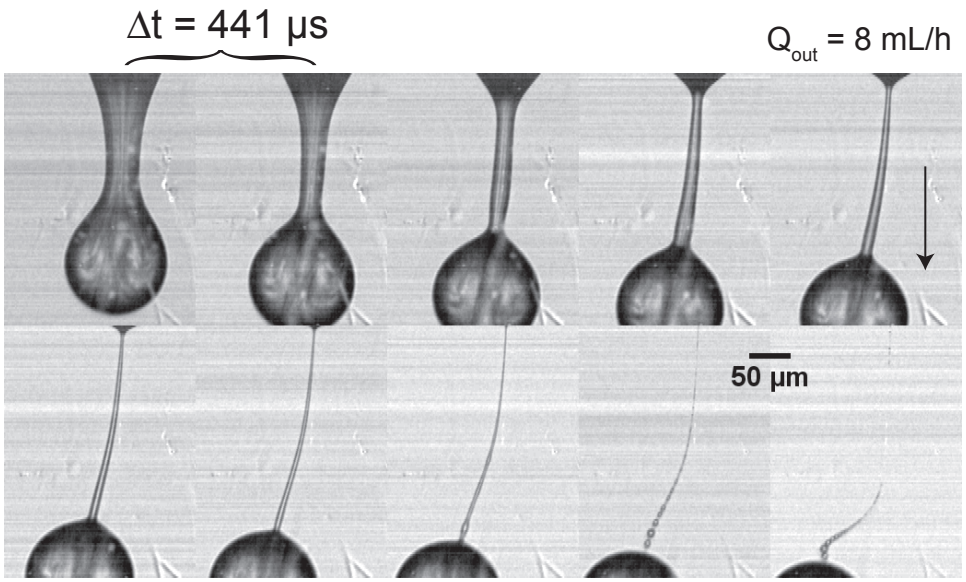


FIGURE 4.5 – Photographies du cou pendant l'amincissement avec un grossissement de 20X, $Q_{out} = 8\ mL/h$. Les temps Δt indiqués correspondent à l'intervalle entre deux images consécutives de la bande. Les flèches indiquent le sens de l'écoulement. La goutte en formation est en bas de l'image.

Le cou est initialement asymétrique par rapport à l'axe (O, $\vec{r}$) (1re image en haut en partant de la gauche de la séquence). Il s'allonge et acquiert deux minima locaux de son rayon (3e image en haut en partant de la gauche de la séquence). Une goutte secondaire commence à se former. Mais elle est immédiatement absorbée dans la goutte primaire ! Seul le minimum proche du réservoir subisiste ensuite (5e image en haut en partant de la gauche de

la séquence). Le cou s'amincit jusqu'à des dimensions micrométriques. Juste avant la rupture, de petites gouttes se forment.

La figure 4.6 montre des clichés du cou pris avec un objectif grossissant 50X. Les gouttes formées ont une taille micrométrique. Toutefois, un phénomène de décroissance de la taille des gouttes reliée à la distance à la goutte secondaire existe aussi à ces débits (2e image en bas en partant de la droite de la fig. 4.5) .

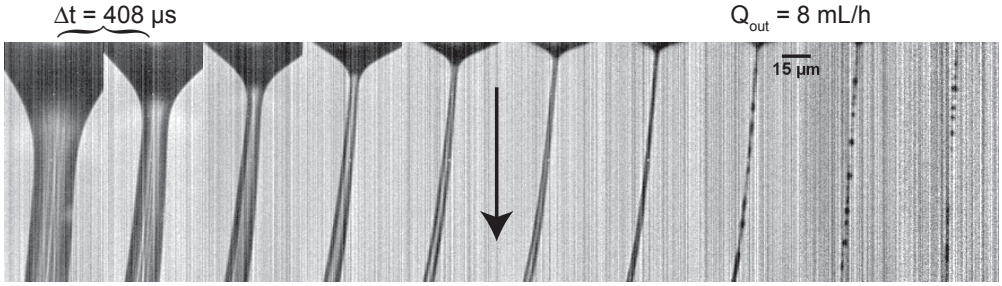


FIGURE 4.6 – Photographies du cou pendant l'amincissement avec un grossissement de 50X, $Q_{out} = 8\ mL/h$. Les temps Δt indiqués correspondent à l'intervalle entre deux images consécutives de la bande. Les flèches indiquent le sens de l'écoulement. La goutte en formation est en bas de l'image.

Ce comportement est observé dans la gamme de débits $Q_{out} \geq 8\ mL/h$.

Formation des gouttes par générations successives

Des gouttes se forment le long du cou aux derniers instants avant la rupture. Ce phénomène est observé pour tous les débits que nous avons explorés. En conséquence, la description que nous faisons dans la suite, basée sur des observations à $Q_{out} = 2\ mL/h$, est valable pour tous les débits.

La figure 4.7 présente une séquence d'images illustrant le processus de formation des satellites sur le cou situé entre la goutte secondaire et le réservoir. Plusieurs générations sont identifiables. La goutte secondaire constitue la première génération (a). Deux gouttes de deuxième génération (b) commencent à se former dans son voisinage. Celle située du côté du réservoir est absorbée dans la goutte secondaire. La première goutte observée du côté du réservoir est une goutte de troisième génération (c). Les gouttes de la 4e génération (d) croissent ensuite entre les gouttes de la génération précédente. Remarquons qu'il est possible que ce processus continue sur plusieurs cycles supplémentaires, mais il échappe à notre mesure en raison de la limite de résolution optique.

L'amincissement mène finalement à la rupture du cou. La rupture a lieu entre deux gouttes satellites, comme le montre la 3e image en partant de la droite de la figure 4.8. D'autres ruptures entre deux gouttes satellites peuvent

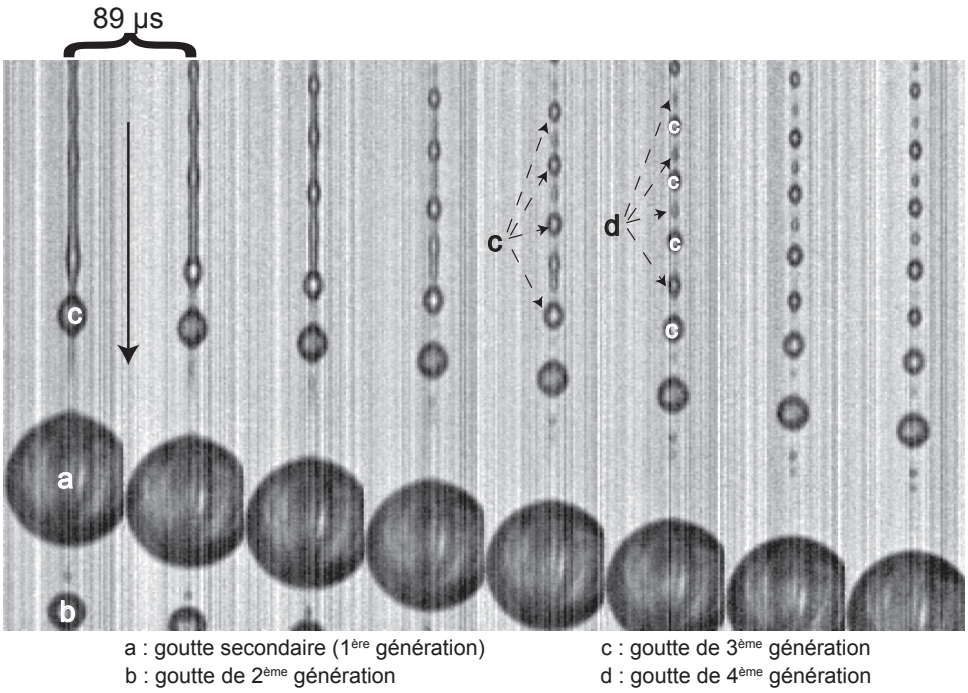


FIGURE 4.7 – Mise en évidence de la croissance des gouttes par génération. Grossissement de 50X.

avoir lieu après cette première séparation (dernière image de la séquence 4.8). Une observation des gouttes qui restent accrochées au réservoir indique que ces gouttes sont connectées entre elles.

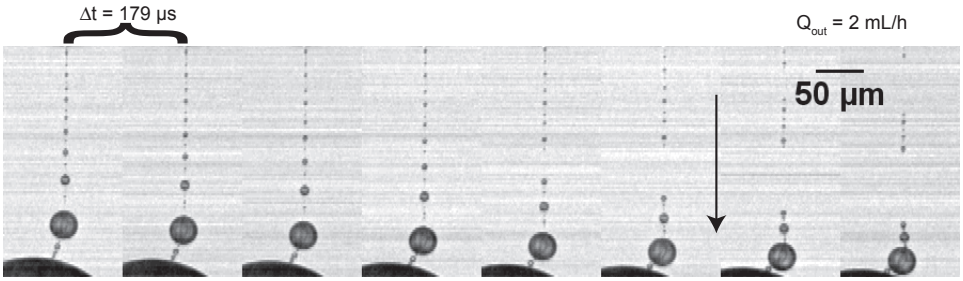


FIGURE 4.8 – Mise en évidence de la croissance des gouttes par génération. Grossissement de 20X. $Q_{out} = 2\ mL/h$

Conclusion

Les visualisations du cou au cours du processus d'amincissement en présence de PVA et à la concentration en surfactant $C_{SDS} = 0,1\ CMC$ montrent que son profil à des temps éloignés de la rupture est similaire à celui observé en présence de SDS. Le cou s'amincit ensuite suivant deux comportements,

caractérisés par des changements morphologiques spécifiques. L'occurence de ces comportements dépend du débit externe.

Le premier comportement est caractéristique des débits $Q_{out} \leq 6\ mL/h$. Le cou est initialement asymétrique par rapport à un axe (O, $\vec{r}$), le point O étant attaché à la position pour laquelle le rayon du cou est minimum. Après une phase d'allongement et un passage par un profi quasi-cylindrique, le cou acquiert deux minima locaux de son rayon, localisés aux jonctions du cou avec la goutte et le réservoir. La région centrale gonfle et une goutte secondaire se forme. Cette goutte est connectée au réservoir et à la goutte par deux cous. Sur chacun de ces cous, des gouttes se forment avant la rupture. Nous avons montré que ces gouttes se formaient par générations successives. Les premières générations présentent une taille caractéristique des gouttes décroissante avec la distance à la goutte secondaire. La rupture se produit entre deux gouttes satellites. Le comportement des satellites dans l'écoulement suggère qu'ils sont connectés entre eux.

Le second est caractéristique des débits $Q_{out} \geq 8\ mL/h$. Il se distingue du premier par un profil conservant un seul minimum au cours du temps. Le minimum se déplace de la région centrale du cou vers le réservoir. Le cou est très long. De la même façon, des satellites sont produits avant la rupture. La rupture se produit entre deux gouttes satellites. Les gouttes semblent connectées entre elles.

Le comportement du cou observé en présence de PVA est radicalement différent de celui observé en présence de SDS seul. Il est possible que la dynamique d'amincissement montre de nouveaux comportements. C'est ce que nous allons voir dans la section suivante.

4.2.2 Dynamique temporelle de h_{min}

Les visualisations du cou ayant montré l'existence de deux types de transition morphologique vers la rupture, la description des courbes de dynamique d'amincissement h_{min} (t) est séparée en 2 parties. La première partie traite du cas où deux minima sont observés, ici associé à $Q_{out} = 2\ mL/h$. Dans la deuxième partie, les cas où le système transite vers un profil à un seul minimum proche du réservoir sont décrits. Cette situation est associée à $Q_{out} = 8\ mL/h$.

$\mathbf{Q_{out} = 2\ mL/h}$

Nous rappelons qu'à ce débit, le cou possède deux minima en rayon dans les derniers instants avant la rupture.

La figure 4.9 présente la dynamique d'amincissement du rayon minimal du cou h_{min} en fonction du temps. Le minimum suivi jusqu'à la rupture est celui situé du côté de la goutte. La mesure de h_{min} est réalisée manuellement sur des films non-traités en contraste à l'aide du logiciel ImageJ. Elle est interrompue lorsque des gouttes commencent à se former sur les cous secondaires.

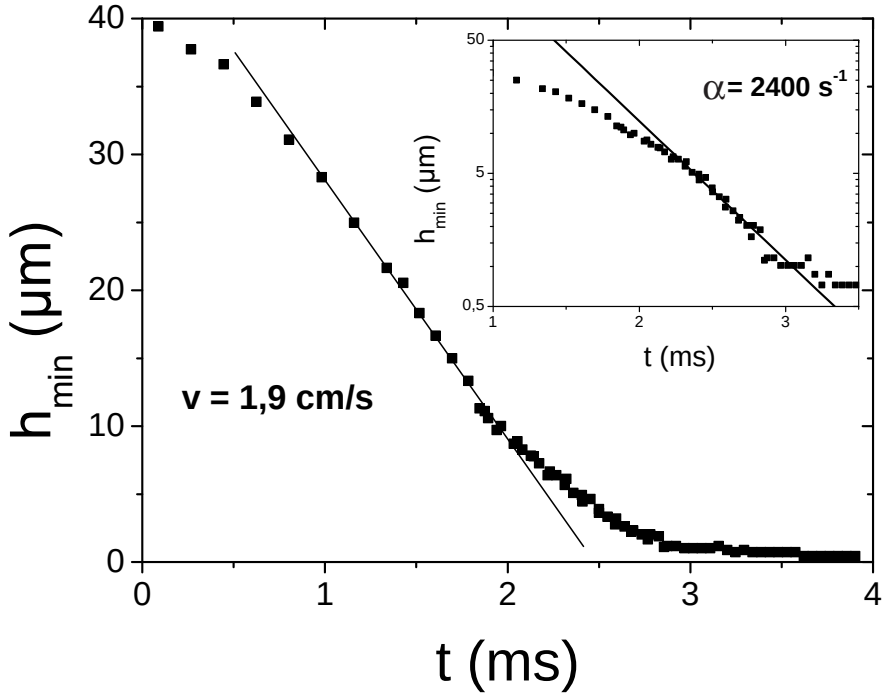


FIGURE 4.9 – Dynamique temporelle du rayon minimal du cou h_{min} à $Q_{out} = 2\ mL/h$. Aux temps proches de la rupture, la dynamique représentée est celle du rayon minimal à proximité de la goutte. En insert, la même courbe en échelle semi-logarithmique.

La dynamique d'amincissement suit d'abord un régime linéaire. La pente caractéristique de ce régime est de l'ordre de 2 cm/s.

À une échelle $h_{min} \sim 10\mu m$, l'amincissement ralentit. Une extrapolation du temps de rupture t_0 à partir du régime linéaire donne un temps très inférieur au temps de rupture observé expérimentalement.

L'allure de ce régimes suggère une décroissance exponentielle de h_{min} dans les derniers instants. Un tracé en échelle semi-logarithmique confirme cette intuition (Insert de la fig. 4.9). Les derniers instants de la décroissance sont

bien décrits par une exponentielle de la forme $A\exp(-\alpha t)$, sur une décade en h_{min}. Le taux de décroissance α est l'inverse d'un temps. Il est ici de l'ordre de 2300 s^{-1}.

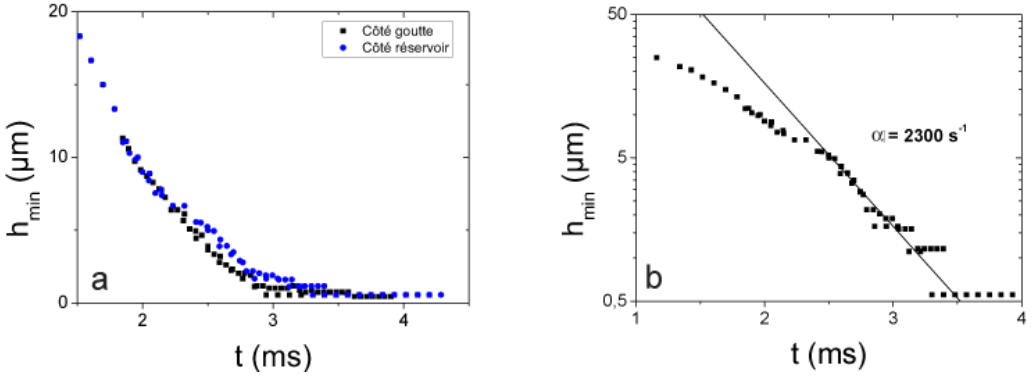


FIGURE 4.10 – a) Comparaison des dynamiques d'amincissement du rayon minimal du cou h_{min} côté goutte et côté réservoir. $Q_{out} = 2\ mL/h$. b) Dynamique d'amincissement du cou côté réservoir en échelle semi-logarithmique. $Q_{out} = 2\ mL/h$.

La figure 4.10.a présente une comparaison de la dynamique des deux minima du cou. Le ralentissement de l'amincissement est très similaire dans les deux cas. Le décalage observé entre les deux courbes indique que l'amincissement côté réservoir commence après l'amincissement côté goutte, comme nous l'avions constaté sur les images du cou (section 4.2.1). Notons que le suivi de l'amincissement du minimum côté goutte s'arrête plus tôt car il sort de la zone filmée.

Proche du réservoir, la décroissance est aussi caractérisée par une exponentielle (fig. 4.10.b). Le taux de décroissance est du même ordre de grandeur que le taux de décroissance mesuré sur le minimum du côté de la goutte.

La discussion que nous venons de mener est valable pour des débits Q_{out} jusqu'à 6 mL/h.

$\mathbf{Q_{out} = 8\ mL/h}$

La caractéristique essentielle des profils à $Q_{out} = 8\ mL/h$ est l'existence d'un seul minimum jusqu'à la rupture. La figure 4.11 montre que la dynamique de décroissance suit deux régimes au cours du temps (fig. 4.11). Chacun des ces régimes occupent quasiment une décade en h_{min}. Le premier régime est linéaire. Le deuxième régime est exponentiel. Son taux de décroissance est de 1350 s^{-1}. Il est moins grand que celui mesuré pour la décroissance côté réservoir à $Q_{out} = 2\ mL/h$, $\alpha = 2300\ s^{-1}$.

Le même comportement est observé à $Q_{out} = 12\ mL/h$.

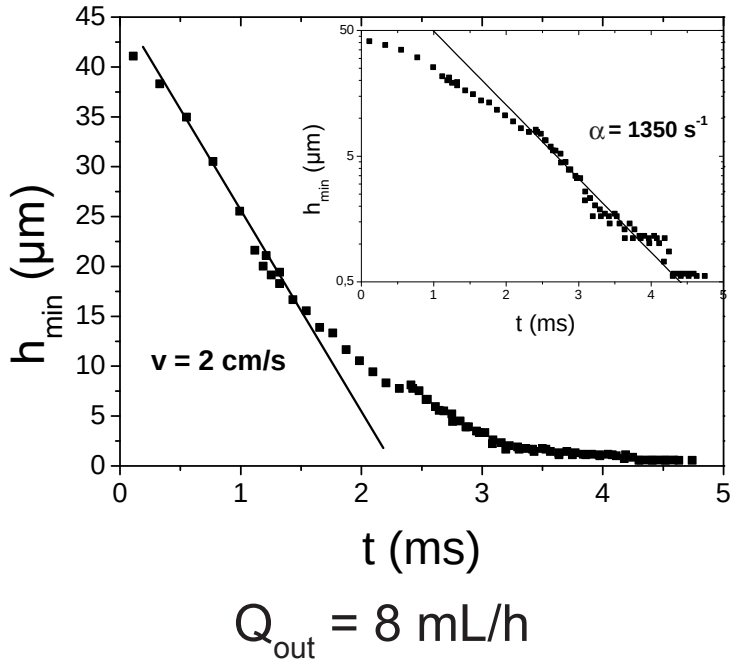


FIGURE 4.11 – Dynamique temporelle du rayon minimal du cou h_{min} en échelle linéaire. En insert : dynamique temporelle du rayon minimal du cou h_{min} en échelle semi-logarithmique. $Q_{out} = 8\ mL/h$.

Conclusion

L'étude de la dynamique d'amincissement du rayon minimal du cou h_{min} (t) met en évidence deux comportements vers la rupture. Le premier comportement, caractéristique des débits $Q_{out} \leq 6\ mL/h$, est décrit par un régime linéaire suivi d'un ralentissement de la décroissance de h_{min} . Ce deuxième régime est bien décrit par une exponentielle de la forme $\exp(-\alpha t)$. La décroissance est qualitativement similaire du côté de la goutte et du côté du réservoir.

Le second comportement est suivi par le cou lorsque $Q_{out} \geq 8\ mL/h$. Deux régimes ressortent de l'analyse. Le dernier régime est exponentiel. Son taux de décroissance α est plus petit que celui mesuré pour la décroissance du minimum proche du réservoir dans le cas à deux minima.

Comme nous l'avions vu dans le cas de la rupture du cou de 5CB en présence de SDS, les changements morphologiques du cou sont reliés à l'établissement de nouveaux régimes dans le processus d'amincissement. Nous allons voir dans la section suivante qu'une connexion similaire existe dans le cas de la rupture en présence de PVA.

4.2.3 Déplacement du minimum : variation de $z_{h_{min}}$

Inspirés par la corrélation, observée en présence de SDS seul, entre les caractéristiques du changement de position du minimum h_{min} et l'établissement de différents régimes d'amincissement, nous avons étudié les déplacements du minimum h_{min} le long du cou, en mesurant l'évolution temporelle de sa coordonnée axiale $z_{h_{min}}$. La mesure est réalisée à partir de profils du cou tirés des films avec un programme MatLab développé au sein du groupe. Elle est interrompue lorsque les premières gouttes se forment sur les cous secondaires. La position du minimum sur la dernière image avant la rupture est prise comme origine de l'axe z. Le temps t_g pour lequel la formation des gouttes sur le cou commence est pris comme origine.

$Q_{out} = 2$ mL/h

La figure 4.12 présente l'évolution de la position axiale $z_{h_{min}}$ du minimum au cours du temps pour $Q_{out} = 2\ mL/h$.

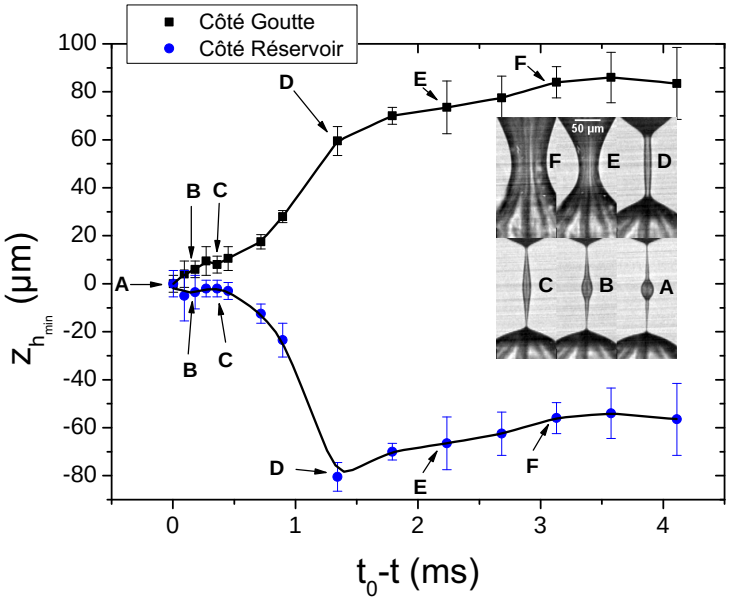


FIGURE 4.12 – Variation de la position axiale $z_{h_{min}}$ du rayon minimal du cou h_{min} en fonction du temps. $Q_{out} = 2\ mL/h$.

Le déplacement du minimum vers le réservoir (ronds bleus) est qualitativement similaire à celui du minimum vers la goutte (carrés noirs). Le

minimum est quasi-statique dans les premiers instants. Son déplacement commence dans les deux cas entre le point D et le point E, correspondant à un temps d'environ 1,8 ms avant la formation des gouttes sur les cous secondaires. Le temps de transition entre le minimum initial et les minima secondaires est de l'ordre de la milliseconde. À partir du moment où les minima ont atteint leur position proche de la goutte ou du réservoir, ils ne se déplacent quasiment plus.

$\mathbf{Q_{out} = 8\ mL/h}$

La figure 4.13 présente l'évolution de la position axiale $z_{h_{min}}$ du minimum au cours du temps pour $Q_{out} = 8\ mL/h$. Nous suivons le déplacement du minimum vers le réservoir. Un déplacement vers la goutte existe aussi, mais rappelons que ce minimum disparaît lors de l'absorption de la goutte secondaire dans la goutte primaire. Notons aussi que le minimum est toujours localisé dans une zone peu influencée par la torsion du cou.

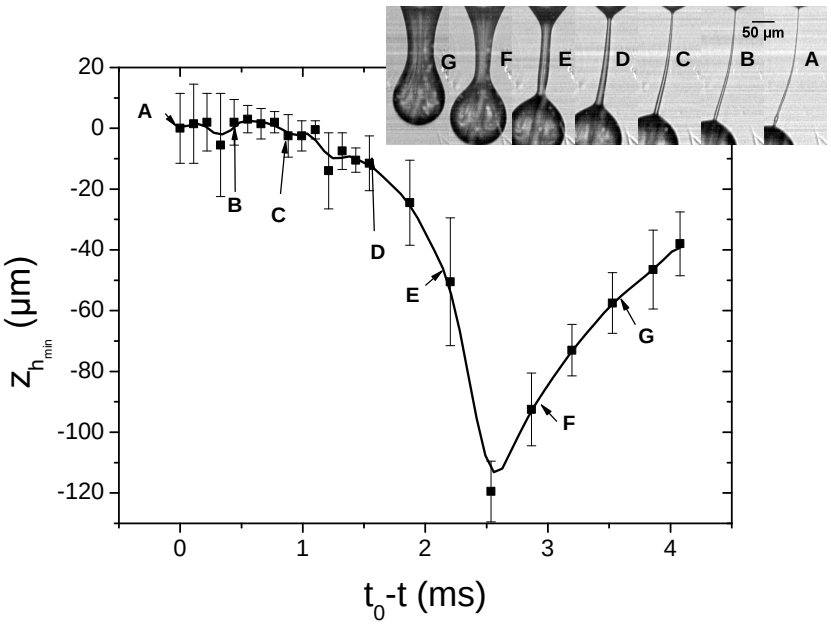


FIGURE 4.13 – Variation de la position axiale $z_{h_{min}}$ du rayon minimal du cou h_{min} en fonction du temps. $Q_{out} = 8\ mL/h$.

Le minimum est transporté loin du réservoir à cause de l'élongation rapide du cou lié à l'advection de la goutte primaire par l'écoulement externe. Puis il transite vers un profil à deux minima locaux du rayon. Cet événement

se produit dans l'intervalle $2,2\ ms \leq t \leq 2,5\ ms$. La goutte secondaire est absorbée, le minimum côté goutte disparaît. L'amincissement se poursuit ensuite à proximité du réservoir. Le minimum a une durée de vie plus longue à cette position que dans le cas de la rupture en présence de SDS seul.

Corrélation déplacement ↔ établissement du régime exponentiel

Nous avons comparé le temps auquel le minimum commence à se déplacer le long du cou avec le temps auquel la dynamique d'amincissement ralentit. La fig. 4.14.a présente la courbe de la dynamique d'amincissement à $Q_{out} = 2\ mL/h$, sur laquelle le temps auxquels les deux minima sont observés pour la pemière fois est reporté. Le ralentissement de l'amincissement commence au moment de l'observation des deux minima.

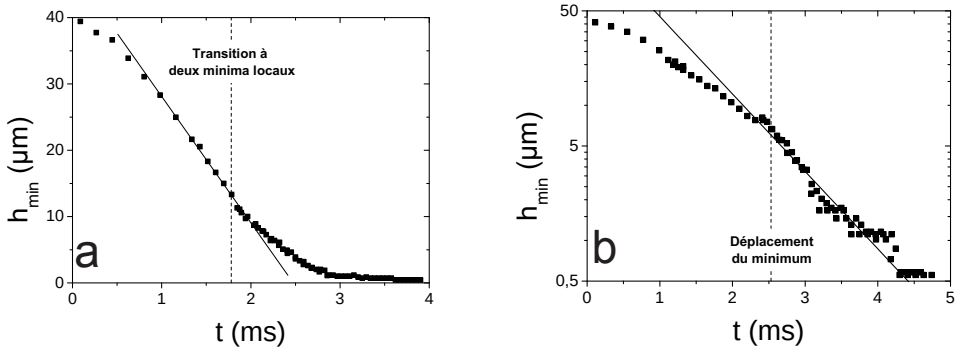


FIGURE 4.14 – Report du temps de première observation des minima sur les courbes de dynamique d'amincissement. a) $Q_{out} = 2\ mL/h$ b) $Q_{out} = 8\ mL/h$

À $Q_{out} = 8\ mL/h$, la même analyse montre une bonne corrélation entre le temps d'établissement du minimum à proximité du réservoir et le temps de transition entre les deux régimes exponentiels (cf. fig. 4.14.b). Les changements morphologiques du cou sont des témoins de changements de régimes de décroissance, comme dans la rupture en présence de SDS !

Conclusion

Nous avons mesuré le déplacement de h_{min} le long de l'axe du cou au cours du temps. À $Q_{out} = 2\ mL/h$, nous avons suivi le déplacement des deux minima. Leurs mouvements respectifs sont qualitativement très similaires. Le minimum initial est quasi-statique pendant les premiers instants de la décroissance. L'établissement des deux zones d'amincissement au voisinage

de la goutte et au voisinage du réservoir se fait sur une durée de l'ordre de 1 ms. Ce comportement est valable pour tous les débits $Q_{out} \leq 6\ mL/h$.

À $Q_{out} = 8\ mL/h$, un seul minimum survit jusqu'à la rupture sur le profil. Il s'établit à proximité du réservoir dans les derniers instants de la rupture. Aux premiers instants, le minimum est transporté loin du réservoir en raison de l'allongement rapide du cou provoqué par l'advection de la goutte primaire. La transition rapide entre la position initiale et la position finale proche du réservoir se fait à un temps d'environ 2,2 ms. Notons qu'un minimum apparaît du côté de la goutte, mais il disparaît lorsque la goutte secondaire est absorbée dans la goutte primaire.

4.3 Interprétation - Discussion

Le comportement à la rupture de solutions contenant des polymères a fait l'objet de nombreuses études. Citons par exemple les travaux de McKinley *et al.* [37, 72, 73, 38, 40], Amarouchene *et al.* [35], ou Stelter *et al.* [36]. Dans toutes ces investigations, le système exploré est un cou de liquide contenant des polymères, qui s'amincit dans l'air ambiant. Les polymères utilisés ont un poids moléculaire assez élevé, souvent de l'ordre de 10^6 Da. À notre connaissance, seules les expériences de Tirtaatmadja *et al.* ont eu recours à des polymères de poids moléculaires plus faibles (typiquement 10^5 Da), équivalents à ceux du PVA que nous utilisons. La rupture d'un fluide polymérique en présence d'un fluide externe a été étudiée dans un dispositif de flow-focusing analogue au nôtre par Steinhaus *et al.* [41] et Arratia *et al.* [42].

Le volume de fluide polymérique est conduit à la rupture sous l'action d'un étirement dû par exemple à la gravité [35, 37], à l'écartement des deux cylindres constituant un rhéomètre élongationnel [38, 40], ou à la force de traînée exercée sur la goutte en formation [41, 42]. Les régimes temporels de décroissance du rayon minimal du cou observés dans ces configurations sont caractérisés par la présence d'une partie exponentielle dans les derniers instants avant la rupture. Durant ce régime exponentiel, le cou adopte un profil cylindrique, et s'allonge sur des distances importantes avant d'aboutir à la rupture. L'allongement du cou est caractérisé par un taux d'élongation ϵ. Il a été montré que le régime exponentiel apparaissait lorsque le taux d'élongation au sein du cou dépasse une valeur critique ϵ_{crit} de l'ordre de $\frac{1}{2\tau_z}$, où τ_z est le temps de Zimm de relaxation du polymère en solution [35]. Les polymères sont alors étirés par l'écoulement interne au cou. Ils créent une nouvelle contrainte qui s'oppose à la contrainte capillaire et ralentit l'amincissement.

4.3.1 Contribution des polymères à l'amincissement

Des phénomènes de déstabilisation du cou cylindrique, connus sous le nom d'étirement itéré («iterated stretching») ou de blistering, ont été observés à maintes reprises [38, 74]. Comme le montre les clichés a et b de la figure 4.15, ces déstabilisations sont caractérisées par la croissance de gouttes le long du cou. Ces gouttes croissent par générations successives, chaque génération étant de taille plus petite et croissant entre des gouttes des générations précédentes.

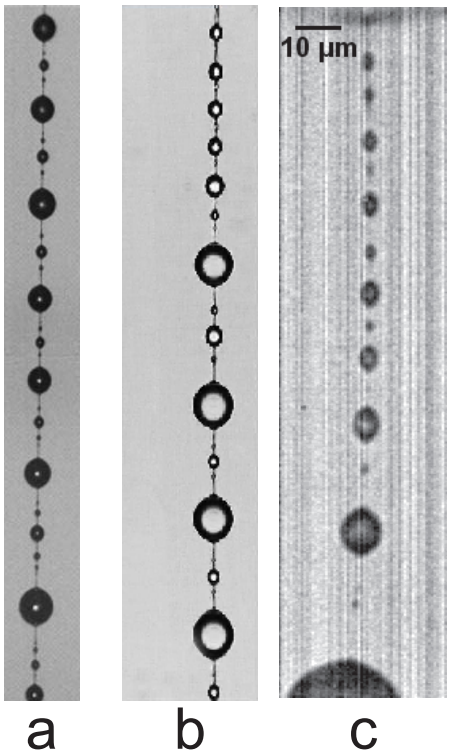


FIGURE 4.15 – Comparaison de nos observations (c) avec des exemples de blistering («iterated stretching») observés dans le cas de ruptures de jets de fluides polymériques. a est tiré de [38], b de [74].

Une comparaison des images 4.15.a et 4.15.b avec l'image 4.15.c, issue de nos acquisitions, met en évidence la similitude des comportements observés durant notre étude avec ceux rapportés dans la littérature. Dans notre cas, une alternance de gouttes se forme sur le cou entre la goutte secondaire et le réservoir, des gouttes de quelques microns étant séparées par des gouttes de taille sub-micro ou micrométrique, reliées par un filament très fin.

Insistons maintenant sur le fait que notre système est très différent de ceux utilisés dans la littérature. À notre connaissance, seule la rupture de jets fluides **contenant** des polymères a été explorée. Dans notre cas, **le polymère**

est dans la phase externe. De plus, il est insoluble dans la phase dispersée, le 5CB. Il peut donc se trouver uniquement **sur la surface** du cou de cristal liquide ! La similarité de la formation et de la répartition des gouttes dans nos expériences (cliché c) avec les observations des images a et b invite à penser que cet effet est d'origine polymérique. Cette hypothèse est aussi soutenue par l'observation d'un régime exponentiel dans la dynamique d'amincissement du cou.

Un autre argument appuyant l'existence d'une contribution des polymères à l'amincissement vient de l'analyse des profils du cou autour des minima pendant le régime exponentiel. Nous allons voir que l'écoulement dans le cou est probablement purment élongationnel dans une zone limitée autour du minimum du cou.

La figure 4.16 présente un zoom sur le minimum proche du réservoir à $Q_{out} = 2\ mL/h$, pendant la décroissance exponentielle du rayon minimal du cou. La zone claire est la région dans laquelle se trouve le minimum du rayon du cou. Dans cette région, la variation du rayon du cou avec z est faible. Nous approximons le profil du cou dans cette zone par un cylindre.

Ce constat reste valable pendant tout l'intervalle de temps correspondant au régime exponentiel. L'amincissement se poursuivant dans cette zone, le cylindre s'allonge, avec un taux d'élongation caractéristique :

$$\epsilon = \frac{1}{h_{min}} \frac{dh_{min}}{dt}$$

L'expression de ce taux d'élongation est obtenue à partir de l'équation de continuité.

Nous avons calculé ϵ à partir des courbes de h_{min} (t) interpolées et lissées, par différences finies. Remarquons tout de suite que cette définition de ϵ n'est pas correct pour le régime linéaire. La vitesse radiale $\frac{dh}{dt}$ n'est pas constante le long du profil. Toutefois, estimer ϵ avec la vitesse d'amincissement du rayon minimal du cou h_{min} permet d'obtenir une limite supérieure pour la valeur du taux d'élongation. La figure 4.17 représente simultanément la dynamique temporelle de décroissance du rayon minimal du cou (carrés noirs), le fit exponentiel décrivant le mieux le dernier régime de cette dynamique (trait continu rouge), et la variation temporelle du taux d'élongation ϵ (ronds ouverts bleus relié par un trait noir). Le trait en pointillé indique la valeur du taux de décroissance du fit exponentiel.

Initialement, le taux d'élongation est faible. Il croît jusqu'à un premier pic. Le temps auquel ce pic apparaît correspond à l'instant où le système transite d'un seul minimum du rayon du cou à deux minima locaux, et au début du ralentissement de la décroissance de h_{min}. Après ce pic, le taux d'élongation diminue de nouveau. Puis il augmente ensuite rapidement vers

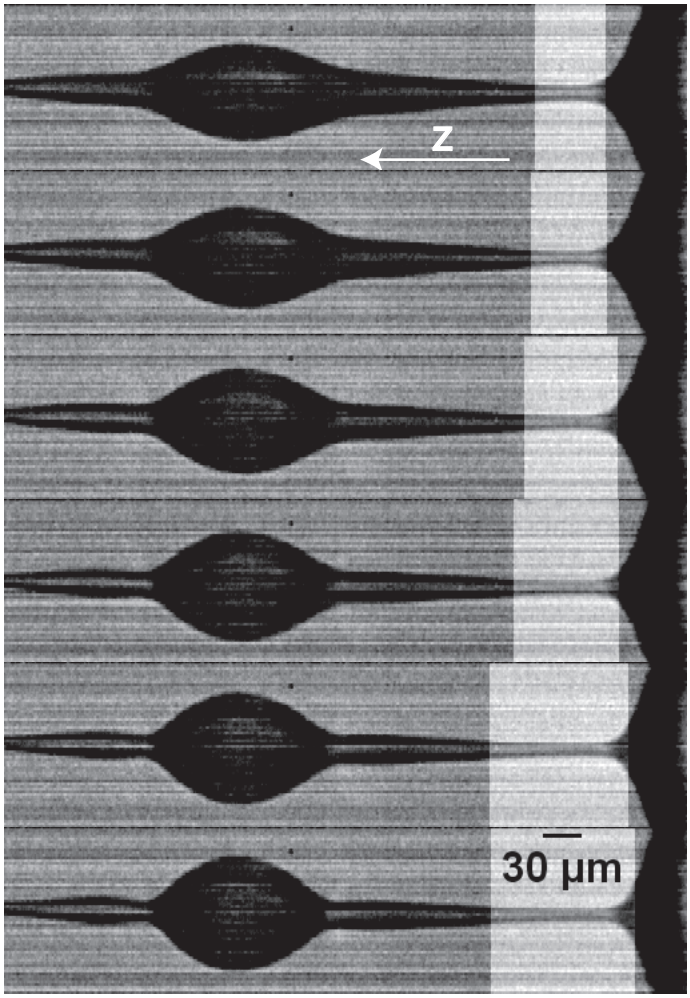


FIGURE 4.16 – Zoom sur la zone d'amincissement du rayon minimal du cou proche du réservoir à $Q_{out} = 2\ mL/h$. À cet instant, la dynamique d'amincissement suit une loi exponentielle.

une valeur plateau, de l'ordre de 2500 s^{-1}. La chute constatée au milieu de ce plateau est attribuée à la sensibilité des mesures de h_{min} aux incertitudes expérmientales, ainsi qu'à une déviation liée à la méthode des différences finies, très sensible aux bruits des mesures.

La valeur du taux d'élongation ϵ aux derniers instants est en excellent accord avec la valeur du taux de décroissance α du rayon h_{min} du cou déterminée par le fit exponentiel. Par conséquent, nous pensons que, dans la région autour du minimum, l'écoulement est purement élongationnel. Il est envisageable que les polymères soient étirés par l'écoulement interne du cou autour du minimum. Ce faisant, ils opposeraient une contrainte supplémentaire à la contrainte capillaire, et ralentiraient la dynamique de décroissance.

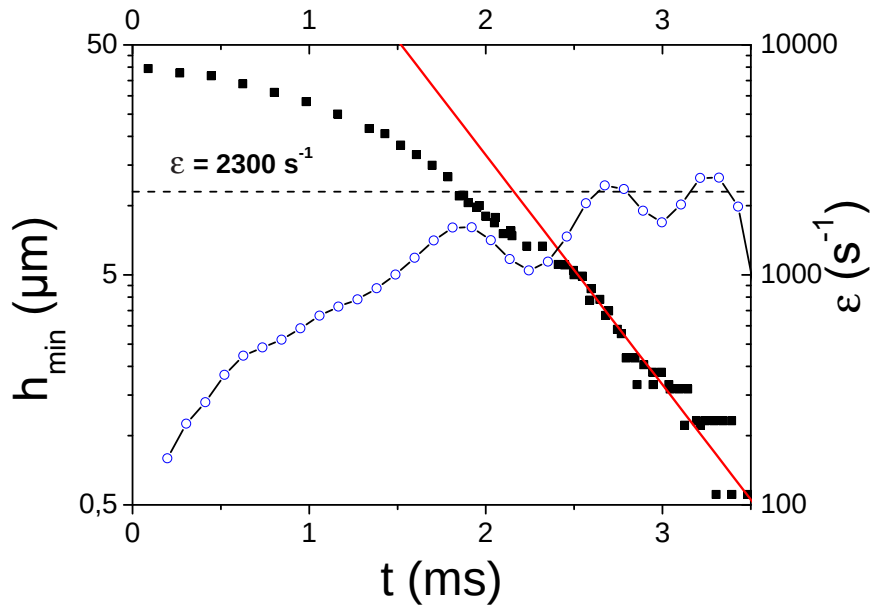


FIGURE 4.17 – Tracé simultané de h_{min} (t) et de la variation du taux d'élongation du cou en fonction du temps.

La conclusion la plus intéressante de cette étude est que tous ces phénomènes sont reliés à la présence de polymères à la surface du jet, et non dans son volume ! Confirmer cette hypothèse nécessiterait de connaître le comportement en surface des polymères. À notre connaissance, cette information n'existe pas dans la littérature.

4.3.2 Influence de la concentration en surfactant

Les polymères influencent la dynamique d'amincissement de façon spectaculaire. Insistons sur le fait que les phénomènes observés sont reliés à la présence de polymères à l'interface entre les deux fluides. Or, une deuxième molécule active à la surface, le SDS, est présente dans la phase externe. Nous allons voir que la dynamique d'amincissement en présence de polymères dépend de la quantité de surfactant dissoute dans l'eau. En particulier, au delà d'une concentration $C_{SDS} = 0,5\ CMC$, le régime exponentiel disparaît. La dynamique d'amincissement est analogue à celle observée en présence de SDS seul. Notons tout de suite que nous avons pu réaliser quelques acquisitions d'images à une concentration de $C_{SDS} = 0,08\ CMC$. Seuls quelques débits

externes Q_{out} ont pu être explorés à cette concentration. L'affinité des gouttes avec la paroi devient trop forte, et le canal est très vite encombré.

Profils du cou aux derniers instants avant la rupture

Le régime exponentiel observé à $C_{SDS} = 0,1\ CMC$ se manifeste à partir d'une échelle typique de 10 μm pour h_{min}. Nous allons nous focaliser sur l'allure du cou en dessous de cette dimension caractéristique pour différentes concentrations en surfactant.

Le figure 4.18 présente des clichés du cou lorsque $h_{min} \leq 10\ \mu m$.

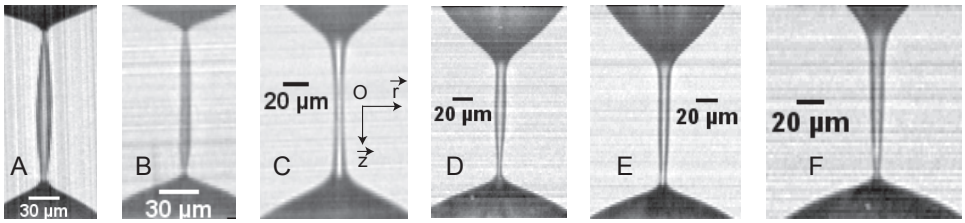


FIGURE 4.18 – Exemples de profils adoptés par le cou au cours de l'amincissement en présence de PVA lorsque la concentration en surfactant est variée. Sur tous les clichés, $h_{min} \leq 10\ \mu m$, $Q_{out} = 2\ mL/h$. Le système ($\vec{r}$,O,$\vec{z}$) repère le plan de l'image. A) C_{SDS} =0,08 CMC B) C_{SDS} =0,15 CMC C) C_{SDS} =0,5 CMC D) C_{SDS} =0,8 CMC E) C_{SDS} =2 CMC F) C_{SDS} =5 CMC

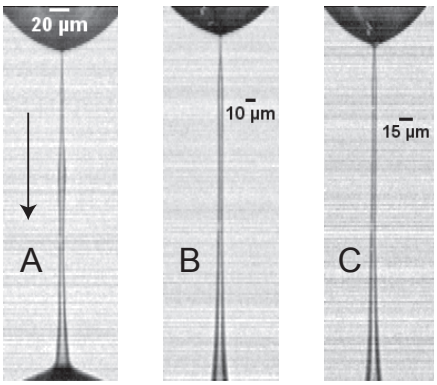


FIGURE 4.19 – Exemples de rupture du côté du réservoir. A) C_{SDS} =0,8 CMC B) C_{SDS} =2 CMC C) C_{SDS} =5 CMC

Les profils du cou changent avec la concentration en SDS. Pour les basses concentrations en surfactant ($C_{SDS} = 0,08\ CMC$ et $C_{SDS} = 0,15\ CMC$), le cou a une forme analogue à celle que nous avons observée à $C_{SDS} = 0,1\ CMC$. Deux minima locaux du rayon existent sur le profil. On observe le même phénomène de formation de gouttes lorsqu'on s'approche de la rupture. À $C_{SDS} = 0,5\ CMC$ le cou adopte une forme symétrique par rapport

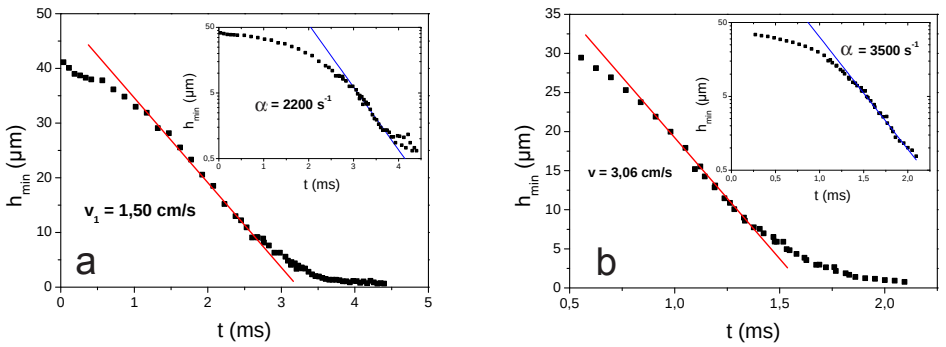


FIGURE 4.20 – Dynamique d'amincissement du cou à $C_{SDS} = 0,08\ CMC$ (a) et $C_{SDS} = 0,15\ CMC$ (b).

à l'axe (O, $\vec{r}$) passant par le minimum. Pour des concentrations encore supérieures ($C_{SDS} = 0,8\ CMC$, $C_{SDS} = 2\ CMC$ et $C_{SDS} = 5\ CMC$), le cou a une allure similaire à celle observée en présence de SDS seul. Il conserve un seul minimum jusqu'à la rupture. Le point de rupture change de position en fonction du débit (cf. fig. 4.19)

Nous allons montrer que ces changements de morphologie en fonction de la concentration sont corrélés à des modifications de la dynamique d'amincissement. En particulier, le régime exponentiel n'existe plus au delà d'un certain seuil en concentration de surfactant.

Dynamique d'amincissement du rayon minimal h_{min} au cours du temps

L'analyse de la dynamique d'amincissement du cou en fonction de la concentration en surfactant est structurée en deux parties. Nous allons dans un premier temps nous intéresser aux concentrations $C_{SDS} \leq 0,5\ CMC$. Puis nous décrirons les courbes de $h_{min}\ (t)$ associées aux concentrations $C_{SDS} \geq 0,8\ CMC$.

La fig. 4.20 présente la dynamique d'amincissement du cou dans les cas $C_{SDS} = 0,08\ CMC$ et $C_{SDS} = 0,15\ CMC$. Rappelons qu'à ces concentrations, le cou adopte un profil à 2 minima locaux du rayon. Les courbes présentées fig. 4.20 décrivent l'amincissement du cou au minimum proche de la goutte.

Ces dynamiques sont similaires à celle observée à $C_{SDS} = 0,1\ CMC$. La décroissance présente deux régimes. Le premier est linéaire. La dynamique ralentit ensuite, et suit une loi exponentielle. Remarquons que la vitesse d'amincissement pendant le régime linéaire à 0,08 CMC est plus faible que celle à

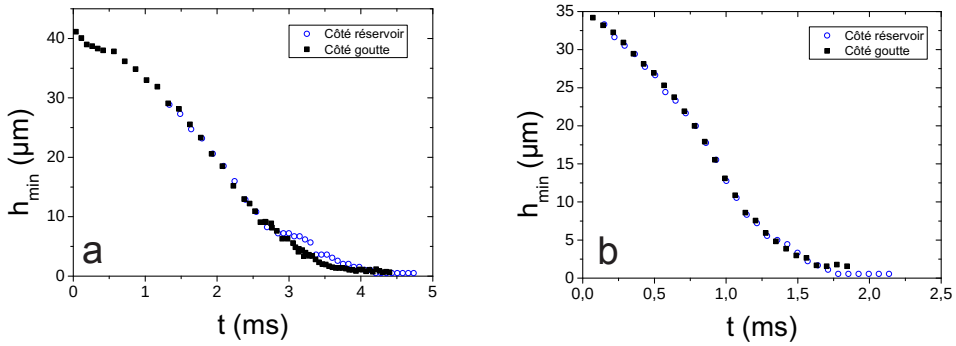


FIGURE 4.21 – Comparaison des dynamiques d'amincissement du cou côté goutte et côté réservoir à $C_{SDS} = 0,08\ CMC$ (a) et $C_{SDS} = 0,15\ CMC$ (b).

0,15 CMC. En suivant l'interprétation que nous avons donné des pentes au chapitre 3, nous constatons donc que la tension de surface pendant ce régime est plus faible à 0,08 CMC qu'à 0,15 CMC ! Nous pensons que cette baisse de la tension de surface est une signature d'une meilleure occupation de l'interface par les polymères lorsque la concentration en surfactant diminue. Les polymères remplacent alors le surfactant devenu rare, et la tension de surface baisse !

Une étude comparant la dynamique d'amincissement du minimum côté goutte et du minimum côté réservoir, analogue à celle que nous avons déjà réalisée pour $C_{SDS} = 0,1\ CMC$, montre de nouveau une similarité du comportement des deux minima (fig. 4.21). La décroissance du rayon minimal du cou côté réservoir suit aussi une dynamique exponentielle dans les derniers instants avant la rupture.

La figure 4.22 montre que le taux d'élongation $\epsilon = \frac{1}{h_{min}} \frac{dh_{min}}{dt}$ du filament est d'une amplitude comparable à celle du taux de décroissance du régime exponentiel. Nous sommes donc aussi dans une situation où l'écoulement est purement élongationnel dans une région limitée autour du cou.

Ces observations appuient encore le constat que nous avions formulé à la fin de la section 4.3.1, selon lequel le ralentissement de l'amincissement et la formation des gouttes secondaires sont dus à une interaction des polymères présents à l'interface avec l'écoulement élongationnel interne au cou, qui étirerait les pelotes, créant une contrainte élastique s'opposant à la contrainte capillaire.

À $C_{SDS} = 0,5\ CMC$, la dynamique d'amincissement varie avec le débit. Comme le montre la figure 4.23, deux modes caractérisent l'amincissement au cours du temps, en fonction du débit externe Q_{out} . Le premier rappelle la

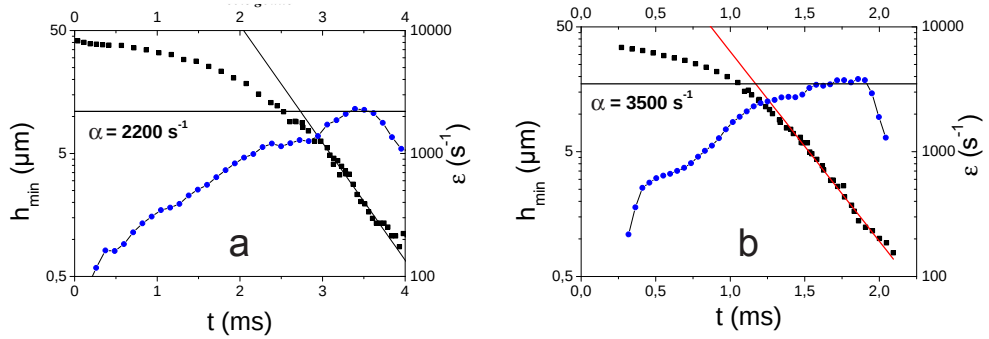


FIGURE 4.22 – Évolution comparée de h_{min} (t) et du taux d'élongation $\epsilon(t)$ à $C_{SDS} = 0,08\ CMC$ (a) et $C_{SDS} = 0,15\ CMC$ (b).

dynamique observée sans PVA, où plusieurs régimes linéaires se succèdent (fig .4.23.a). Le second (fig .4.23.b) est analogue à ceux que nous venons de décrire à plus basse concentration en surfactant ($0,08\ CMC \leq C_{SDS} \leq 0,15\ CMC$). La dynamique est d'abord linéaire en temps, puis elle suit une décroissance exponentielle.

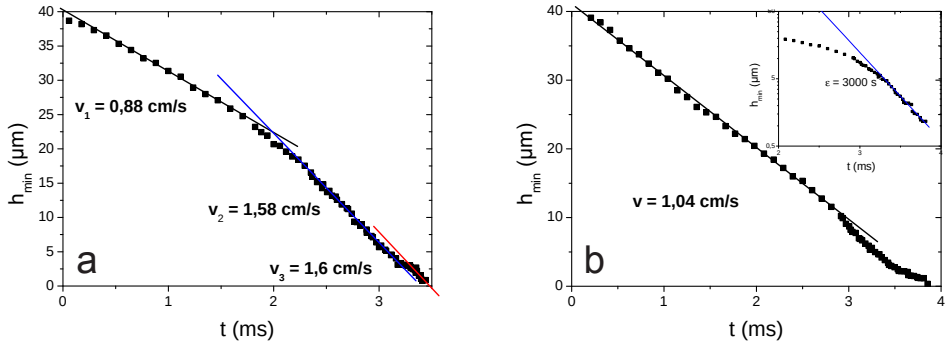


FIGURE 4.23 – Exemples de dynamiques d'amincissement mesurées à $C_{SDS} = 0,5\ CMC$ lorsque C_{PVA} = 10 000 ppm (a) $Q_{out} = 4\ mL/h$ (b) $Q_{out} = 8\ mL/h$

Lorsque $C_{SDS} \geq 0,8\ CMC$, on retrouve des dynamiques d'amincissement semblables à celles observées en présence de SDS seul (fig. 4.24). Les deux modes de décroissance, à deux ou à trois régimes linéaires, caractérisent la dynamique suivant le débit externe. Les valeurs des vitesses d'amincissement v_1, v_2 et v_3 sont du même ordre de grandeur que celles mesurées en présence de SDS seul aux mêmes concentrations. Nous pensons qu'à ces concentrations, le SDS couvre très majoritairement l'interface ; le polymère n'y est que peu

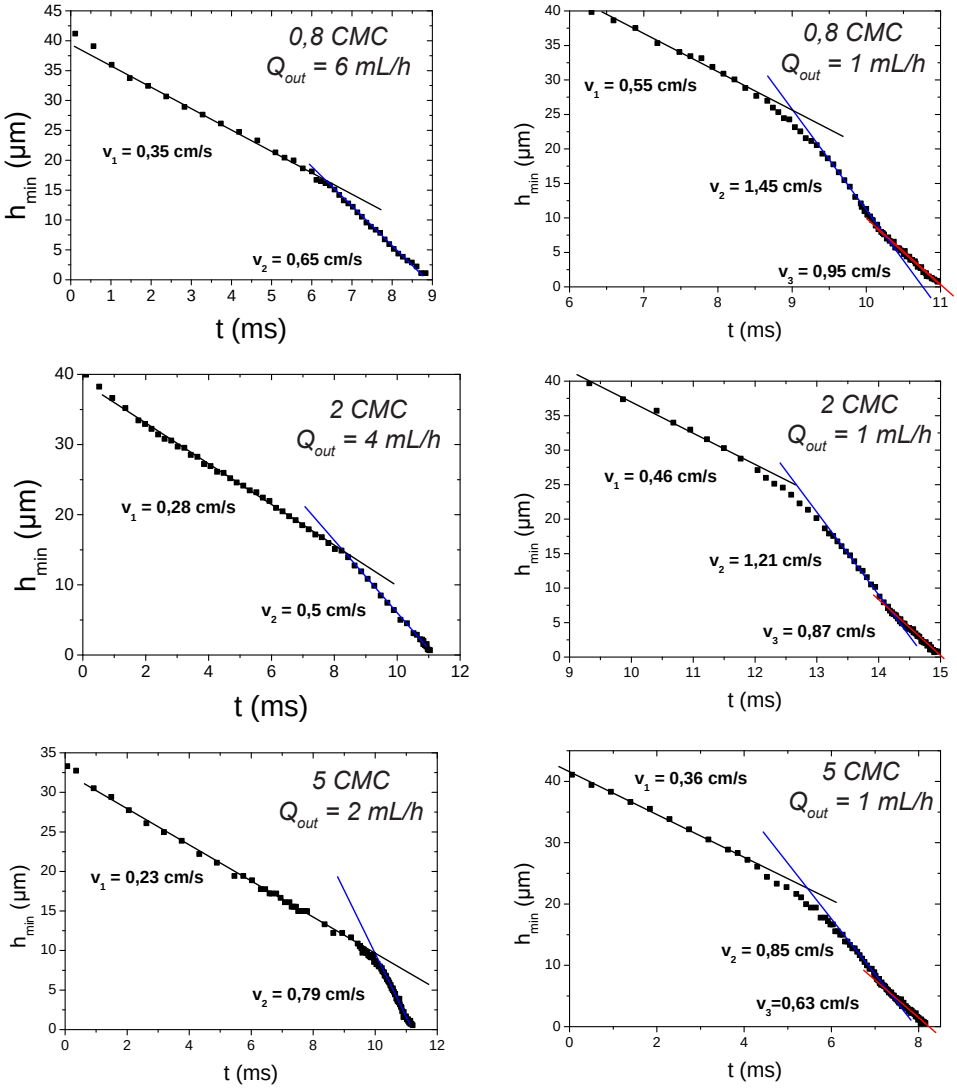


FIGURE 4.24 – Exemples de dynamiques d'amincissement observées à des concentrations en surfactant $C_{SDS} \geq 0,8\ CMC$.

ou pas présent. Cette dernière observation indique par ailleurs que le SDS est un agent de surface plus efficace que le PVA pour le système eau – 5CB. Ceci est corroboré par le fait que la présence des polymères à l'interface est importante seulement lorsque la concentration en SDS devient faible.

4.4 Conclusion

Nous avons étudié l'influence de la présence d'un polymère dans une phase aqueuse continue sur le processus de détachement de gouttes d'un cristal liquide dans un dispositif de flow-focusing en micro-fluidique. Nous avons varié le débit externe Q_{out} et la concentration en surfactant C_{SDS}.

Le cou passe par plusieurs morphologies au cours de ce processus. Quelque soit le débit externe, il est initialement asymétrique par rapport à un axe parallèle à son rayon et passant par le point où le rayon est minimal. Deux comportements se distinguent ensuite, suivant l'amplitude de Q_{out}.

Pour des débits inférieurs à $Q_{out} = 6\ mL/h$, le cou devient quasi- cylindrique. Puis deux minima se forment aux extrémités joignant le cou à la goutte et au réservoir. L'amincissement se poursuit dans ces régions. Une goutte secondaire se forme dans la région centrale. Elle est réliée à la goutte et au réservoir par deux cous. Sur chacun de ces cous, des satellites se développent à l'approche la rupture.

Pour des débits supérieurs à $Q_{out} = 8\ mL/h$, Le cou s'allonge dans les premiers instants, à cause de l'advection importante de la goutte primaire par l'écoulement externe. Deux minima se forment ensuite, un du côté de la goutte, l'autre à proximité du réservoir. En même temps, une goutte secondaire commence à croître. Mais cette goutte est absorbée dans la goutte primaire ! Le minimum proche de la goutte disparaît suite à cet événement. L'amincissement se poursuit à proximité du réservoir. À l'approche de la rupture, des gouttes satellites se forment sur le cou.

Une étude du processus de formation des satellites montrent qu'ils sont produites par génération successives. La goutte secondaire qui se développe au moment de la naissance des deux minima est une goutte de première génération. Les gouttes de seconde génération croissent entre la goutte secondaire, la goutte primaire et le réservoir. Les gouttes de troisième génération croissent entre les gouttes de la génération précédente.

La rupture du cou se produit entre deux gouttes satellites. Une partie de ces gouttes reste attachée au réservoir. Elles sont connectées entre elles. Des ruptures secondaires peuvent survenir, des gouttes se détachant du réservoir et partant dans l'écoulement.

Une étude de la dynamique d'amincissement met en évidence un ralentissement de la décroissance du rayon minimal du cou dans les derniers instants avant la rupture. Ce ralentissement est de type exponentiel, bien caractérisé par un taux de décroissance α. Ce régime s'établit à une échelle typique de 10 μm. Une étude du déplacement du minimum au cours du temps montre que le régime exponentiel commence au moment où le minimum change de position.

Trois caractéristiques de nos observations indiquent que les phénomènes que nous observons peuvent venir d'une interaction du polymère avec l'écoulement. Le régime de décroissance exponentiel a été observé à maintes reprises dans le cadre de la rupture de jets de fluides polymériques. Le phénomène de production des gouttes en fin de rupture est très similaire à celui observé sur des jets de fluides polymériques, et connu sous le nom d'étirement itéré («iterated stretching»). Enfin, le profil est cylindrique dans une région limitée autour du minimum. Le processus d'amincissement ayant toujours lieu, l'écoulement au sein du cou est probabalement purement élongationnel.

Une étude systématique de l'influence de la concentration en surfactant indique, d'une part, que l'existence du régime exponentiel final dépend de la concentration en surfactant. Au delà d'une concentration de 0,5 CMC, le régime exponentiel disparaît. La dynamique devient analogue à celle observée en présence de PVA seul. D'autre part, lorsque l'on diminue la concentration en SDS, la tension de surface, qui augmentait, diminue de nouveau (typiquement lorsque $C_{SDS} \leq 0,15CMC$). Ceci est une marque de la présence des polymères à l'interface.

Toutefois, cette interprétation ne peut se conclure sur l'affirmation totale que le PVA, interagissant effectivement avec l'écoulement, est à l'origine de nos observations. Dans notre étude, les polymères ne sont pas dans le volume de fluide mené à la rupture, mais dans la phase externe. Ils peuvent interagir avec l'écoulement interne au cou uniquement lorsqu'ils sont à sa surface. Trancher la question de cette interaction demande de connaître les propriétés du PVA lorsqu'il est à une interface (viscosité de surface, ...), afin de pouvoir comparer nos résultats aux caractéristiques pertinentes des polymères. Cette information est indisponible à notre connaissance dans la littérature actuelle.

Chapitre 5

Étude des profils du cou

De nombreuses observations expérimentales ont mis en évidence la similarité des profils du cou aux instants proches de la rupture pour des fluides de viscosité équivalentes [6], indépendamment du type et des dimensions du dispositif utilisé pour produire le jet (orifice, cylindres d'un rhéomètre élongationnel, ...). À la fin du processus d'amincissement, les dimensions du cou sont petites devant les dimensions caractéristiques du système (diamètre de l'orifice d'où coule le fluide, par exemple). Il y a séparation d'échelle entre le cou et le système au sein duquel il est produit. Aux derniers instants, les échelles de temps et de longueur caractéristiques du cou dépendent uniquement des caractéristique du fluide constituant le jet mené à la rupture. Ces échelles sont la longueur l_ν et le temps t_ν, définis au chapitre 1. Ces deux constats ont mené à l'introduction d'une description auto-similaire de la dynamique d'amincissement du cou.

Les différents régimes que nous avons décrits au chapitre 1 sont tous caractérisés par des profils auto-similaires spécifiques. Pendant le régime de Papageorgiou, *les profils sont symétriques autour du minimum par rapport à l'axe (O, $\vec{r}$). Le régime de* Lister-Stone *est caractérisé par des profils auto-similaires coniques, dont les demis-angles au sommet sont bien définis pour un contraste de viscosité donné. L'étude des profils permet donc de caractériser un régime tout autant que la caractérisation de la dynamique d'amincissement.*

Nous allons présenter dans les sections suivantes une étude des profils pour notre système. Nous allons en particulier tester leur auto-similarité. Dans un premier temps, nous allons nous intéresser au cas du surfactant seul. Les deux modes de décroissance, à deux et à trois régimes linéaires, feront l'objet d'une analyse séparée. Nous allons voir que les profils sont initialement auto-similaires. Puis lorsque le deuxième régime est atteint, la self-similarité est perdue. La région centrale du profil s'allonge, et les pentes

changent continûment. La pente la plus raide du profil du cou augmente, et la pente la plus faible diminue. Les pentes atteignent finalement des valeurs d'équilibre, et les profils redeviennent finalement auto-similaires. Toutefois, cet événement n'est pas corrélé avec l'établissement du troisième régime linéaire. Il est observé dans les deux modes de décroissance.

Dans un second temps, nous présenterons les profils du cou lorsque la rupture se fait en présence de polymères. Nous verrons que les profils sont initialement auto-similaires. Ils perdent ensuite cette auto-similarité lorsque le cou comme à s'allonger. Aux derniers instants, les profils sont quasi-cylindriques, en accord avec le constat que nous avons formulé au chapitre précédent.

5.1 Adimensionnement des profils

L'étude des profils $h(z,t)$ et de leur auto-similarité requiert d'adimensionner les grandeurs caractérisant le système. h_{min} apparaît comme une longueur naturelle pour cet exercice. Un premier adimensionnement possible serait donc :

$$\xi = \frac{z}{h_{min}} \tag{5.1}$$

$$H(\xi) = \frac{h(z,t)}{h_{min}} \tag{5.2}$$

Cependant, cette normalisation des longueurs ne permet pas un traitement pertinent de nos données. En effet, nous avons vu aux chapitres 3 et 4 que la zone où le rayon du cou était minimal se déplaçait au cours du processus de rupture. Ce déplacement affecte aussi les profils adimensonnés suivant les équations 5.1 et 5.2.

Pour faciliter la comparaison des profils, la coordonnée axiale associée au point où le rayon du cou est minimal, $z_{h_{min}}$, est prise comme origine sur chaque image. Les coordonnées adimensionnées deviennent :

$$\xi = \frac{z - z_{h_{min}}}{h_{min}}$$

$$H(\xi) = \frac{h(z,t)}{h_{min}}$$

Les profils sont renormalisés en ayant toujours comme origine la position axiale du cou pour laquelle le rayon est minimal. Leur comparaison est facilitée.

L'estimation de $z_{h_{min}}$ est réalisée à partir des profils du cou extraits des films à l'aide d'un programme MatLab écrit au sein du groupe. La valeur de $z_{h_{min}}$ est déterminée de façon analogue à celle présentée à la section 3.1.3.

5.2 Profils en présence de surfactant

Nous avons vu au chapitre 3 que la dynamique d'amincissement du cou de 5CB en présence de SDS pouvait suivre deux modes :

1. un mode à deux régimes linéaires
2. un mode à trois régimes linéaires

Leur existence a été démontrée pour toutes les concentrations explorées, de 0,1 CMC à 5 CMC. Nous allons décrire dans la suite un cas caractéristique de chacun de ces modes. Ces analyses sont généralisables à toutes les concentrations et à tous les débits. Les profils sont adimensionnés en utilisant la méthode décrite à la section 5.1.

5.2.1 Mode à deux régimes linéaires

Le cas à deux régimes linéaires que nous allons décrire correspond au débit $Q_{out} = 5\ mL/h$ à $C_{SDS} = 2\ CMC$. L'étude de l'auto-similarité des profils révèle que les profils ont des propriétés changeantes au cours du processus d'amincissement. 3 classes de profils caractérisent le cou au cours du temps.

La première catégorie de profils correspond aux temps éloignés de la rupture (fig. 5.1).

Les profils sont auto-similaires. Ils sont asymétriques par rapport à l'axe (O, $\vec{r}$). h_{min} varie de 40 à 20 μm pour cette catégorie de profils.

Le cou continue à s'amincir, et les profils perdent leur auto-similarité (fig.5.2).

Les profils du cou deviennent coniques de part et d'autre du minimum. Ils conservent leur asymétrie par rapport à (O, $\vec{r}$). Les pentes caractéristiques du profil à gauche et à droite sont différentes ; la pente de droite est plus forte que la pente à gauche. Elles varient toutes les deux au cours du temps. Par exemple, la pente la plus raide, notée s^+ augmente avec le temps (fig. 5.2.b). Elle passe d'une valeur voisine de 1 à une valeur de l'ordre de 2,3. La mesure de la variation de la pente faible s^- est plus délicate. Toutefois, la figure 5.2.a indique que cette pente diminue avec le temps. h_{min} varie de 20 à 2 μm.

Dans les tous derniers instants, les profils redeviennent auto-similaires (fig. 5.3). Ils sont toujours asymétriques, et ont des formes coniques de part et

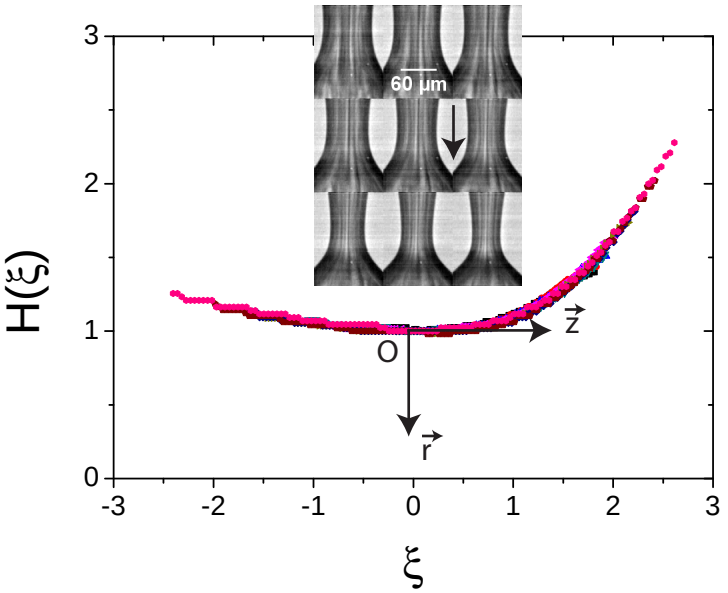


FIGURE 5.1 – Première classe de profils. Les profils sont auto-similaires. $Q_{out} = 5\ mL/h$ à $C_{SDS} = 2\ CMC$. La flèche sur les images indique le sens de l'écoulement.

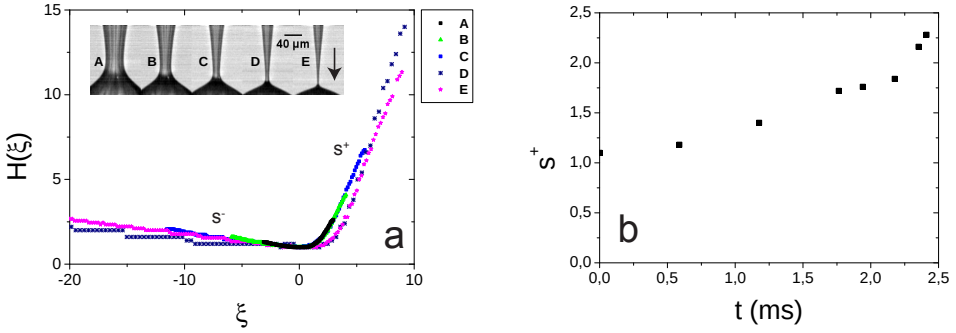


FIGURE 5.2 – Deuxième régime. a) Les profils ne sont plus auto-similaires. b) Variation de la pente raide s^+ des profils. $Q_{out} = 5\ mL/h$ à $C_{SDS} = 2\ CMC$. La flèche sur les images indique le sens de l'écoulement.

d'autre du minimum. Les pentes atteignent les valeurs $s^+ = 2,6$ et $s^- \sim 0,06$. Le cou devient alors sub-micrométrique. Remarquons qu'il est possible que l'auto-similarité dans les derniers instants soit établie plus tôt que nous ne l'observions. En effet, les pentes deviennent alors sensibles aux incertitudes de mesure.

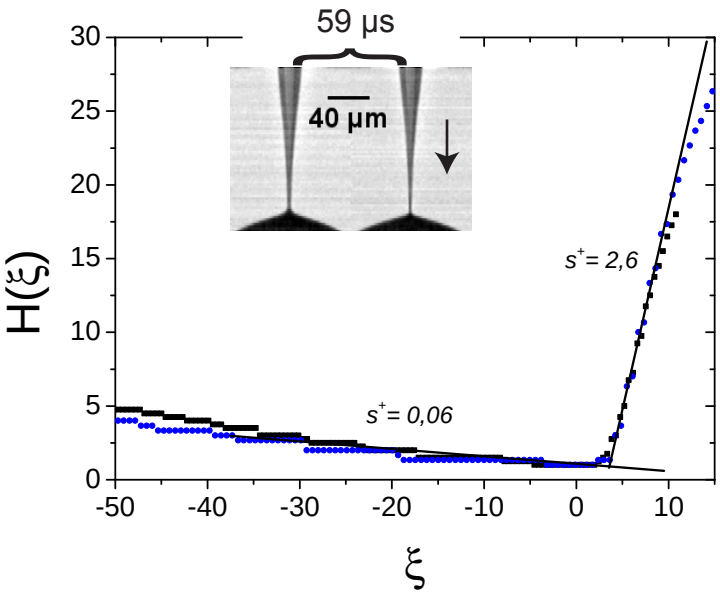


FIGURE 5.3 – Troisième catégorie de profils. Les profils sont de nouveau auto-similaires. $Q_{out} = 5\ mL/h$ à $C_{SDS} = 2\ CMC$. La flèche sur les images indique le sens de l'écoulement.

5.2.2 Mode à trois régimes linéaires

Nous allons décrire les profils associés à la dynamique d'amincissement observée à $Q_{out} = 2\ mL/h$ à $C_{SDS} = 2\ CMC$. Alors que la dynamique présente un régime supplémentaire, nous allons voir que les profils changent au cours du temps de façon similaire à ce que nous venons de voir pour la mode à deux régimes linéaires.

Loin de la rupture, les profils sont auto-similaires (fig. 5.4). Ils sont asymétriques par rapport à l'axe (O, $\vec{r}$). h_{min} décroît de 35 à 25 μm pour cette catégorie de profils.

Puis le rayon minimal du cou continue de décroître. Les profils ne sont plus auto-similaires (fig.5.5).

Les profils du cou sont coniques de part et d'autre du minimum. Ils sont toujours asymétriques par rapport à (O, $\vec{r}$). Les pentes du profil varient au cours du temps. La pente la plus raide, notée s^+ augmente avec le temps (fig. 5.5.b). Elle passe d'un valeur voisine de 1 à une amplitude de l'ordre de 2,5. Une observation attentive de la figure 5.5.a indique que la pente s^- diminue avec le temps. h_{min} varie de 20 à 3 μm.

Les profils redeviennent auto-similaires aux temps très proches de la rupture (fig. 5.6). Ils sont toujours asymétriques, et ont des formes coniques de

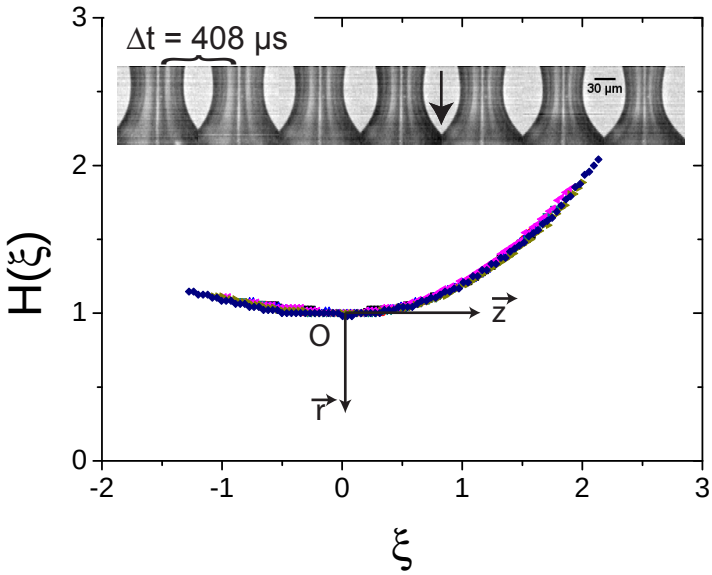


FIGURE 5.4 – Première classe de profils. Les profils sont auto-similaires. $Q_{out} = 2\,mL/h$ à $C_{SDS} = 2\,CMC$. La flèche sur les images indique le sens de l'écoulement.

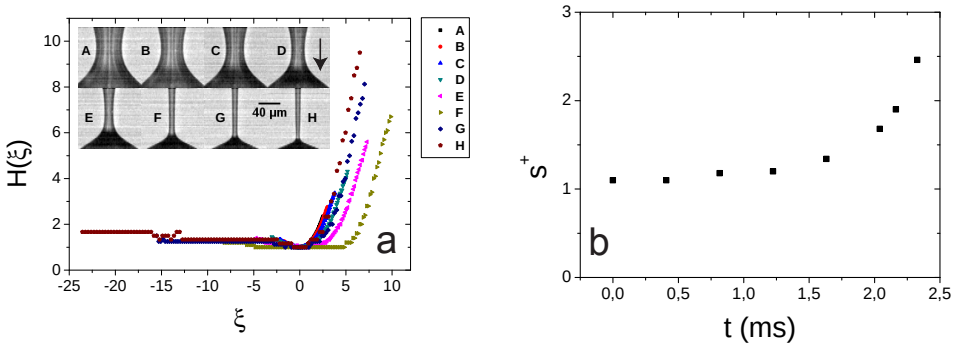


FIGURE 5.5 – Deuxième régime. a) Les profils ne sont plus auto-similaires. b) Variation de la pente raide s^+ des profils. $Q_{out} = 2\,mL/h$ à $C_{SDS} = 2\,CMC$. La flèche sur les images indique le sens de l'écoulement.

part et d'autre du minimum. Les pentes atteignent les valeurs $s^+ = 2,57$ et $s^- \sim 0,06$. Le cou devient alors sub-micrométrique.

Remarquons que les pentes ont des amplitudes proches quelque soit le mode d'amincissement considéré, à deux ou trois régimes linéaires.

Nous avons montré aux chapitres 3 et 4 que les changements morphologiques étaient corrélés avec les modifications constatées dans la dynamique

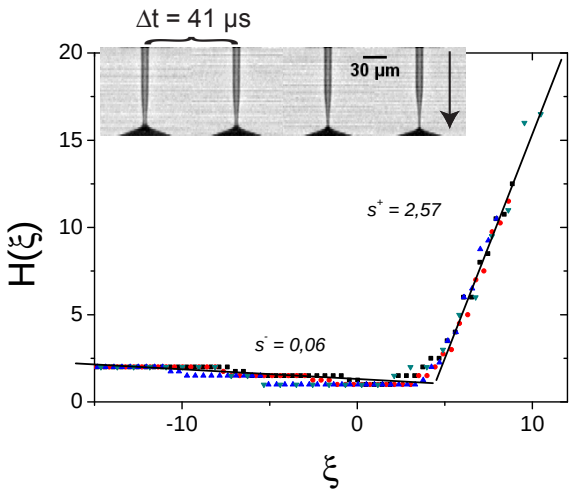


FIGURE 5.6 – Troisième catégorie de profils. Les profils sont de nouveau auto-similaires. $Q_{out} = 2\ mL/h$ à $C_{SDS} = 2\ CMC$. La flèche sur les images indique le sens de l'écoulement.

d'amincissement du cou. L'auto-similarité des profils est un autre aspect caractérisant la morphologie du cou pendant le processus de rupture. Nous avons reporté les intervalles de temps correspondant aux différentes classes de profils sur les courbes d'amincissement.

Comme le montre la fig. 5.7, la dynamique d'amincissement et l'auto-similarité des profils sont reliées de façon subtil. La transition entre le premier régime d'amincissement et le deuxième est bien corrélée avec la perte de l'auto-similarité des profils. *A contrario*, le retour de la auto-similarité n'est corrélé à aucune transition en régime observable. Il se peut toutefois qu'elle indique une transition vers un autre régime inaccessible avec nos moyens expérimentaux.

5.2.3 Discussion

Nous venons de montrer que les profils du cou adoptent différentes formes au cours de leur évolution. Ils sont dans un premier temps auto-similaires. Puis ils adoptent une forme conique de part et d'autre du minimum. L'auto-similarité est perdue à cette occasion. Ils redeviennent ensuite auto-similaires juste avant la rupture, tout en restant coniques.

Nous pensons que ce changement de nature des profils au regard de l'auto-similarité est lié au comportement du surfactant à l'interface. En effet, un comportement semblable a été vu numériquement par McGough *et al.* [8], dans le cas d'un surfactant insoluble présent **à l'intérieur** du jet, à grand

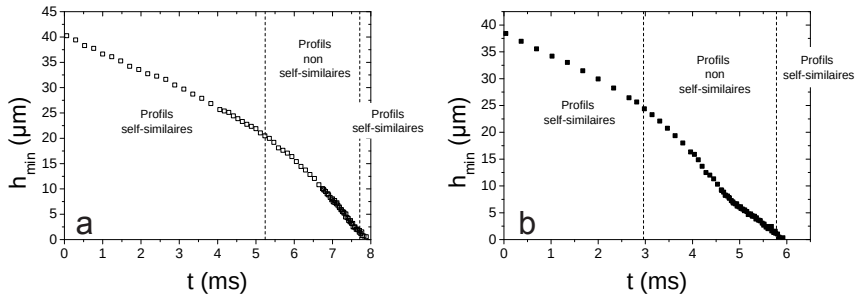


FIGURE 5.7 – Comparaison des intervalles de temps associés aux différentes classes de profils avec la dynamique d'amincissement du cou. a) Mode à deux régimes linéaires, $Q_{out} = 5\ mL/h$ à $C_{SDS} = 2\ CMC$ b) Mode à trois régimes linéaires, $Q_{out} = 2\ mL/h$ à $C_{SDS} = 2\ CMC$.

nombre de PÉCLET Pe (effets diffusifs faibles devant les effets convectifs pour le transport du surfactant). Comme nous l'avons évoqué au chapitre 3, les profils que nous observons ressemblent à ceux fournis par MCGOUGH *et al.* . Ces auteurs indiquent que cette intermittence dans l'auto-similarité est reliée à l'existence de gradients de concentration en surfactant créés par déplétion de l'interface par l'écoulement interne au cou. Comme nous l'avons montré au chapitre 3, notre système est sujet à une déplétion en surfactant. Toutefois, rappelons que dans notre cas, le surfactant est externe au jet, et soluble dans la phase externe.

Les pentes s^+ et s^- que nous mesurons aux derniers instants de l'amincissement sont de l'ordre de $s^+ = 2,6$ et $s^- = 0,06$. Rappelons que nous avons utilisé la loi de rupture du modèle de LISTER-STONE pour interpréter les vitesses d'amincissement mesurées au cours de la dynamique d'amincissement. Dans ce cadre les valeurs de s^+ et s^- ont été mesurées en fonction du contraste de viscosité λ [25, 26] et en l'absence de surfactant. La valeur de λ pour notre système est de 35. Comme nous l'avons vu au chapitre 3, cette valeur est une limite basse pour λ, car la viscosité du 5CB n'est pas connue avec précision dans notre système. Toutefois, les valeurs de s^+ et s^- rapportées par COHEN *et al.* sont différents de celles que nous mesurons. À $\lambda = 35$, il vient :

$$s^+ \sim 7,5$$

La valeur de s^- n'a pas été mesurée pour $\lambda = 35$ car elle était en dessous des capacités expérimentales. Néanmoins, la différence entre la valeur de COHEN *et al.* pour s^+ et la nôtre est d'un facteur 3. La présence de surfactant influencerait drastiquement les pentes du profil !

5.3 Profils en présence de PVA

À basse concentration en surfactant, la dynamique d'amincissement du cou présente d'abord un régime linéaire puis un régime exponentiel aux derniers instants. Nous allons nous concentrer sur ce mode d'amincissement. Le mode d'amincissement à plus haute concentration (typiquement $C_{SDS} \geq 0,8\ CMC$) sont similaires à ceux observés en présence de SDS seul. L'évolution du profil est caractérisé par les mêmes transitions entre auto-similarité et non-auto-similarité.

5.3.1 Description des profils

Nous allons décrire l'évolution des profils lorsque $Q_{out} = 1\ mL/h$ à $C_{SDS} = 0,1\ CMC$. La dynamique d'amincissement associé à ces paramètres du système est caractérisé par un premier régime linéaire, suivi d'un régime exponentiel. Le ralentissement exponentiel de l'amincissement débute lorsque h_{min} est voisin de 10 μm. Pendant ce régime, le cou acquiert deux minima locaux de son rayon, l'un à proximité de la goutte, l'autre au voisinage du réservoir. Les profils sont adimensionnés en utilisant la méthode décrite à la section 5.1.

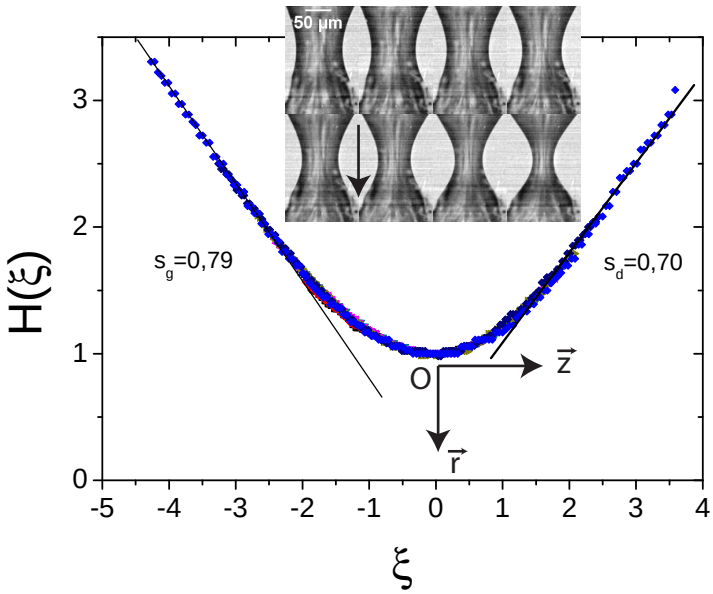


FIGURE 5.8 – Première classe de profils. Les profils sont auto-similaires. $Q_{out} = 1\ mL/h$ à $C_{SDS} = 0,1\ CMC$. La flèche sur les images indiquent le sens de l'écoulement, des z négatifs vers les z positifs.

Aux temps éloignés de la rupture, les profils du cou sont auto-similaires (fig. 5.8). h_{min} décroît de 40 à 20 μm. La pente du profil à droite du minimum, s_d est de 0,70. Elle est un peu plus faible que la pente à gauche du minimum. Cette différence des valeurs des pentes indique que les profils sont légèrement asymétriques par rapport à l'axe (O,$\vec{r}$).

L'amincissement se poursuit. Comme le montre la fig. 5.9.a, les profils s'allongent. La auto-similarité est perdue à cette occasion. Les pentes autour du minimum diminuent lors du processus d'allongement. Elles atteignent une valeur très faible, proche de 0. La région centrale du cou devient quasi-cylindrique.

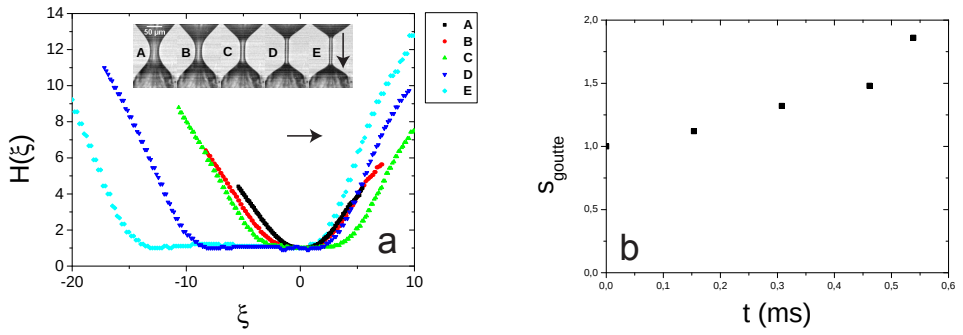


FIGURE 5.9 – Deuxième classe de profils. Les profils s'allongent. La auto-similarité est perdue. Les pentes varient avec le temps. $Q_{out} = 1\ mL/h$ à $C_{SDS} = 0,1\ CMC$. Les flèches indiquent le sens de l'écoulement.

Dans le même temps, les pentes caractéristiques du profil sur la surface arrière de la goutte primaire et sur la surface du réservoir augmentent. La fig 5.9.b présente l'augmentation de la pente s_{goutte} au cours du temps. Cette pente est multipliée par deux au cours de l'allongement du cou.

Après cette phase d'allongement, le cou adopte un profil comportant deux minima locaux du rayon. L'analyse que nous allons faire maintenant décrit les propriétés des profils pour les deux minima simultanément.

La fig. 5.10 présente les profils du cou au voisinage de la goutte (a) et du réservoir (b). Les pentes de chaque côté des minima evoluent au cours du temps. La pente s^+ devient de plus en plus forte, alors que la pente s^- s'affaiblit. Le profil du cou devient de plus en plus plat dans une région limitée autour des minima.

Juste avant la formation des premières gouttes sur les cous secondaires, les profils redeviennent auto-similaires (figure 5.11). La pente s^+ est de l'ordre de 3. La pente s^- est de l'ordre de 0,1.

Notons que le cou existe encore longtemps après avoir atteint les profils que nous venons de décrire. Toutefois, la comparaison en termes de profils

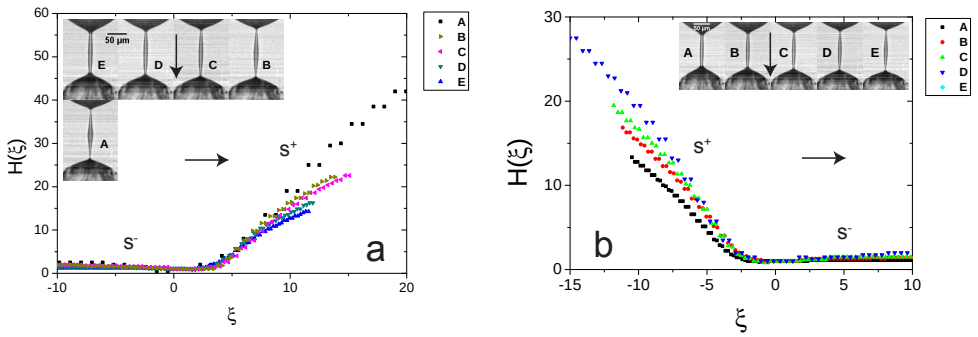


FIGURE 5.10 – Troisième classe de profils. Les profils sont non-auto-similaires. $Q_{out} = 1\ mL/h$ à $C_{SDS} = 0,1\ CMC$. a) côté goutte b)côté réservoir. Les flèches indiquent le sens de l'écoulement.

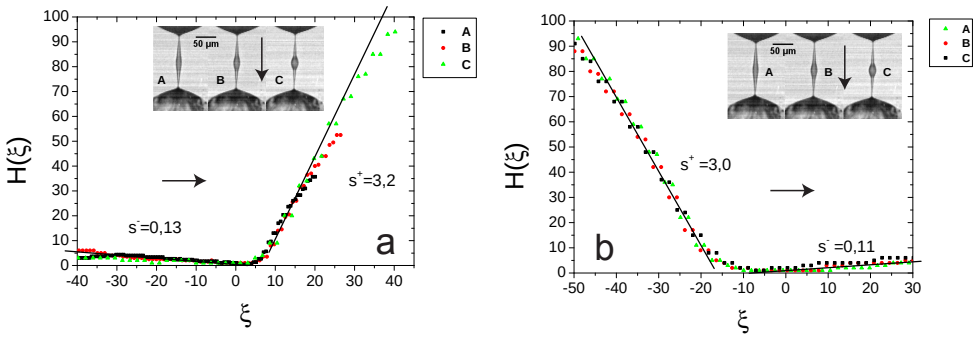


FIGURE 5.11 – Quatrième classe de profils. Les profils sont non-auto-similaires. La zone autour du minimum s'allonge. $Q_{out} = 1\ mL/h$ à $C_{SDS} = 0,1\ CMC$ a) côté goutte b)côté réservoir. Les flèches indiquent le sens de l'écoulement.

n'est plus pertinente. Comme nous l'avons mis en évidence au chapitre 4, des gouttes se forment sur les cous secondaires.

5.3.2 Discussion

Les profils sont initialement auto-similaires. Ils perdent l'auto-similarité lors de la transition vers le deuxième régime. Ces observations sont similaires à celles que nous avons faites dans le cas du SDS seul. De plus, les pentes évoluent de façon analogue dans les deux cas, la pente s^+ devenant de plus en plus forte, et la pente s^- s'affaiblissant.

Les valeurs finales des pentes indiquent que nous sommes bien dans un nouveau régime. Elles sont en effet très différentes des pentes caractéristiques du régime de LISTER-STONE . Rappelons que la valeur de s^+ mesurée par

COHEN *et al.* pour la valeur de notre contraste de viscosité, $\lambda = 35$, est de 7,5. Nous trouvons une pente s^+ valant 3.

Dans une région limitée autour du minimum, le profil du cou devient de plus en plus plat, et quasi-cylindrique. Ce constat renforce l'idée que l'écoulement au sein du cou est purement élongationnel pendant le régime exponentiel. Il y a bien un étirement des polymères en surface.

5.4 Conclusion

L'étude des profils du cou au cours du temps a permis de mettre en évidence des transitions entre des classes de profils auto-similaires et des catégories de profils non-auto-similaires. En présence de SDS comme en présence de PVA, les profils sont initialement auto-similaires. Ils perdent ensuite l'auto-similarité lorsque le profil commence à s'allonger. Pendant cette phase, les pentes autour du minimum évoluent.

En présence de SDS seul, le profil est caractérisé par deux cônes de part et d'autre du minimum. La pente s^+ du cône augmente, alors que la pente s^- diminue. Aux derniers instants, les profils redeviennent auto-similaires. Les valeurs des pentes sont $s^+ = 2,6$ et $s^- = 0,06$.

En présence de PVA, le profil s'allonge jusqu'à devenir cylindrique. Le profil de la surface arrière de la goutte en formation et de la surface du réservoir évoluent aussi. Les pentes caractéristiques de ces parties du profil deviennent plus fortes.

Lorsque les deux minima locaux du rayon sont établis, les profils restent non-auto-similaires. Ce n'est que très proche de la rupture qu'ils redeviennent auto-similaires. Les valeurs des pentes sont $s^+ = 3$ et $s^- = 0,1$.

Ces valeurs des pentes indiquent que les régimes d'amincissement que nous observons sont très différents des régimes déjà connus. Par exemple, les pentes s^+ mesurées juste avant la rupture diffèrent d'un facteur 2 de celles mesurées par COHEN *et al.* [25, 26].

Conclusion

L'objet de cette thèse est l'étude de la dynamique d'amincissement du cou reliant une goutte en formation au réservoir en présence de molécules actives à l'interface entre la goutte et le milieu externe. À cette fin, nous avons utilisé un système de flow-focusing en micro-fluidique, dans lequel des gouttes d'un cristal liquide, le 5CB, étaient produites dans une phase aqueuse contenant les agents de surface.

Dans un premier temps, une étude de l'amicissement du cou en présence d'un surfactant, soluble dans la phase continue et insoluble dans la phase dispersée, a été menée. Ce surfactant est le SDS. Nous avons mis en évidence des changements morphologiques du cou au cours du processus de rupture. En particulier, la région dans laquelle le rayon du cou est minimal se déplace au cours du temps. La position finale de cette région dépend du débit externe. Elle peut être à proximité de la goutte, ou dans le voisinage du réservoir.

La mesure de la dynamique temporelle d'amincissement du rayon minimal h_{min} a dévoilé l'existence de deux modes de décroissance de ce rayon. Le premier est caractérisé par deux régimes linéaires, alors que le second en présente trois. Ces régimes sont caractérisés par des pentes (vitesses d'amincissement) bien définies.

Nous avons montré que ces vitesses d'amincissement sont directement reliées à la valeur de la tension de surface de l'interface entre l'eau et le 5CB en présence de surfactant. Lorsque la concentration en surfactant dans la phase externe varie, l'amplitude de ces vitesses augmente, comme la tension de surface du système à l'équilibre en fonction de la concentration. Le scénario suivant décrit la variation de la tension de surface au cours du temps :

$$\gamma_{eq} \rightarrow \text{augmentation de } \gamma \rightarrow \text{diminution de } \gamma$$

où γ_q est la tension de surface du système (eau+SDS) – 5CB à l'équilibre pour une concentration en SDS fixée.

Nous pensons que l'augmentation de la tension de surface pendant le deuxième régime est reliée à une déplétion en surfactant de l'interface eau – 5CB par l'écoulement interne du cou. Cette déplétion n'est pas totale. La

tension de suface obtenue est inférieure à la tension de surface de l'interface eau – 5CB sans surfactant. Nous pensons que la phase externe apporte toujours du surfactant à l'interface.

Une étude du déplacement du minimum au cours du temps le long de l'axe du cou montre que le minimum se déplace progressivement lorsque le système suit le mode d'amincissement à deux régimes linéaires. Dans le cas à trois régimes, l'existence du troisième régime linéaire est corrélée avec une migration brutale et rapide du minimum depuis la région centrale du cou vers une position proche de la goutte ou du réservoir, suivant l'amplitude du débit externe. Les deux premiers régimes de ce mode sont caractérisés par un mouvement quasiment nul du minimum.

Le déplacement du minimum dans des régions proches de la goutte ou du réservoir explique pourquoi la tension interfaciale diminue pendant le troisième régime linéaire. Le phénomène de déplétion chasse le surfactant vers les extrémités du cou. Les régions connectant le cou à la goutte et au résevoir sont donc toujours peuplées en surfactant, et la tension de surface associée est plus basse que dans la zone nue. La baisse en tension est moins marquée lorsque le minimum migre à proximité du réservoir. Nous pensons que cette zone est dénudée par l'écoulement externe, qui advecte le surfactant vers la goutte.

Nous avons ensuite étudier l'amincissement du cou en présence de PVA. Il est apparu que la production de gouttes est difficilement réalisable lorsque seul du PVA est présent dans la phase externe. Nous avons ajouté du SDS, et varié sa concentration.

Le cou subit de nouveau des changements morphologiques profonds. Son allure est initialement analogue à celle observée en présence de SDS. Son comportement par la suite dépend de la concentration en surfactant.

À basse concentration, et à l'approche de la rupture, il adopte un profil comportant deux minima locaux du rayon, l'un à proximité de la goutte, l'autre proche du réservoir. Une goutte secondaire se développe dans la région centrale du cou. Notons qu'à des débits importants, cette goutte est absorbée dans la goutte primaire en formation. Le minimum proche de la goutte disparaît à cette occasion. Aux temps très proches de la rupture, des gouttes se développent le long du cou. La rupture a lieu entre deux gouttes satellites. Ces gouttes sont reliées par un filament très fin.

L'étude de la dynamique d'amincissement du cou indique qu'elle suit d'abord un régime linéaire, avant de ralentir, et de devenir exponentielle. La vitesse d'amincissement du régime linéaire est plus faible que celle mesurée à la même concentration en surfactant en l'absence de polymères. Cette diminution témoigne de la présence des polymères à l'interface !

Le phénomène de formation des gouttes à l'approche de la rupture est

similaire à des phénomènes observés lors de la rupture de jets de fluides polymériques. Dans ces situations, les polymères sont dans le volume du jet mené à la rupture. Dans notre système, le polymère est dilué dans la phase externe, et ne peut se trouver qu'à la surface du jet. Nos observations indiquent donc que la présence de polymères en surface d'un jet conduit à des phénomènes tout à fait analogues à ceux observés lorsque les polymères sont dans le volume du jet !

L'hypothèse de la nature polymérique des phénomènes que nous avons observés est soutenue par plusieurs arguments. La décroissance exponentielle du rayon minimal a été mesurée à maintes reprises en présence de polymères en volume. De plus, des clichés pris aux instants associés au régime exponentiel indique que le profil du cou est quasi-cylindrique dans une zone limitée autour du minimum. Cette zone cylindrique subit une élongation en même temps que l'amincissement. L'excellent accord trouvé entre le taux de décroissance α de l'exponentiel caractérisant la dynamique d'amincissement et le taux d'élongation ϵ implique que l'écoulement au sein de cette région est élongationel. Nous pensons que les polymères sont étirés dans cette zone, opposant une contrainte supplémentaire à la contrainte capillaire. Ils ralentissent ainsi l'amincissement.

Lorsque la concentration en surfactant est augmentée, le régime exponentiel disparaît. On retrouve des dynamiques d'amincissement analogues à celles du SDS, caractérisées par deux modes de décroissance, à deux et à trois régimes linéaires. Cette observation indique que la quantité de polymère présente à l'interface peut être contrôlée par la quantité de surfactant dissoute dans la phase externe.

L'étude des profils du cou montre que les dynamiques d'amincissement que nous avons mises en évidence sont nouvelles. En effet, les pentes des profils mesurées juste avant la rupture sont très différentes des pentes mesurées dans le cadre d'une rupture à deux fluides en l'absence de surfactant [25, 26]. La présence de molécules actives dans la phase externe influence fortement la dynamique d'amincissement.

Le système que nous proposons est donc utilisable à deux fins :

1. une mesure de la tension de surface dynamique entre deux fluides
2. un outil pour étudier la rhéologie de surface des polymères

Nous avons montré dans quelle mesure il était possible de produire des gouttes monodisperses de 5CB dans un micro-canal en présence de différents agents de surface. En particulier, il a été montré qu'en présence d'un surfactant dans la phase externe, aucun satellite n'était produit lorsque la concentration de ce surfactant était supérieure à la concentration micellaire critique. En présence de polymères seuls dans la phase aqueuse, la production

de gouttes de 5CB est très difficile. L'ajout d'un surfactant est nécessaire. À basse concentration en surfactant, des phénomènes similaires à ceux observés dans le cadre de la rupture de jets de fluide polymérique sont observés, indiquant que les polymères couvrant l'interface interagiraient avec l'écoulement interne au cou. Dans ce cadre, de nombreuses gouttes satellites sont produites. À haute concentration en surfactant, les polymères semblent absents de l'interface, et aucun satellite n'est produit.

Bibliographie

[1] P. Drzaic, *Liquid Crystal Dispersions* (World Scientific Publishing Company, 1995).

[2] J. A. Ferrari, *et al.*, *Journal of Applied Physics* **103**, 084505 (2008).

[3] A. Fernandez-Nieves, D. R. Link, M. Marquez, D. A. Weitz, *Physical Review Letters* **98**, 087801 (2007).

[4] A. Fernandez-Nieves, *et al.*, *Physical Review Letters* **99**, 157801 (2007).

[5] N. Murazawa, S. Juodkazis, V. Jarutis, Y. Tanamura, H. Misawa, *EPL (Europhysics Letters)* **73**, 800 (2006).

[6] J. Eggers, *Rev. Mod. Phys.* **69**, 865 (1997).

[7] B. Ambravaneswaran, O. A. Basaran, *Phys. Fluids* **11**, 997 (1999).

[8] P. T. McGough, O. A. Basaran, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 054502 (2006).

[9] Q. Xu, Y.-C. Liao, O. A. Basaran, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 054503 (2007).

[10] J. Eggers, E. Villermaux, *Reports on Progress in Physics* **71**, 036601 (2008).

[11] F. Savart, *Annales de Chimie* **53**, 337 (1833).

[12] J. Plateau, *Acad. Sci. Bruxelles Mém.* **23**, 5 (1849).

[13] T. Young, *Phil. Trans. R. Soc. London* **95**, 65 (1805).

[14] P. S. de Laplace, *Mécanique Céleste* (1805), chap. Supplément au Xème livre, pp. 67–78.

[15] L. Rayleigh, *Phil. Mag.* **34**, 145 (1892).

[16] C. Weber, *Z. Angew. Math. Mech.* **11**, 136 (1931).

[17] S. Chandrasekhar, *Hydrodynamic and hydromagnetic stability* (Dover New York 2nd edition, 1981).

[18] S. Tomotika, *Proceedings of the Royal Society London* pp. 322–337 (1935).

[19] D. Peregrine, G. Shoker, A. Symon, *Journal of Fluid Mechanics* **212**, 25 (1990).

[20] J. Eggers, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3458 (1993).

[21] T. A. Kowalewski, *Fluid Dynamics Research* **17**, 121 (1996).

[22] A. Rothert, R. Richter, I. Rehberg, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 084501 (2001).

[23] D. F. Zhang, H. A. Stone, *Phys. Fluids* **9**, 2234 (1997).

[24] J. R. Lister, H. A. Stone, *Phys. Fluids* **10**, 2758 (1998).

[25] I. Cohen, M. P. Brenner, J. Eggers, S. R. Nagel, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1147 (1999).

[26] I. Cohen, S. R. Nagel, *Phys. Fluids* **13**, 3533 (2001).

[27] W. W. Zhang, J. R. Lister, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1151 (1999).

[28] A. Sierou, J. R. Lister, *Journal of Fluid Mechanics* **497**, 381 (2003).

[29] R. F. Day, E. J. Hinch, J. R. Lister, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 704 (1998).

[30] D. T. Papageorgiou, *Phys. Fluids* **7**, 1529 (1995).

[31] Y.-C. Liao, E. I. Franses, O. A. Basaran, *Phys. Fluids* **18**, 022101 (2006).

[32] F. Jin, N. R. Gupta, K. J. Stebe, *Phys. Fluids* **18**, 022103 (2006).

[33] M.-L. E. Timmermans, J. R. Lister, *Journal of Fluid Mechanics* **459**, 289 (2002).

[34] R. V. Craster, O. K. Matar, D. T. Papageorgiou, *Phys. Fluids* **14**, 1364 (2002).

[35] Y. Amarouchene, D. Bonn, J. Meunier, H. Kellay, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3558 (2001).

[36] M. Stelter, G. Brenn, A. L. Yarin, R. P. Singh, F. Durst, *J. Rheol.* **46**, 507 (2002).

[37] V. Tirtaatmadja, G. H. McKinley, J. J. Cooper-White, *Phys. Fluids* **18**, 043101 (2006).

[38] M. S. N. Oliveira, G. H. McKinley, *Phys. Fluids* **17**, 071704 (2005).

[39] H.-C. Chang, E. A. Demekhin, E. Kalaidin, *Phys. Fluids* **11**, 1717 (1999).

[40] C. Clasen, J. Eggers, M. A. Fontelos, J. Li, G. H. McKinley, *Journal of Fluid Mechanics* **556**, 283 (2006).

[41] B. Steinhaus, A. Q. Shen, R. Sureshkumar, *Phys. Fluids* **19**, 073103 (2007).

[42] P. E. Arratia, J. P. Gollub, D. J. Durian, *Phys. Rev. E* **77**, 036309 (2008).

[43] J. Xu, S. Li, J. Tan, Y. Wang, G. Luo, *Langmuir* **22**, 7943 (2006).

[44] L. M. Kushner, B. C. Duncan, J. I. Hoffman, *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **49**, 85 (1952).

[45] E. Gruber, B. Soehendra, J. Schurz, *J. Polymer. Sci.* **Symposium No. 44**, 105 (1974).

[46] J. Eliassaf, *J. App. Polymer Sci.* **7**, S3 (1963).

[47] P. Rai, M. Denn, C. Maldarelli, *Langmuir* **19**, 7370 (2003).

[48] P. De Gennes, J. Prost, *The physics of liquid crystals* (Oxford University Press, 1995).

[49] P. Oswald, P. Pieranski, *Les cristaux liquides* (Gordon & Breach, 2000).

[50] L. Tarakhan, *Ukrainian Journal of Physics* **51**, 22 (2006).

[51] M. Tintaru, R. Moldovan, T. Beica, S. Frunza, *Liquid Crystals* **28**, 793 (2001).

[52] K. J. Mysels, *Langmuir* **2**, 423 (1986).

[53] J. Brake, N. Abbott, *Langmuir* **18**, 6101 (2002).

[54] H. Kasten, G. Strobl, *J. Chem. Phys.* **103**, 6768 (1995).

[55] J. Brake, A. Mezera, N. Abbott, *Langmuir* **19**, 6436 (2003).

[56] K. Negita, *J. Chem. Phys.* **105**, 7837 (1996).

[57] M. Miesowicz, *Nature* **17**, 261 (1935).

[58] K. Skarp, S. T. Lagerwall, B. Stebler, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **60**, 215 (1980).

[59] A. G. Chmielewski, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **132**, 339 (1986).

[60] J. Bibette, *Journal of Colloid and Interface Science* **147**, 474 (1991).

[61] T. Mason, J. Bibette, *Langmuir* **13**, 4600 (1997).

[62] C. Mabille, *et al.*, *Langmuir* **16**, 422 (2000).

[63] T. Thorsen, R. W. Roberts, F. H. Arnold, S. R. Quake, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4163 (2001).

[64] A. S. Utada, *et al.*, *Science* **308**, 537 (2005).

[65] P. Umbanhowar, V. Prasad, D. Weitz, *Langmuir* **16**, 347 (2000).

[66] S. L. Anna, N. Bontoux, H. A. Stone, *Applied Physics Letters* **82**, 364 (2003).

[67] J. C. McDonald, *et al.*, *Electrophoresis* **21**, 27 (2000).

[68] B. D. Hamlington, *et al.*, *Liquid Crystals* **34**, 861 (2007).

[69] M.-H. Wu, F. Kishi, K. Iida, K. Koseki, T. Amari, *Journal of the Society of Rheology, Japan* **31**, 91 (2003).

[70] J.-L. Joye, G. J. Hirasaki, C. A. Miller, *Langmuir* **10**, 3174 (1994).

[71] D. Bonn, H. Kellay, M. Ben Amar, J. Meunier, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2132 (1995).

[72] G. H. McKinley, A. Tripathi, *J. Rheol.* **44**, 653 (2000).

[73] S. L. Anna, G. H. McKinley, *J. Rheol.* **45**, 115 (2001).

[74] R. Sattler, C. Wagner, J. Eggers, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 164502 (2008).