



Génération et rupture de films liquides minces

Lorène Champougny

► To cite this version:

Lorène Champougny. Génération et rupture de films liquides minces. Mécanique des fluides [physics.class-ph]. Université Paris Saclay (COMUE), 2015. Français. <NNT : 2015SACLS221>. <tel-01261045>

HAL Id: tel-01261045

<https://theses.hal.science/tel-01261045v1>

Submitted on 23 Jan 2016

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.



HAL Authorization

NNT : 2015SACLS221

**THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PARIS SACLAY**

préparée à l'Université Paris Sud,
au Laboratoire de Physique des Solides

ÉCOLE DOCTORALE N° 564
Physique en Île de France

Spécialité Physique

Génération et rupture de films liquides minces

présentée par

Lorène CHAMPOUGNY

et soutenue le 15 décembre 2015 à Orsay

devant le jury composé de :

Mme Brigitte PANSU	Professeur, Université Paris Sud	Présidente du jury
Mme Anne-Laure BIANCE	Chargée de Recherche, ILM & CNRS	Rapporteuse
M. Jacco SNOEIJER	Professeur, Universiteit Twente	Rapporteur
M. Jan VERMANT	Professeur, ETH Zürich	Examineur
Mme Emmanuelle RIO	Maître de Conférences, Université Paris Sud	Directrice de thèse
M. Benoit SCHEID	Professeur, Université Libre de Bruxelles	Co-encadrant
M. Frédéric RESTAGNO	Chargé de Recherche, LPS & CNRS	Invité

Remerciements

Si un seul nom signe ce manuscrit, les travaux présentés dans la suite doivent beaucoup à de nombreuses personnes que je tiens à citer ici. Cette thèse de doctorat a été financée par l'ANR F2F et réalisée au Laboratoire de Physique des Solides (LPS), dont je remercie les directeurs successifs, Dominique Chandèsris et Sylvain Ravy, pour leur accueil. Je souhaite également exprimer ma reconnaissance aux membres de mon jury, dont plusieurs se sont déplacés de très loin pour assister à la soutenance. Merci à Anne-Laure Biance et Jacco Snoeijer d'avoir accepté de rapporter ce manuscrit de thèse. Merci à Jan Vermant d'en avoir été examinateur – merci aussi pour notre collaboration et nos discussions éclairantes autour de la rhéologie de surface – et merci, enfin, à Brigitte Pansu d'avoir présidé le jury. Mes pensées vont ensuite à mes parents scientifiques : ma directrice de thèse Emmanuelle Rio et mes deux co-encadrants Frédéric Restagno et Benoit Scheid.

J'ai débarqué pour la première fois au Laboratoire de Physique des Solides, à l'orée de l'été 2012, comme une météorite tombée de Lyon, un peu perdue, un peu cabossée. Pourtant, Manue, tu m'as accueillie et tu m'as fait confiance. Merci, donc, pour cette confiance que tu n'as jamais cessé d'accorder à mon travail et mes capacités, même quand – surtout quand – je n'y croyais pas moi-même. Merci d'avoir toujours été généreuse de ton temps et de ton énergie, malgré ton agenda bien rempli. Merci d'avoir ouvert ta porte pour discuter de mes courbes aux couleurs de l'arc-en-ciel mélangées, de mes déboires expérimentaux, de mes idées plus ou moins bonnes, de mes angoisses de facteur 2 et de tout le reste. Merci d'avoir été là, tout simplement, attentive et bienveillante, pragmatique quand il le fallait. Merci, en un mot, pour cet environnement scientifique humain et généreux que tu crées autour de toi, où il fait bon travailler ensemble et où le tout devient tellement plus que la somme des parties.

Tout aussi indispensable a été ta présence, Fred, complémentaire et équilibrante. Merci pour ta bonne humeur contagieuse et tes visites surprises dans mon bureau, comme autant de petits rayons de soleil dans ma journée. Merci pour toutes les conversations, scientifiques ou non, que nous avons pu avoir à ces occasions. Merci bien sûr d'avoir organisé cette formidable école d'été à Cargèse, qui me laisse tant de bons souvenirs. Merci aussi pour les corrections typographiques et pour la promotion de mes activités de chimiste. Merci, plus sérieusement, de m'avoir sans cesse encouragée à voir le verre à moitié plein et de m'avoir aidée à continuer à le remplir.

Enfin, c'est avec toi, Benoit, que j'ai appris à nager dans le grand bain des nombres sans dimension. Merci pour ton accueil toujours chaleureux à Bruxelles, ton optimisme inébranlable et ta patience lorsque je perdais mon chemin dans les arcanes de Comsol. Ça a été un grand plaisir de partager avec toi ces moments de joie intense quand, après d'innombrables plantages, le code se mettait finalement à marcher. Merci pour ton enthousiasme et les mille idées de projet qui fusent sans cesse et nous poussent vers l'avant.

Évidemment, rien n'aurait été pareil sans la formidable ambiance qui règne au sein du groupe MOUS. Merci, Wiebke, pour ta bonne humeur et pour nos nombreuses discussions et collaborations. Merci pour le vent d'organisation que tu fais souffler sur le groupe et auquel, armée de mon étiqueteuse, j'ai été plus que contente de participer. Merci, Anniina, pour ton animation dynamique des réunions de groupe, pour tes explications sur l'adsorption et la désorption des tensioactifs et pour les bonbons au lait de yack séché rapportés du Bhoutan. Merci, Dominique, pour ta gentillesse et ton savoir encyclopédique que tu es toujours prête à partager.

Merci, Delphine, d'avoir rejoint les rangs du comité de lutte contre le bazar sur les paillasse et merci pour les mesures de viscosité et tension de surface sur les PDMS. Merci, Sandrine, pour ton énergie débordante et pour tes exclamations quand je surgissais silencieusement au détour d'une porte. Merci enfin à toi, Clément, avec qui j'ai partagé mon bureau pendant deux ans et demi. Merci pour ton aide inestimable sur les aspects techniques d'à peu près tout ce qu'il pouvait y avoir de technique dans le labo, merci pour ta patience et ta disponibilité face à mes incessantes questions. Merci, bien sûr, pour les après-midis jeux, pour les bons moments à EUFOAM et pour ton amitié. Comment vous remercier, post-docs et thésards, compagnons de fortune ou d'infortune, de boire ou de déboires ? Comment vous dire à quel point cela a été important pour moi de croiser chacun d'entre vous en salle de manipe ou ailleurs, de partager un thé ou un café, d'échanger trois mots ou de papoter deux heures, de se plaindre ensemble de nos malheurs expérimentaux ou administratifs ?

Merci, Siân, pour ton accent écossais, pour les discussions le soir, pour tes gâteaux magnifiquement décorés. Merci, Matthieu, pour ton enthousiasme et pour les heures passées à regarder éclater des bulles, merci pour ce beau projet sur lequel, je l'espère, nous continuerons à interagir. Merci, Alesya, pour ta gentillesse et ta bienveillance, pour les discussions sur le chemin du RER et tes idées de sorties toujours originales.

Merci à la troupe des thésards mousseux, noyau dur de la vie sociale des doctorants du LPS : Laurie, Pavel, Thibaut, Li, Zenaïda, Anaïs, Émilie et Maxime. Merci, Laurie, de m'avoir passé le flambeau et pour tes belles mesures d'épaisseur sur les films de $C_{12}E_6$. Merci, Thibaut, de m'avoir laissée venir t'embêter si souvent dans ton bureau et râler après toi parce que tu ne rangeais pas, merci pour ton sourire et, bien sûr, merci pour les deux semaines incroyables partagées à Cargèse. Merci, Zenaïda, pour la mémorable soirée au restaurant des chats et au karaoké. Merci, Anaïs, pour les petits mots toujours drôles que tu laisses sur les ordi de manipe. Merci, Émilie, d'avoir été quelqu'un sur qui je pouvais compter, merci pour tes cakes conviviaux et pour nos discussions. Merci enfin, Maxime, de prendre le relais pour assurer un pourcentage de maniaquerie minimal au sein du groupe et merci de m'avoir fait découvrir les fleurs de thé qui s'ouvrent.

Je ne saurais être complète sans remercier les stagiaires que j'ai eu l'opportunité d'encadrer durant ces trois ans de thèse : Dany Boivin, Jonas Miguet et Emeline Alvarez. Merci pour votre application et votre investissement.

En dehors du confortable cocon de mon équipe, j'ai eu l'occasion – et la chance – d'interagir avec nombre d'autres personnes au sein du LPS. J'aimerais en premier lieu remercier le groupe AFPO, frère géographique et scientifique du groupe MOUS, et dans lequel j'ai un peu diffusé par l'intermédiaire de Frédéric. Merci à Liliane, Christophe, Hector, Pauline P., Pauline V., Stéphanie, Laëtitia, Alexis et Marceau, merci pour les précieux conseils sur les huiles silicones et pour les pauses café dans la bulle. Merci plus largement à tous les thésards du LPS que j'ai eu le plaisir de côtoyer.

Au cours de cette thèse, j'ai également consacré une part importante de mon temps à la vulgarisation de la science des bulles et des mousses, sous la direction de Julien Bobroff et Frédéric Bouquet, de l'équipe La Physique Autrement. Je tiens à les remercier pour leur confiance. Merci de m'avoir donné l'opportunité d'aller à la rencontre du public lycéen et de prendre part à de beaux projets de médiation. Merci à Jon Gorchon et à Pierre Février, qui faisaient également partie de l'aventure. Merci à Alexandre Echassériau, avec qui j'ai eu le plaisir de travailler sur « Bubble Island », et à Chloé Passavant pour ses magnifiques portraits de physicien(ne)s des solides. Merci enfin à Ketty Rios Palma de m'avoir invitée à parler de tension de surface et de bulles carrées au large public de « On n'est pas que des Cobayes ».

D'un point de vue pratique, rien n'aurait été possible sans le soutien technique du groupe ELINSTRU. J'adresse donc un immense merci à Vincent Klein, David Brunello et Jérémie Sanchez pour leur réactivité quand je débarquais à l'improviste à cause d'une manip à réparer dans l'urgence et pour les trésors d'ingéniosité qu'ils ont déployé pour concevoir et réaliser les machines de mes rêves. Merci également à Amélie Lecchi, du service chimie, pour ses bons conseils en matière de recristallisation des tensioactifs et à Ilan Settouraman, du service informatique, pour ses dépannages-éclairés.

Je tiens finalement à exprimer toute ma reconnaissance à l'équipe administrative du LPS, en particulier à Mélanie Decraene, Véronique Thieulart, Sophie Tourlet, Marie-France Mariotto et Sabine Hoarau. Merci de nous guider avec tant d'efficacité à travers la jungle administrative parfois dense du CNRS et de nous aider à arriver à bon port dans chacune de nos entreprises.

Je terminerai par remercier ma famille pour son soutien indéfectible depuis le tout début et dont la présence au grand complet à ma soutenance a beaucoup compté pour moi. Merci, enfin, à celui qui a partagé ma vie ces dernières années et qui m'a aidée à tenir le cap malgré les tempêtes.

Table des matières

Introduction générale	1
I Introduction aux films liquides minces	3
1 Mécanique et thermodynamique des interfaces liquide/air	5
1.1 Interfaces statiques	5
1.1.1 Approche macroscopique	5
1.1.2 Approche microscopique	9
1.1.3 Tensioactifs aux interfaces	12
1.2 Interfaces dynamiques	17
1.2.1 Contraintes mécaniques à une interface	17
1.2.2 Viscoélasticité d'une interface	20
1.2.3 Modules viscoélastiques et (in)solubilité des tensioactifs	22
2 Hydrodynamique des films liquides minces : rôle des interfaces	27
2.1 Écoulements dans les films liquides minces	27
2.1.1 Films liquides minces : présentation	27
2.1.2 Équations de l'hydrodynamique pour un film plan vertical	28
2.1.3 Écoulements cisailés ou extensionnels	31
2.2 Modèles historiques	33
2.2.1 Interfaces rigides, interfaces avec contrainte nulle	33
2.2.2 Films supportés stationnaires : modèle de Landau-Levich-Derjaguin	34
2.2.3 Films libres stationnaires : modèle de Frankel	36
2.2.4 Films non-stationnaires : drainage gravitaire	38
2.3 Rupture des films libres	39
2.3.1 Pression de disjonction dans les films ultra-minces	40
2.3.2 Mécanismes de rupture d'un film statique	41
2.3.3 Rupture d'un film sous écoulement	44
2.3.4 Conclusion	46
II Films savonneux en régime stationnaire	49
3 Mesures d'épaisseurs sur les films savonneux en génération continue	51
3.1 Tour d'horizon de la littérature	51
3.1.1 Films libres	51
3.1.2 Films supportés	53
3.2 Matériaux et méthodes expérimentales	54

3.2.1	Dispositif expérimental	54
3.2.2	Tensioactifs d'intérêt et protocole pré-expérimental	56
3.2.3	Mesure de l'épaisseur du film	57
3.3	Résultats expérimentaux	60
3.3.1	Forme du film pendant sa génération	60
3.3.2	Épaisseur du film en fonction de la vitesse de génération	63
4	Modélisation de films savonneux en régime stationnaire	67
4.1	Tour d'horizon de la littérature	67
4.1.1	Films libres	68
4.1.2	Films supportés	70
4.2	Films stationnaires avec interfaces élastiques	71
4.2.1	Arguments en lois d'échelle	72
4.2.2	Modèle complet	75
4.3	Résultats du modèle et ajustement des données expérimentales	81
4.3.1	Variations spatiales dans le ménisque dynamique	81
4.3.2	Courbes maîtresses pour l'épaisseur du film	81
4.3.3	Comparaison aux données expérimentales	86
4.4	Mesures indépendantes de l'élasticité de surface	90
4.4.1	Matériaux et méthodes	92
4.4.2	Résultats et discussion	93
4.4.3	Conclusions et perspectives	96
5	Films libres stabilisés par des tensioactifs insolubles	99
5.1	Matériaux et méthodes expérimentales	99
5.1.1	Dispositif expérimental	99
5.1.2	Systèmes d'étude	101
5.1.3	Protocole expérimental	102
5.2	Résultats préliminaires	105
5.2.1	Caractérisation de la monocouche	105
5.2.2	Génération de films libres	107
5.2.3	Conclusions et perspectives	109
III	Films liquides minces en régime non-stationnaire	111
6	Rupture de films minces de liquide pur en génération continue	113
6.1	Tour d'horizon de la littérature	113
6.1.1	Films verticaux 2D en génération continue	114
6.1.2	Drainage de films verticaux immobiles	115
6.2	Modèle non-stationnaire pour la génération de films de liquide pur	117
6.2.1	Problème dimensionné	118
6.2.2	Problème sans dimension	120
6.2.3	Conditions initiales et aux limites	121
6.2.4	Validations du modèle	123
6.3	Résultats du modèle	125
6.3.1	Définition de la rupture du film	125
6.3.2	Épaisseur critique de rupture	127
6.3.3	Longueur maximale du film	129

6.4	Étude expérimentale	131
6.4.1	Matériaux et méthodes	132
6.4.2	Résultats expérimentaux et comparaison au modèle	135
6.4.3	Discussion	137
6.4.4	Conclusions et perspectives	141
7	Drainage et rupture de films savonneux en génération continue	143
7.1	Tour d'horizon de la littérature	143
7.1.1	Drainage des films savonneux verticaux	143
7.1.2	Rupture des films savonneux verticaux	146
7.2	Drainage des films savonneux	147
7.2.1	Courbes de drainage	148
7.2.2	Drainage quasi-stationnaire	152
7.2.3	Drainage non-stationnaire	152
7.3	Rupture des films savonneux	158
7.3.1	Influence de l'humidité	158
7.3.2	Influence de la concentration en $C_{10}TAB$	160
7.3.3	Gradient de tension de surface au moment de la rupture	162
7.4	Modèle non-stationnaire pour la génération de films savonneux	164
7.4.1	Problème dimensionné	165
7.4.2	Problème sans dimension	167
7.4.3	Validation à l'aide du modèle stationnaire	169
7.4.4	Conclusions et perspectives	173
8	Drainage et rupture de bulles à la surface d'un bain savonneux	175
8.1	Tour d'horizon de la littérature	175
8.1.1	Drainage des bulles	176
8.1.2	Éclatement des bulles	178
8.2	Matériaux et méthodes expérimentales	179
8.2.1	Génération des bulles	179
8.2.2	Observation des bulles et mesures d'épaisseur	180
8.3	Drainage des bulles	181
8.3.1	Résultats expérimentaux	181
8.3.2	Discussion	183
8.3.3	Modèle de drainage avec interfaces partiellement rigides	183
8.3.4	Comparaison aux données expérimentales	185
8.4	Éclatement des bulles	187
8.4.1	Position du point de rupture	187
8.4.2	Temps de vie des bulles	188
8.4.3	Vitesse d'ouverture du trou	191
8.4.4	Discussion	194
8.4.5	Conclusions et perspectives	196
	Conclusion générale	199
A	Films libres stationnaires en présence de diffusion de surface	203
B	Viscosité et tension de surface des huiles silicones	205

Liste des publications	207
Bibliographie	215

Introduction générale

Au cours des échanges variés que j’ai pu avoir avec le grand public sur la « science des bulles », deux questions sont revenues à de nombreuses reprises. La première, souvent posée avec un petit sourire au coin des lèvres, était pourquoi j’avais choisi de travailler sur les bulles. La seconde, prononcée en général sur un ton plus sérieux, voire de confiance, me demandait la recette pour faire des bulles qui durent très longtemps. La première question était facile et je répondais en général, en souriant moi aussi : « Parce qu’elles sont jolies ! » – ce qui est la stricte vérité. Je poursuivais en expliquant que j’avais eu envie de travailler sur un objet du quotidien, presque banal, mais refermant encore une quantité surprenante de questions scientifiques ouvertes. Une preuve, s’il en faut, est que personne ne sait vraiment répondre à la seconde question d’un point de vue fondamental.

L’expérience quotidienne nous apprend que l’ajout de savon – autrement dit de tensioactifs – est nécessaire à l’obtention de bulles, mais aussi que tous les tensioactifs ne sont pas équivalents. Beaucoup de parents en font l’amère expérience lorsque le réservoir de liquide à bulles commercial de leur enfant arrive à épuisement. Le remplacement du précieux élixir par une solution de liquide vaisselle produit inmanquablement de décevantes bulles éphémères. L’industrie utilise en effet des recettes empiriques, ajustées de manière à obtenir l’effet souhaité pour chaque application : des bulles durables et faciles à produire pour le liquide à bulles, des bulles disparaissant relativement vite pour le liquide vaisselle, afin de ne pas remplir l’évier de mousse.

D’un point de vue fondamental, trouver la « recette des bulles qui durent très longtemps » revient à se poser la double question de ce qui maintient un film liquide mince, comme une bulle, et de ce qui cause sa rupture. Le liquide constituant le film tend à s’écouler – par gravité par exemple – si bien que le film s’amincit au cours du temps et finit par rompre une fois devenu trop fin. L’écoulement au sein du film peut être plus ou moins rapide, selon la résistance opposée par les interfaces liquide/air du film. Les tensioactifs aident en général à stabiliser les films car ils confèrent des propriétés élastiques ou visqueuses aux interfaces, qui résistent donc à l’écoulement du liquide dans le film. Cependant, l’écoulement modifie aussi la répartition des tensioactifs aux interfaces, ce qui affecte en retour la résistance opposée par les interfaces liquide/air. Il existe donc un couplage complexe entre la dynamique des tensioactifs aux interfaces – pilotées par leur propriétés physico-chimiques – et l’écoulement au sein du film. Les conséquences de ce couplage sur les propriétés macroscopiques du film – en particulier son épaisseur et son temps de vie – sont encore mal comprises. L’objectif de ce travail de thèse est ainsi de faire le lien entre les propriétés physico-chimiques des tensioactifs, en particulier leurs propriétés rhéologiques de surface, et les propriétés macroscopiques des films minces qu’ils stabilisent.

Ce manuscrit est organisé en trois parties. La première constitue une présentation générale de la physique des films liquides minces. On y développe dans un premier temps des notions de mécanique et de thermodynamique des interfaces liquide/air (chapitre 1), d'abord au repos puis en présence d'un écoulement. L'accent est mis sur la manière dont les tensioactifs affectent les propriétés des interfaces liquide/air, en particulier leur comportement dynamique. Nous posons ensuite, dans le chapitre 2, les bases de la description de l'écoulement dans les films liquides minces, où les propriétés des interfaces liquide/air viennent se greffer sous la forme de conditions aux limites. Les modèles historiques pour l'entraînement et le drainage des films liquides minces sont ensuite introduits. Le chapitre s'achève par une présentation des mécanismes conduisant à la rupture des films ultra-minces.

Dans la deuxième partie, nous nous intéressons à la génération des films liquides minces savonneux en nous interrogeant sur l'influence de la physico-chimie des tensioactifs sur l'épaisseur de film entraînée. Deux systèmes modèles possédant des conditions aux limites un peu différentes sont étudiés pour cela : les films libres verticaux, comportant deux interfaces liquide/air, et les films verticaux supportés par une plaque, dotés d'une interface liquide/air et d'une interface liquide/solide. Nous commençons, au chapitre 3, par présenter le montage expérimental utilisé pour fabriquer de tels films et déterminer leur épaisseur, qui est principalement mesurée en fonction de la vitesse de génération. Les données sont ensuite interprétées quantitativement au chapitre 4, où nous développons deux modèles jumeaux décrivant la génération stationnaire des films libres et des films supportés, en présence d'une élasticité de surface finie aux interfaces liquide/air. Nous terminons par l'exploration d'un nouveau système modèle, à savoir des films libres verticaux stabilisés par des tensioactifs insolubles dans l'eau, qui a nécessité le développement d'un montage expérimental inédit (chapitre 5).

La troisième et dernière partie de ce manuscrit est consacrée aux aspects non stationnaires dans les films liquides minces libres, c'est-à-dire à la diminution de leur épaisseur dans le temps – appelée drainage – et finalement à leur rupture. Nous commençons par étudier, à la fois expérimentalement et théoriquement, le cas simplifié de films verticaux libres en l'absence de tensioactifs (chapitre 6). Nous construisons un modèle non stationnaire décrivant l'évolution temporelle d'un film de liquide pur, depuis sa génération à partir d'un ménisque statique jusqu'à sa rupture. Les prédictions du modèle sont ensuite confrontées aux expériences sur des films d'huile silicone visqueuse, dont nous mesurons le temps de vie en fonction de la vitesse de génération. Dans le chapitre 7, nous revenons à des films savonneux, dont nous étudions expérimentalement le drainage, dans le but de déduire des informations sur l'écoulement dans le film. Nous explorons également l'influence de la concentration en tensioactifs et de l'humidité ambiante sur le temps de vie des films pour essayer de déduire des informations sur la manière dont ces paramètres affectent la condition aux limites aux interfaces liquide/air. Nous proposons également une extension du modèle non stationnaire de la génération de films de liquide pur au cas des films stabilisés par des tensioactifs insolubles. Enfin, le chapitre 8, qui clôt ce manuscrit, concerne une étude expérimentale du drainage et de la rupture de bulles flottant à la surface d'un bain savonneux, où l'observation du point de nucléation de la rupture permet d'obtenir des informations sur les mécanismes de rupture en jeu.

Première partie

Introduction aux films liquides minces

Chapitre 1

Mécanique et thermodynamique des interfaces liquide/air

Les films liquides minces sont caractérisés par une épaisseur petite devant leurs autres dimensions, d'où un grand rapport surface sur volume. Leur comportement dépend ainsi fortement des propriétés des interfaces. Dans cette partie introductive, nous commençons donc par développer quelques notions de physique et de physico-chimie des interfaces liquide/air (chapitre 1), avant d'examiner comment ces interfaces interagissent avec l'écoulement dans les films liquides minces (chapitre 2). Les films étudiés dans ce manuscrit étant souvent savonneux, une attention particulière sera prêtée au cas où ces interfaces sont peuplées de molécules tensioactives.

Le présent chapitre, consacré aux interfaces liquide/air, est organisé en deux sections : la première se concentre sur les interfaces au repos (section 1.1), tandis que la seconde traite des interfaces soumises à des sollicitations mécaniques, comme c'est le cas en présence d'un écoulement (section 1.2).

1.1 Interfaces statiques

Une interface est la région séparant deux phases distinctes, par exemple un liquide et un gaz, un liquide et un solide ou bien encore deux liquides non miscibles entre eux. Dans ce qui suit, on se focalise sur le cas d'une interface plane entre un liquide (typiquement de l'eau) et un gaz, que l'on commence par regarder du point de vue macroscopique comme une frontière nette.

1.1.1 Approche macroscopique

La propriété physico-chimique la plus importante des interfaces est sans doute la *tension de surface* γ , qui quantifie le coût énergétique de création d'une interface. Cette grandeur est homogène à une énergie par unité de surface ou encore à une raideur, c'est-à-dire à une force par unité de longueur, et est habituellement exprimée en mN/m.

Force associée à la tension de surface

Le nom évocateur de tension de surface permet de réaliser qu'une interface est « tendue », au sens où il est nécessaire de fournir un travail mécanique pour l'étirer, de la même manière qu'il faut fournir un travail mécanique pour contrer la force de rappel

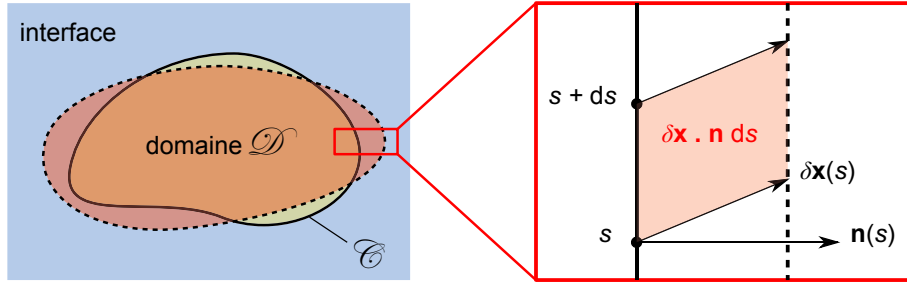


Figure 1.1 – Schéma d'un domaine $\mathcal{D}$ de contour $\mathcal{C}$ (en trait plein), virtuellement découpé dans une interface liquide/gaz. Le domaine est déformé de manière infinitésimale jusqu'à prendre la forme délimitée par le contour en trait pointillé. L'agrandissement de l'encadré rouge montre la variation d'aire $\delta \mathbf{x}(s) \cdot \mathbf{n}(s) ds$ associée au déplacement $\delta \mathbf{x}(s)$ d'une portion élémentaire ds de $\mathcal{C}$, $\mathbf{n}(s)$ étant la normale locale au contour.

élastique d'un ballon de baudruche et le gonfler.

Afin d'évaluer la force associée à la tension de surface, considérons une interface liquide/gaz plane dans laquelle on découpe virtuellement un domaine $\mathcal{D}$, dont le contour $\mathcal{C}$ est paramétré par l'abscisse curviligne s . Imaginons une déformation du contour, de sorte que chaque point $M(s)$ de $\mathcal{C}$ se déplace d'une quantité infinitésimale $\delta \mathbf{x}(s)$, comme représenté sur la figure 1.1. En notant $\mathbf{n}(s)$ la normale sortante au contour au point $M(s)$ la variation totale d'aire δA du domaine $\mathcal{D}$ s'écrit alors

$$\delta A = \int_{\mathcal{C}} \delta \mathbf{x}(s) \cdot \mathbf{n}(s) ds. \quad (1.1)$$

Appelons $d\mathbf{F}(s)$ la force élémentaire exercée par la tension de surface sur un point $M(s)$ du contour. Le travail δW à fournir pour déformer le contour entier est alors

$$\delta W = - \int_{\mathcal{C}} d\mathbf{F}(s) \cdot \delta \mathbf{x}(s). \quad (1.2)$$

Par définition de la tension de surface γ , le travail δW est relié à la variation d'aire δA du domaine par la relation $\delta W = \gamma \delta A$. En comparant les équations (1.1) et (1.2), on déduit que la force élémentaire s'appliquant sur une portion ds du contour $\mathcal{C}$ s'écrit

$$d\mathbf{F}(s) = -\gamma \mathbf{n} ds. \quad (1.3)$$

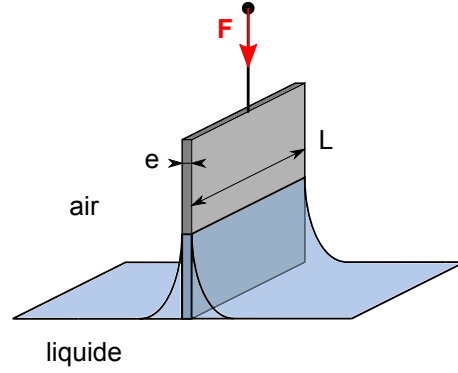
Ainsi, la force associée à la tension de surface tire en tout point de $\mathcal{C}$ dans la direction normale au contour, dans le sens qui tend à diminuer l'aire entourée et avec une intensité proportionnelle à la longueur de contour considérée.

En pratique, lorsqu'un objet est en contact avec une interface liquide/gaz, il déforme cette interface et accroît donc son aire. En retour, l'interface exerce en tout point de sa ligne de contact avec l'objet une force élémentaire donnée par l'équation (1.3), qui tend à résorber la déformation. C'est ce qui permet, par exemple, au gerris représenté sur la figure 1.2a de se maintenir à la surface de l'eau des rivières.

Afin de se faire une idée des forces mises en jeu par la tension de surface, considérons une plaque verticale de largeur $L = 10$ mm et d'épaisseur $e = 100$ μm , en contact avec une interface eau/air. Cette plaque, schématisée sur la figure 1.2b, est supposée parfaitement mouillante, c'est-à-dire que l'angle entre l'interface et la plaque au niveau de la ligne de contact est nul. La résultante $\mathbf{F}$ des forces de tension de surface s'exerçant



(a) Le gerris, petit insecte aquatique, tire parti de la force associée à la tension de surface pour marcher à la surface des rivières ou des mares. Ses pattes hydrophobes déforment la surface de l'eau, qui exerce en retour sur l'insecte une force verticale visant à résorber la déformation. C'est cette force qui compense le poids du gerris. Crédit photo : Wikipédia.



(b) Une plaque mouillante trempée verticalement dans une interface liquide/air subit de la part de cette interface une force $\mathbf{F}$ dirigée vers le bas et dont la norme est proportionnelle à la tension de surface. Ce dispositif, relié à un capteur de force, est couramment utilisé pour mesure la tension de surface des interface liquide/air et porte le nom de technique de Wilhelmy.

Figure 1.2 – Manifestations de la force associée à la tension de surface.

sur la plaque s'obtient en intégrant l'équation (1.3) le long de la ligne de contact. Cette force est dirigée selon la verticale, vers le bas et sa norme vaut ici

$$F = 2\gamma(L + e) \approx 1.6 \text{ mN}, \quad (1.4)$$

ce qui correspond à un poids d'environ 0.16 g.

Réciproquement, si l'on mesure la force capillaire qui s'exerce sur une plaque de dimensions connues, on peut en déduire la valeur de γ . Cette méthode, dite de Wilhelmy [113], est couramment employée pour mesurer la tension de surface des interfaces liquide/air ; nous la retrouverons plus loin dans ce manuscrit.

Tension de surface et forme des interfaces

Puisque chaque unité d'aire interfaciale est pénalisée par un coût énergétique, une interface à l'équilibre adopte toujours la forme qui minimise son aire totale. Ceci explique pourquoi les bulles de savon libres ou les petites gouttes de pluies prennent spontanément une forme sphérique.

Dans beaucoup de situations courantes, la tension de surface n'est cependant pas seule en jeu pour déterminer la forme de l'interface. En pratique, la gravité entre en compétition avec la tension de surface à partir d'une échelle de longueur critique, appelée *longueur capillaire* ℓ_c , et définie par

$$\ell_c \equiv \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}, \quad (1.5)$$

où ρ est la masse volumique du liquide et g l'accélération de la pesanteur. Pour les liquides usuels, ℓ_c est typiquement de l'ordre de quelques millimètres : 3 mm pour l'eau pure, 1.5 mm pour les huiles.

Nous avons vu qu'une interface liquide/air se trouve déformée au contact d'un objet solide. Dans les situations représentées sur la figure 1.2, l'interface se courbe pour

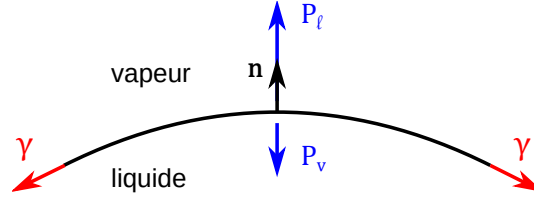


Figure 1.3 – Schéma d’une interface courbée à l’équilibre et bilan des forces s’exerçant sur celle-ci. La différence de pression $P_v - P_l$, donnée par l’équation de Young-Laplace (1.6), compense l’effet de la tension de surface γ .

remonter le long de la plaque mouillante, formant un ménisque, alors qu’elle se creuse au contact des pattes hydrophobes du gerris. La forme adoptée par l’interface n’est alors plus dictée uniquement par la tension de surface liquide/air (éventuellement en équilibre avec la gravité), mais tient également compte de l’affinité des phases liquide et gazeuse pour le solide en présence. L’étude des contacts triphasiques constitue une discipline à part entière, appelée *mouillage*, décrite en détails dans la référence [29].

Loi de Young-Laplace La tension de surface tend à résorber la courbure d’une interface. Pour la contrebalancer, il existe, à l’équilibre, une différence de pression de part et d’autre d’une interface courbée. Pour une interface liquide/vapeur de normale $\mathbf{n}$ orientée comme sur la figure 1.3, la différence entre la pression P_v de la vapeur et la pression P_l du liquide est donnée par l’équation de Young-Laplace [18]

$$P_v - P_l = 2\gamma C = -\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (1.6)$$

où on a exprimé la courbure moyenne¹ C en fonction des rayons de courbure principaux de l’interface, R_1 et R_2 . Notons que ces rayons de courbure sont des quantités algébriques, comptées positivement lorsque le centre de courbure se trouve dans la phase liquide et négativement dans le cas contraire.

L’équation (1.6) nous apprend par exemple que la pression P_b à l’intérieur d’une bulle sphérique de rayon R est supérieure à la pression atmosphérique P_0 et vaut $P_b = P_0 + 4\gamma/R$ car deux interfaces liquide/air séparent l’intérieur de la bulle de l’extérieur (figure 1.4a). Inversement, le ménisque formé par un liquide sur une plaque mouillante est le siège d’une dépression $P_l - P_0$ de l’ordre de $-\gamma/\ell_c$ (figure 1.4b).

Cas d’un ménisque appuyé sur une plaque verticale En pratique, l’équilibre entre pression capillaire – donnée par l’équation de Young-Laplace (1.6) – et pression hydrostatique permet de calculer la forme d’une interface [29]. Considérons le cas du ménisque liquide de la figure 1.4(b), dont on note $h(x)$ le profil, x étant la coordonnée verticale. La courbure moyenne de l’interface liquide/air, notée dans cette situation K , s’écrit

$$K = \frac{1}{2} \frac{h''}{(1 + h'^2)^{3/2}}, \quad (1.7)$$

1. Plusieurs conventions sont possibles pour la définition de la courbure moyenne de l’interface. Nous adoptons ici celle utilisée dans le livre de Edwards, Brenner et Wasan [37]. Une autre convention courante consiste à définir la courbure moyenne sans le facteur $1/2$.

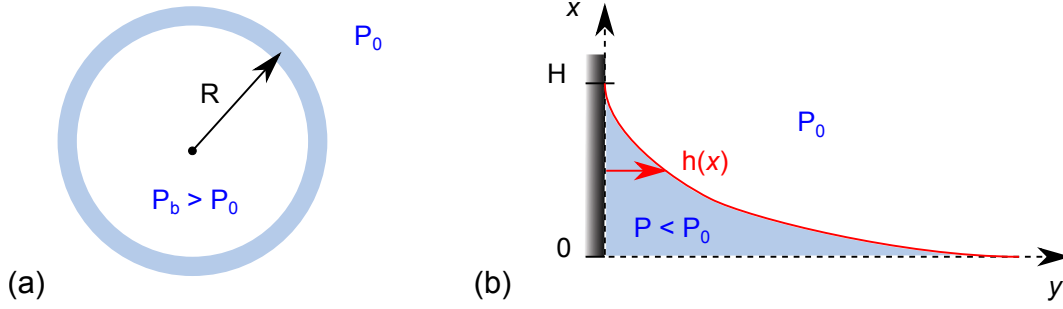


Figure 1.4 – (a) Schéma d'une bulle de rayon R : en raison de l'existence d'une tension de surface aux interfaces liquide/air, l'intérieur de la bulle est en surpression par rapport à la pression atmosphérique P_0 . (b) Schéma d'un ménisque sur une plaque parfaitement mouillante : l'intérieur du ménisque est en dépression par rapport à la pression atmosphérique. Le profil $h(x)$, et donc sa hauteur H , peuvent être calculés à partir de l'équilibre entre la pression capillaire P et la pression hydrostatique.

où le prime désigne la dérivée par rapport à x . Le profil $h(x)$ du ménisque s'obtient en égalisant les pressions capillaire et hydrostatique en tout point de l'interface, soit

$$2\gamma K(x) = \rho g x. \quad (1.8)$$

En intégrant l'équation précédente, on trouve en particulier que le ménisque monte jusqu'à une hauteur $H = \sqrt{2}\ell_c$ dans le cas où la plaque est parfaitement mouillante. La courbure de l'interface au niveau de la ligne de contact vaut alors

$$K(H) = \frac{\sqrt{2}}{2\ell_c}, \quad (1.9)$$

ce qui justifie *a posteriori* que le rayon de courbure du ménisque est de l'ordre de la longueur capillaire ℓ_c . L'équation (1.9) constitue un résultat important dont nous nous servirons au chapitre suivant, lorsque nous décrirons le film liquide enduit sur une plaque verticale.

1.1.2 Approche microscopique

Description thermodynamique d'une interface

Si l'on a jusqu'à présent représenté une interface comme une frontière nette, les paramètres physiques caractérisant chacune des phases – par exemple la densité ρ , exprimée dans ce paragraphe en nombre de molécules par unité de volume – ne sont en réalité pas discontinus. La densité passe continûment de sa valeur ρ_ℓ dans le liquide à sa valeur ρ_v dans la vapeur sur une distance caractéristique de l'ordre de 1 nm, ce qui permet de définir l'extension spatiale de l'interface, comme illustré sur la figure 1.5(a). Notons au passage que cette épaisseur attribuée à l'interface dépend du paramètre physique considéré, qui peut varier plus ou moins rapidement dans la région interfaciale. La description thermodynamique d'un système comprenant une interface (entre un liquide et sa vapeur dans le cas présent) se fait en décomposant l'espace en trois régions : la phase liquide, la phase vapeur et la zone interfaciale. L'approche de Gibbs [39] consiste à modéliser cette dernière comme une frontière infiniment mince, *i.e.* de volume nul, mais dotée des autres grandeurs extensives usuelles (énergie interne, entropie,...). En particulier, on attribue un nombre de molécules N^σ à l'interface,

$$N^\sigma \equiv N - N^\ell - N^v, \quad (1.10)$$

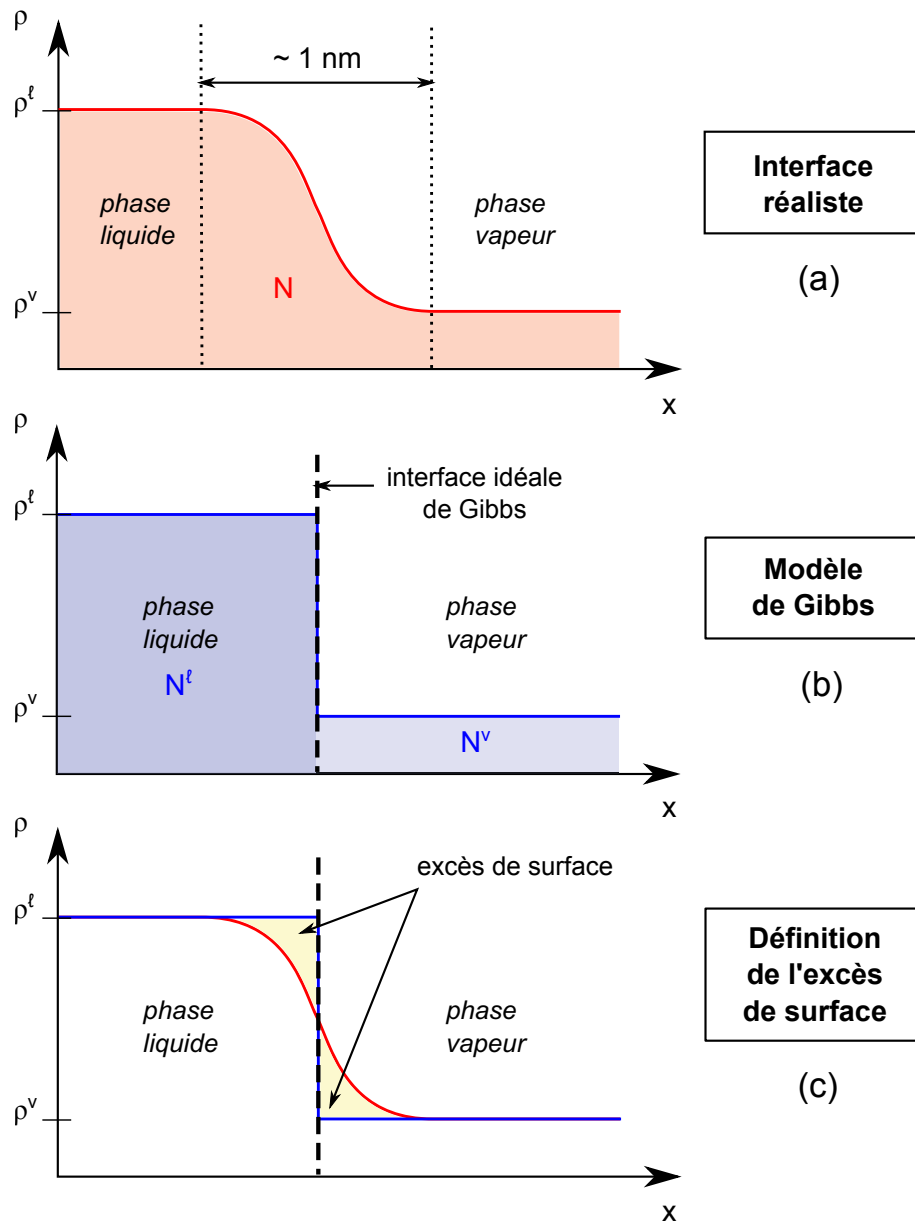


Figure 1.5 – (a) Profil de densité réaliste au voisinage d’une interface liquide/vapeur : la densité ρ , exprimée en nombre de molécules par unité de volume, passe continûment de sa valeur ρ_ℓ dans la phase liquide à sa valeur ρ_v dans la phase vapeur. – (b) Profil de densité idéalisé dans le cadre du modèle de Gibbs : les phases liquide et vapeur sont séparées par une interface infiniment mince, au niveau de laquelle la densité subit une discontinuité. – (c) Comparaison entre interface réelle et modèle de Gibbs : afin de conserver la matière, le modèle de Gibbs nécessite d’attribuer un nombre (algébrique) de molécules N^σ à l’interface, représenté par la somme des aires jaunes. Ce nombre, rapporté à l’aire de l’interface, est appelé excès de surface.

relié au nombre total de molécules dans le système et aux nombres de molécules N^ℓ et N^v , respectivement attribués aux phases liquide et vapeur.

Graphiquement, le nombre total N de molécules dans le système est directement l'aire sous la courbe rouge de la figure 1.5(a), tandis que N^ℓ (respectivement N^v) correspond à l'aire sous la courbe bleue de la figure 1.5(b), du côté gauche (resp. droit) de l'interface idéalisée. Cette représentation graphique permet de se rendre compte que, pour une position donnée de l'interface de Gibbs, le nombre de molécules N^ℓ attribué à la phase liquide présente un certain excès par rapport à la réalité. Inversement, le nombre de molécules N^v compté dans la phase vapeur est sous-estimé par rapport à la réalité. En vertu de l'équation (1.10), la somme algébrique de ces excès (ou défauts), représentée en jaune sur la figure 1.5(c), correspond au nombre de molécules N^σ attribué à l'interface. C'est pourquoi la grandeur intensive définie par

$$\Gamma_0 \equiv \frac{N^\sigma}{A}, \quad (1.11)$$

où A est l'aire de l'interface, est appelée *excès de surface*.

Puisque l'interface possède en réalité une certaine extension spatiale se pose la question de la position de la frontière de Gibbs. Les nombres de molécules N^ℓ , N^v et N^σ dépendent en effet du choix, *a priori* arbitraire, de la position de l'interface. Pour les systèmes ne comprenant qu'un seul composé chimique (typiquement une interface entre de l'eau pure et sa vapeur), un choix commode et largement répandu consiste à placer l'interface de manière à annuler l'excès de surface, ce qui est la configuration présentée sur les figures 1.5(b) et (c).

Dans le cas où plusieurs espèces chimiques sont présentes dans le système, par exemple lorsque la phase gazeuse est l'air ou bien lorsqu'un soluté est dissout dans la phase liquide, un excès de surface peut être défini pour chaque espèce au moyen d'une décomposition analogue à l'équation (1.10). Le cas d'un soluté en solution aqueuse sera abordé plus en détails au paragraphe 1.1.3.

Origine microscopique de la tension de surface

Dans de nombreuses situations expérimentales, la température et la pression sont constantes. Le potentiel thermodynamique naturel pour décrire un système à l'équilibre constitué de deux phases séparées par une interface est alors l'énergie libre de Gibbs G . La tension de surface est définie [16] comme la variation de l'énergie libre de Gibbs avec l'aire A de l'interface, tous les autres paramètres (température T , pression P , nombre de molécules N_i de chaque espèce i) étant fixés :

$$\gamma \equiv \left. \frac{\partial G}{\partial A} \right|_{T, P, N_i}. \quad (1.12)$$

Bien que la tension de surface soit, de par sa définition thermodynamique, une grandeur macroscopique, son origine est bien microscopique. Une phase condensée, un liquide par exemple, est constituée de molécules qui interagissent de manière attractive, assurant ainsi sa cohésion. En conséquence, il est énergétiquement plus favorable pour une molécule de liquide d'être entourée par ses semblables que de se trouver à une interface avec une autre phase. Pour amener une molécule de liquide jusqu'à une interface avec une phase gazeuse, il faut ainsi fournir un travail positif, correspondant à l'énergie requise pour briser une partie des liaisons entre cette molécule et ses semblables. Ce travail est

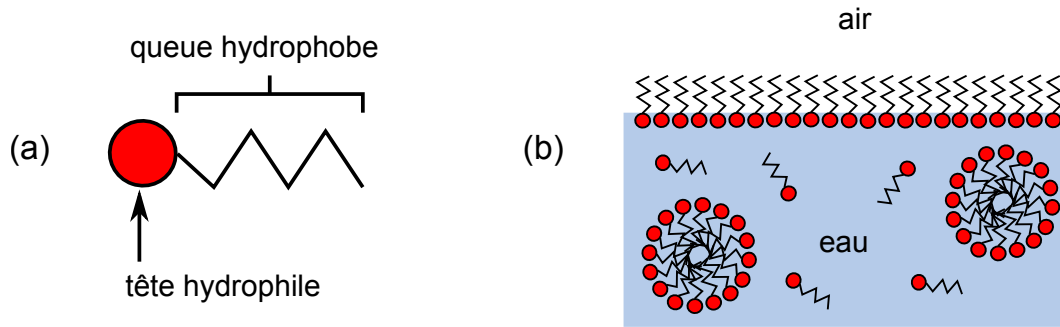


Figure 1.6 – (a) Structure générale d'un tensioactif, molécule amphiphile composée d'une tête hydrophile et d'une queue hydrophobe. - (b) Agencement des tensioactifs en solution aqueuse : les tensioactifs s'adsorbent préférentiellement aux interfaces eau/air. Les tensioactifs restés dans le volume de la solution peuvent former des structures énergétiquement favorables appelées micelles.

précisément le coût énergétique à payer pour accroître l'aire de l'interface d'une aire moléculaire.

Connaissant la nature des interactions au sein du liquide et l'aire par molécule, on peut donc estimer un ordre de grandeur de la tension de surface. La cohésion des alcanes – de même que celle de la plupart des huiles – est assurée par les interactions de van der Waals, dont l'énergie typique par liaison u est de l'ordre de quelques énergies thermiques $k_B T$ ($u \sim 3 k_B T$ [17]). Si une molécule d'alcane occupe une aire d'environ $40 \text{ \AA}^2$, alors le coût énergétique (par unité de surface) de création d'une interface alcane/air est de l'ordre de 30 mN/m , ce qui est effectivement le bon ordre de grandeur pour la tension de surface des alcanes.

L'eau, dont les molécules interagissent *via* des liaisons hydrogène ($u \sim 10 k_B T$ [17]), possède une tension de surface de 73 mN/m à 20°C , tandis que dans les métaux liquides, les liaisons métalliques ($u \sim 10^2 - 10^3 k_B T$ [64]) sont à l'origine de tensions de surface allant jusqu'à plusieurs N/m . La tension de surface donne ainsi une mesure de l'intensité des interactions qui assurent la cohésion du liquide.

1.1.3 Tensioactifs aux interfaces

Un film mince constitué de liquide pur – de l'eau distillée ou bien de l'huile par exemple – est en général instable. Les interfaces liquide/air n'offrent en effet aucune résistance à l'écoulement du liquide au sein du film, qui s'amincit donc rapidement, et finissent par entrer en contact, provoquant la rupture du film. Afin d'accroître la stabilité d'un film liquide, une possibilité consiste à ajouter des agents qui modifient les propriétés des interfaces liquide/air.

De tels agents doivent présenter une affinité particulière pour les interfaces pour venir s'y adsorber : ce sont donc des *amphiphiles*, possédant deux parties d'affinités chimiques distinctes. Dans le cas des interfaces eau/air, les agents stabilisants couramment utilisés sont des molécules comportant une tête hydrophile, en général polaire ou chargée, et une queue hydrophobe, le plus souvent une chaîne carbonnée. La présence de telles molécules à une interface affecte la valeur de la tension de surface, si bien qu'elles sont souvent appelées *tensioactifs*. Notons que d'autres objets, comme des nanoparticules, des polymères ou encore des protéines, peuvent également présenter des propriétés tensioactives.

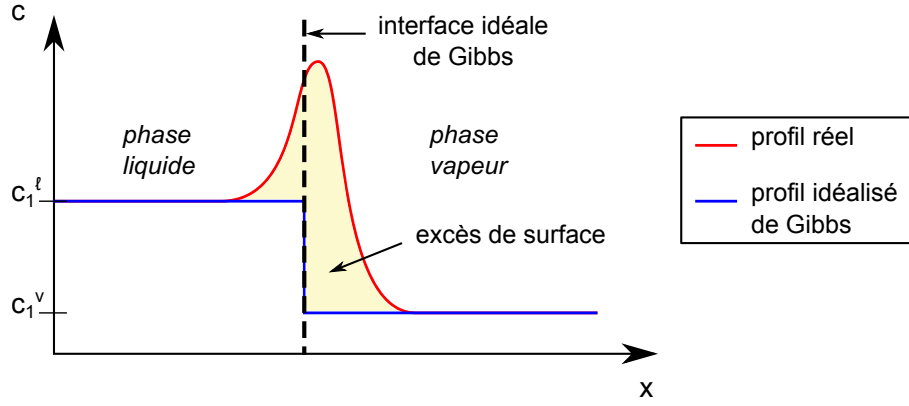


Figure 1.7 – Profil de concentration en tensioactifs au voisinage d’une interface eau/air : le profil réaliste et le profil idéalisé de Gibbs sont respectivement représentés en rouge et en bleu. La concentration réelle en tensioactifs passe par un maximum près de l’interface, où s’accumulent les tensioactifs. Le profil idéalisé sous-estime systématiquement la concentration en tensioactifs, si bien que le nombre de molécules N_1^σ attribué à l’interface, représenté par la somme des aires jaunes, est toujours positif. Ce nombre, rapporté à l’aire de l’interface, est appelée excès de surface et peut alors s’interpréter comme une concentration de surface.

La présence de tensioactifs altère les propriétés des interfaces liquide/air de manière complexe. Dans le contexte des films liquides minces, l’influence des tensioactifs sur le comportement des interfaces se ressent à différents niveaux, qui sont le plus souvent couplés entre eux :

- les tensioactifs modifient les propriétés physico-chimiques d’équilibre des interfaces, en particulier la tension de surface, comme nous le verrons plus loin dans cette section ;
- ils modifient les propriétés mécaniques des interfaces, donc la condition aux limites hydrodynamique aux interfaces liquide/air régissant l’écoulement au sein du film, ce qui sera abordé dans la section 1.2 ;
- ils créent une répulsion à courte distance (de nature électrostatique ou stérique) entre les interfaces, empêchant ainsi le film de rompre. Ce phénomène sera développé au chapitre suivant, dans la section 2.3.1.

Excès de surface d’un tensioactif

Afin d’inclure la présence de tensioactifs dans l’approche thermodynamique développée dans la section 1.1.2, considérons une solution aqueuse de tensioactifs non-ioniques de concentration c_1^ℓ (en nombre de molécules par unité de volume), en équilibre avec sa vapeur. Dans le cas général, l’espèce tensioactive peut être volatile – c’est par exemple le cas dans un mélange eau/éthanol – si bien que l’on introduit également la concentration de tensioactifs c_1^v dans la phase vapeur, loin de l’interface.

Du fait de l’affinité des tensioactifs pour l’interface liquide/vapeur, le profil de concentration de cette espèce chimique présente un maximum au voisinage de l’interface, comme représenté sur la figure 1.7. Dans le cadre du modèle de Gibbs, on peut attribuer un nombre de tensioactifs N_1^σ à l’interface, donné par

$$N_1^\sigma = N_1 - N_1^\ell - N_1^v, \quad (1.13)$$

où N_1 est le nombre total de tensioactifs présents dans le système, N_1^ℓ leur nombre dans le liquide (*i.e.* du côté gauche de l’interface idéalisée de Gibbs) et N_1^v leur nombre dans

le gaz (*i.e.* du côté droit). En divisant par l'aire A de l'interface, l'excès de surface des tensioactifs s'écrit alors

$$\Gamma_1 \equiv \frac{N_1^\sigma}{A}. \quad (1.14)$$

Contrairement à l'excès de surface de l'eau Γ_0 , qui peut être positif ou négatif selon la position de la frontière de Gibbs, l'excès de surface Γ_1 est toujours positif en raison de la sur-densité de tensioactifs au voisinage de l'interface. D'après sa définition (1.14), l'excès de surface Γ_1 est construit comme une concentration de surface, mais dépend de la position de la frontière de Gibbs.

On peut en revanche montrer que la quantité

$$\Gamma_1^{(0)} \equiv \Gamma_1 - \Gamma_0 \frac{c_1^\ell - c_1^v}{\rho^\ell - \rho^v}, \quad (1.15)$$

nommée *excès de surface relatif*, est indépendante de la position de l'interface idéalisée et constitue donc une observable expérimentale. En plaçant la frontière de Gibbs de manière à ce que l'excès de surface du solvant Γ_0 soit nul, on a $\Gamma_1^{(0)} = \Gamma_1 > 0$, c'est pourquoi on parlera dans la suite de $\Gamma_1^{(0)}$ comme de la *concentration de surface* en tensioactifs.

Tension de surface d'une solution de tensioactifs

En venant peupler une interface liquide/gaz, les tensioactifs abaissent le coût énergétique de cette interface, et font donc chuter la valeur de la tension de surface. La tension de surface typique d'une solution aqueuse de tensioactifs est ainsi de l'ordre de 30 mN/m, contre 73 mN/m pour l'eau pure.

Pour la solution de tensioactifs non-ioniques introduite au paragraphe précédent, la tension de surface γ de la solution à l'équilibre est reliée à l'excès de surface Γ_i et au potentiel chimique μ_i des espèces en présence par l'isotherme de Gibbs [39]

$$d\gamma = -\Gamma_0 d\mu_0 - \Gamma_1 d\mu_1 \quad (T \text{ constante}), \quad (1.16)$$

où, on le rappelle, l'indice 0 désigne l'eau tandis que l'indice 1 fait référence au tensioactif. Cette relation constitue en quelque sorte une équation d'état de l'interface au sens où elle lie, à température T constante, la variation de paramètres intensifs du système. Il s'agit d'un analogue bidimensionnel de la relation de Gibbs-Duhem qui relie les variations de température, pression et potentiel chimique dans un mélange (sans interface) à l'équilibre. Il est d'ailleurs possible de pousser l'analogie un peu plus loin en introduisant la quantité

$$\pi \equiv \gamma_{\text{eau}} - \gamma, \quad (1.17)$$

où γ_{eau} est la tension de surface de l'eau pure. Étant donné que la présence de tensioactifs diminue la tension de surface, π est positive et prend alors le sens d'une *pression de surface*.

En faisant à nouveau le choix de $\Gamma_0 = 0$ pour la position de l'interface idéalisée, l'isotherme de Gibbs devient

$$d\gamma = -\Gamma_1^{(0)} d\mu_1, \quad (1.18)$$

où $\Gamma_1^{(0)}$ est cette fois une grandeur observable et prend son sens de concentration de surface. Dans le cas d'une solution diluée, dont on note à présent c la concentration, le

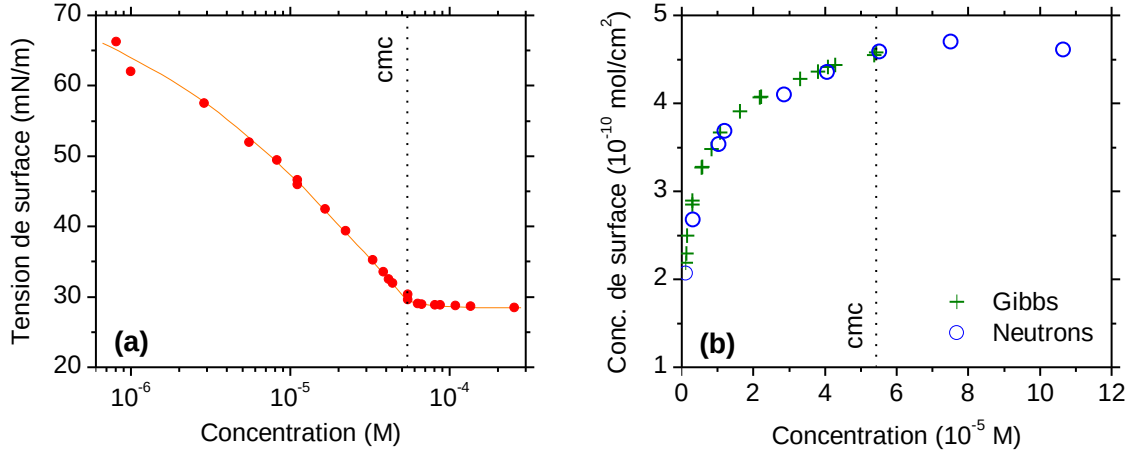


Figure 1.8 – (a) Tension de surface en fonction de la concentration en tensioactif non-ionique $C_{12}E_3$ (points rouges). La ligne orange est un guide pour l’œil. Au-delà de la concentration micellaire critique (trait en pointillés), la tension de surface reste insensible à la concentration en tensioactifs. – (b) Concentration de surface de $C_{12}E_3$, déduite de l’équation de Gibbs (1.20) (croix vertes) ou mesurée par réflectivité de neutrons (cercles bleus), en fonction de la concentration en volume en $C_{12}E_3$. La concentration de surface reste également constante après la cmc. – Figures adaptées de la référence [55].

potentiel chimique des tensioactifs s’écrit

$$\mu_1(T, c) = \mu_1^*(T) + RT \ln \left(\frac{c}{c_0} \right) \quad (1.19)$$

où μ_1^* est le potentiel chimique à la concentration c_0 et R la constante des gaz parfaits. En injectant cette expression dans l’isotherme de Gibbs, il vient, après intégration,

$$\Gamma_1^{(0)} = -\frac{c}{RT} \left. \frac{\partial \gamma}{\partial c} \right|_T > 0. \quad (1.20)$$

L’excès de surface étant positif pour des tensioactifs, on retrouve que l’ajout de ces molécules abaisse la valeur de la tension de surface.

La figure 1.8(a) présente la variation expérimentale typique de la tension de surface en fonction de la concentration de volume c en tensioactifs. Cette courbe montre qu’augmenter la concentration en tensioactifs ne permet pas de faire diminuer la tension de surface indéfiniment : il existe une concentration critique, appelée *concentration micellaire critique* (cmc), au-delà de laquelle la tension de surface sature. Les deux régimes ($c < \text{cmc}$ et $c \geq \text{cmc}$) que l’on observe sur la figure 1.8 peuvent s’interpréter microscopiquement comme suit.

- $c < \text{cmc}$ – La tension de surface γ diminue avec la concentration en tensioactifs c , d’abord doucement puis de plus en plus rapidement. D’après l’équation (1.20), la concentration de surface $\Gamma_1^{(0)}$ est directement proportionnelle à la pente de la courbe $\gamma(c)$. Ainsi, sous la cmc, la concentration en tensioactifs de l’interface augmente avec la concentration de volume, comme le confirme la figure 1.8(b).
- $c \geq \text{cmc}$ – À la concentration micellaire critique et au-delà, les tensioactifs présents dans le volume de la solution s’organisent alors en structures énergétiquement favorables appelées micelles. Si l’on augmente la concentration en tensioactifs, les molécules supplémentaires forment des micelles, si bien que le potentiel

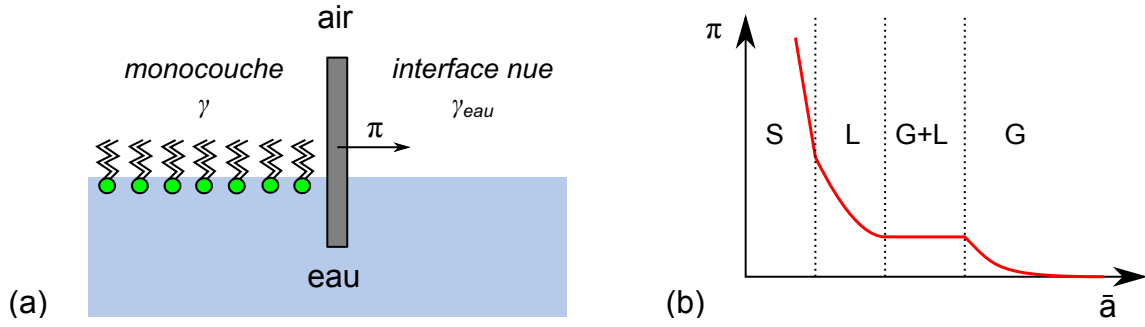


Figure 1.9 – (a) Une monocouche de tensioactifs insolubles dans l'eau peut être comprimée (ou dilatée) à l'aide d'une barrière mobile, ce qui fait varier sa tension de surface γ . La monocouche applique en retour une pression de surface $\pi = \gamma_{\text{eau}} - \gamma$ sur la barrière. – (b) L'isotherme de pression de surface $\pi(\bar{a})$ montre que la monocouche subit des transitions de phases lorsque l'aire moyenne $\bar{a}$ disponible par molécule diminue. En comprimant une couche de tensioactifs initialement diluée (phase gazeuse G), celle-ci devient liquide (L) après une phase de coexistence (L+G), puis éventuellement solide (S).

chimique des tensioactifs en solution reste constant, d'où la saturation de la tension de surface. L'interface est complètement remplie par les tensioactifs : la concentration de surface reste constante et égale à sa valeur maximale, comme le montre la figure 1.8(b).

Notons que la saturation de l'interface, *i.e.* $\Gamma_1^{(0)} = \Gamma_{1,\text{max}}^{(0)}$, est souvent atteinte un peu avant la cmc, ce qui correspond à une variation linéaire de la courbe $\gamma(c)$ juste avant la cmc.

Tensioactifs insolubles dans l'eau

Certaines espèces amphiphiles, comme les alcools à chaîne longue ou les phospholipides, sont quasiment insolubles dans l'eau. Il est toutefois possible d'en recouvrir une interface eau/air [38], comme on le verra en détails au chapitre 5. De tels tensioactifs forment à l'interface une couche bidimensionnelle, en général monomoléculaire. Dans la suite, on désignera ainsi la couche de tensioactifs adsorbée à une interface liquide/air par le terme *monocouche*, qu'elle soit constituée de molécules insolubles bloquées à l'interface ou bien de molécules solubles s'échangeant en permanence avec le volume de la solution.

Contrairement au cas des tensioactifs solubles, pour lesquels la tension de surface est dictée par l'équilibre surface/volume (équation (1.20)), il est possible de contrôler la tension de surface d'une monocouche insoluble en la comprimant plus ou moins à l'aide d'une barrière (figure 1.9(a)). En effet, le nombre de tensioactifs à l'interface étant fixé, diminuer l'aire de l'interface revient à augmenter la concentration en tensioactifs et donc à réduire la tension de surface. En retour, la monocouche exerce sur la barrière une pression qui est précisément égale à la pression de surface π définie par l'équation (1.17).

Une monocouche insoluble constitue un véritable matériau en deux dimensions, au sein duquel peuvent se produire des transitions de phase [50] lorsque l'on augmente sa pression π . Comme dans le cas tridimensionnel, on définit les états gazeux, liquide et solide d'une monocouche de tensioactifs. Ces états peuvent être visualisés en traçant la pression de surface π en fonction de l'aire moyenne disponible par molécule $\bar{a}$ – inver-

sement proportionnelle à la concentration surfacique de tensioactifs – à température fixée (figure 1.9(b)).

- **Phase gazeuse** – Lorsque l’aire $\bar{a}$ disponible pour une molécule est bien plus grande que l’aire occupée par la molécule elle-même, la pression de surface est pratiquement nulle, c’est-à-dire que la présence des tensioactifs n’affecte pas la valeur de la tension de surface. La monocouche est alors dite gazeuse et peut être décrite, dans la limite des grandes dilutions, par l’équation d’état [38] $\pi\bar{a} = k_B T$, analogue à celle des gaz parfaits tridimensionnels.
- **Phase(s) liquides(s)** – En comprimant la monocouche, les tensioactifs à l’interface se rapprochent les uns des autres et commencent à interagir : l’isotherme $\pi(\bar{a})$ montre alors un ou plusieurs plateaux de transition de phase vers autant de phases liquides (par souci de simplicité, une seule phase liquide a été représentée sur la figure 1.9(b)). Au sein d’une monocouche liquide, $\bar{a}$ devient de l’ordre de l’aire d’une molécule, mais les têtes hydrophiles sont toujours séparées par de l’eau.
- **Phase solide** – Si l’on continue à diminuer l’aire moyenne disponible par molécule, les têtes hydrophiles finissent par se déshydrater et entrer en contact. La pente de l’isotherme $\pi(\bar{a})$ devient très abrupte : c’est la phase solide.

Par analogie avec les monocouches insolubles, on parlera également de phase gazeuse, liquide ou solide pour caractériser une monocouche de tensioactifs solubles. Notons que dans le cas de tensioactifs solubles de petite masse moléculaire, la monocouche interfaciale est la plupart du temps gazeuse ou liquide.

À l’instar des matériaux tridimensionnels, les différentes phases d’une monocouche de tensioactifs présentent des propriétés mécaniques distinctes. Dans la section qui suit, on s’intéresse ainsi à caractériser la réponse mécaniques des monocouches de tensioactifs, solubles ou insolubles, principalement en phase liquide.

1.2 Interfaces dynamiques

Dans cette section, les interfaces liquide/air considérées ne sont plus au repos mais soumises à des déformations, liées à la présence d’un écoulement dans la phase liquide. Nous choisissons d’introduire les équations régissant l’équilibre mécanique de l’interface dans le cas général, de manière à retracer l’origine de l’équation familière (1.35) que nous utiliserons dans la suite et les hypothèses qui la sous-tendent. Cette approche est basée sur le livre d’Edwards, Brenner et Wasan [37].

1.2.1 Contraintes mécaniques à une interface

De la même manière que l’on a, dans le cadre du modèle de Gibbs, assigné des grandeurs thermodynamiques d’excès à une interface supposée infiniment mince, il est également possible de définir une contrainte mécanique d’excès à l’interface [37]. L’équilibre des contraintes mécaniques à l’interface définit alors les *conditions aux limites* à appliquer aux champs (pression, vitesse,...) présents dans les phases liquide et vapeur adjacentes.

Par souci de compacité et de lisibilité, la description qui suit fait appel au formalisme tensoriel [37]. Les vecteurs sont notés en caractères gras, tandis que les tenseurs sont signalés par une double barre. Le point $\cdot$ désigne le produit matriciel usuel entre deux

tenseurs ou entre un tenseur et un vecteur, ainsi que le produit scalaire entre deux vecteurs. Enfin, la notation $\otimes$ symbolise le produit tensoriel de deux vecteurs.

Dans le cas général, la contrainte mécanique d'excès est une quantité tensorielle, notée $\bar{\bar{P}}_s$. L'équilibre local des contraintes au niveau d'une interface de normale $\mathbf{n}$ (orientée de la phase liquide vers la phase gazeuse) s'écrit

$$\mathbf{f}_{\text{ext}} + \nabla_s \cdot \bar{\bar{P}}_s = \mathbf{0}, \quad (1.21)$$

où $\mathbf{f}_{\text{ext}}$ est la somme des forces surfaciques externes appliquées à l'interface. Cette dernière étant *a priori* courbée, il a fallu introduire l'opérateur gradient de surface $\nabla_s \equiv \bar{\bar{I}}_s \cdot \nabla$ et l'opérateur de projection sur l'interface $\bar{\bar{I}}_s \equiv \bar{\bar{I}} - \mathbf{n} \otimes \mathbf{n}$, où l'on note $\bar{\bar{I}}$ le tenseur identité.

En pratique, $\mathbf{f}_{\text{ext}}$ est la somme des forces $\mathbf{f}_{\text{dist}}$ exercées à distance sur l'interface, *via* des interactions électrostatiques ou de van der Waals² par exemple, et des forces de contact $\mathbf{f}_{\text{cont}}$ dues aux éléments de fluide des phases avoisinant l'interface :

$$\mathbf{f}_{\text{ext}} = \mathbf{f}_{\text{dist}} + \mathbf{f}_{\text{cont}}. \quad (1.22)$$

Ce sont les forces de contact $\mathbf{f}_{\text{cont}}$ qui sont à l'origine du couplage mécanique entre l'interface et les phases liquide et vapeur qui l'entourent. Leur contribution peut s'écrire en fonction des tenseurs des contraintes dans les phases liquide et vapeur, pris au niveau de l'interface, et respectivement notés $\bar{\bar{P}}_\ell$ et $\bar{\bar{P}}_v$, si bien que l'équilibre mécanique de l'interface se réécrit

$$\left(\bar{\bar{P}}_v - \bar{\bar{P}}_\ell \right) \cdot \mathbf{n} + \nabla_s \cdot \bar{\bar{P}}_s = \mathbf{0}, \quad (1.23)$$

sous réserve qu'aucune force à distance ne s'exerce sur l'interface. Le tenseur des contraintes dans la phase i ($i = \ell, v$) est la somme d'une contribution isotrope, liée à la pression (thermodynamique) P_i dans la phase i , et d'une contribution déviatorique $\bar{\bar{\sigma}}_i$, potentiellement anisotrope, liée à la résistance de la phase i à la déformation :

$$\bar{\bar{P}}_\ell = -P_\ell \bar{\bar{I}} + \bar{\bar{\sigma}}_\ell, \quad (1.24a)$$

$$\bar{\bar{P}}_v = -P_v \bar{\bar{I}}. \quad (1.24b)$$

La viscosité d'un gaz étant négligeable devant celle d'un liquide, on a ici considéré que $\bar{\bar{\sigma}}_v = 0$. En se plaçant dans la situation où le liquide est newtonien et incompressible – ce qui sera supposé dans toute la suite – $\bar{\bar{\sigma}}_\ell$ est simplement donné par

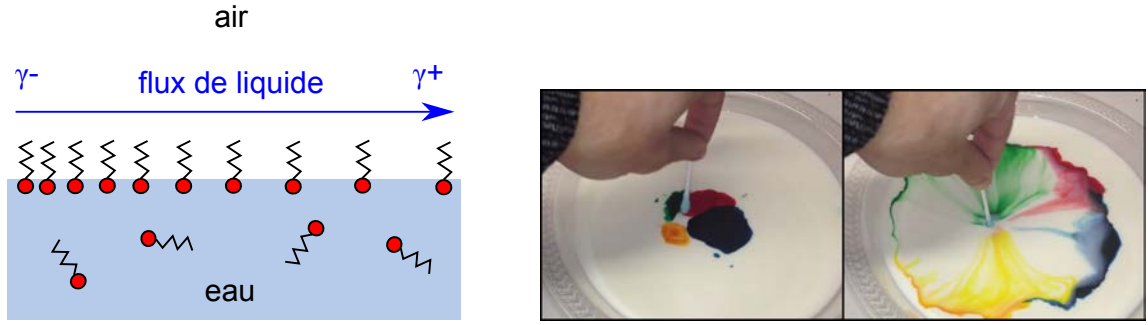
$$\bar{\bar{\sigma}}_\ell = 2\eta \bar{\bar{D}} = \eta \left[(\nabla \otimes \mathbf{u}) + (\nabla \otimes \mathbf{u})^T \right], \quad (1.25)$$

où η est la viscosité (de cisaillement) du liquide et $\bar{\bar{D}}$ le tenseur des taux de déformation, défini à partir du champ de vitesse $\mathbf{u}$ dans le liquide.

Cas d'un liquide pur

En l'absence de tensioactifs, la seule contrainte mécanique au sein de l'interface liquide/air provient de la tension de surface. Le tenseur des contraintes interfaciales est purement isotrope et s'écrit simplement $\bar{\bar{P}}_s = \gamma \bar{\bar{I}}_s$, où la tension de surface γ est ici

2. Notons que la contribution $\mathbf{f}_{\text{dist}}$ suppose la présence d'une autre interface à proximité.



(a) Un gradient de concentration de surface en tensioactifs génère un gradient de tension de surface, lui-même à l'origine d'une contrainte tangentielle à l'interface. Cette contrainte crée un écoulement de liquide au voisinage de l'interface, dirigé des faibles tensions de surface γ^- vers les fortes tensions de surface γ^+ : c'est l'effet Marangoni.

(b) Quelques gouttes de colorant sont déposées au centre d'une assiette remplie de lait, où l'on vient tremper un coton-tige imbibé de liquide vaisselle. Les tensioactifs contenus dans le liquide vaisselle abaissent localement la valeur de la tension de surface et l'on observe, grâce au colorant, un flux de liquide dirigé vers les bords de l'assiette, où la tension de surface est plus élevée. Crédit photo IncredibleScience.com.

Figure 1.10 – Illustrations microscopique et macroscopique de l'effet Marangoni solutal.

homogène. L'équilibre mécanique (1.23) devient, en projection sur la normale $\mathbf{n}$ et sur une tangente $\mathbf{t}$ à l'interface,

$$P_v - P_\ell + \mathbf{n} \cdot \bar{\bar{\sigma}}_\ell \cdot \mathbf{n} = 2\gamma C, \quad (1.26a)$$

$$\mathbf{t} \cdot \bar{\bar{\sigma}}_\ell \cdot \mathbf{n} = 0, \quad (1.26b)$$

où l'on a introduit la courbure moyenne C de l'interface en tirant parti de la relation $\nabla_s \cdot \bar{\bar{I}}_s = 2C\mathbf{n}$ [37]. L'équilibre des contraintes normales (1.26a) dicte la forme de l'interface et redonne bien la loi de Young-Laplace (1.6) à l'équilibre hydrostatique ($\bar{\bar{\sigma}}_\ell = \bar{0}$). En outre, l'équation (1.26b) nous apprend que la contrainte tangentielle à une interface entre un liquide pur et un gaz est nulle.

Cas d'une interface peuplée de tensioactifs

Nous avons vu qu'en présence de tensioactifs, la valeur de la tension de surface dépend de la concentration surfacique en tensioactifs. Une inhomogénéité de la couverture en tensioactifs peut donc être à l'origine d'une inhomogénéité de tension de surface. La divergence du tenseur des contraintes surfaciques fait alors apparaître un terme $\nabla_s \gamma$ tangent à l'interface, si bien que l'équilibre des contraintes tangentielles (1.26b) devient

$$\mathbf{t} \cdot \bar{\bar{\sigma}}_\ell \cdot \mathbf{n} = \mathbf{t} \cdot \nabla_s \gamma. \quad (1.27)$$

La contrainte tangentielle $\nabla_s \gamma$ est à l'origine d'un flux de liquide, et donc de tensioactifs, dirigé des zones de faible tension de surface vers les zones de forte tension de surface (figure 1.10a), ce qui tend à résorber le gradient de tension de surface et à réhomogénéiser la monocouche de tensioactifs. Ce phénomène, connu sous le nom d'*effet Marangoni*, est illustré par la petite expérience de la figure 1.10b. Il est en particulier susceptible d'apparaître lorsqu'une interface peuplée de tensioactifs est dilatée ou compressée de manière inhomogène.

Notons enfin que le gradient de tension de surface – ici d'origine solutale – peut aussi être produit par un gradient thermique, la tension de surface étant une fonction décroissante de la température.

Au sein d'une interface densément peuplée (*i.e.* en phase liquide ou solide), les interactions entre les tensioactifs peuvent être à l'origine d'une résistance supplémentaire de la monocouche vis-à-vis de la déformation (même en l'absence d'inhomogénéités de tension de surface). Il faut alors ajouter une contribution déviatorique $\bar{\bar{\sigma}}_s$ au tenseur des contraintes interfaciales, qui devient

$$\bar{\bar{P}}_s = \gamma \bar{\bar{I}}_s + \bar{\bar{\sigma}}_s. \quad (1.28)$$

L'équilibre mécanique de l'interface se trouve donc modifié en

$$P_v - P_\ell + \mathbf{n} \cdot \bar{\bar{\sigma}}_\ell \cdot \mathbf{n} = 2\gamma C + \mathbf{n} \cdot \nabla_s \cdot \bar{\bar{\sigma}}_s, \quad (1.29a)$$

$$\mathbf{t} \cdot \bar{\bar{\sigma}}_\ell \cdot \mathbf{n} = \mathbf{t} \cdot \nabla_s \gamma + \mathbf{t} \cdot \nabla_s \cdot \bar{\bar{\sigma}}_s. \quad (1.29b)$$

Remarquons que l'équilibre des contraintes normales (1.29a) – et donc la forme de l'interface – est en général affecté par la présence de contraintes interfaciales déviatoriques. L'équilibre des contraintes tangentielles (1.29b) est discuté en détails dans le paragraphe suivant.

1.2.2 Viscoélasticité d'une interface

Dans la littérature, le terme de *viscoélasticité interfaciale* semble regrouper les deux contributions, assez différentes, qui apparaissent dans l'équation (1.29b) : les contraintes déviatoriques liées à $\bar{\bar{\sigma}}_s$, correspondant à la viscoélasticité de l'interface analogue à celle des fluides en trois dimensions, et la contrainte tangentielle due à un gradient de tension de surface. C'est à cette dernière que nous nous intéresserons dans toute la suite de ce manuscrit, mais il paraît important à ce stade de parler également de la contribution déviatorique, car la distinction n'est pas toujours très claire dans la littérature.

D'un point de vue pratique, l'utilisation des équations (1.29) nécessite une loi constitutive reliant la contrainte $\bar{\bar{\sigma}}_s$ à la déformation de l'interface, qui peut être construite dans une large mesure par analogie avec la rhéologie des fluides en trois dimensions. On distingue deux types de déformations pouvant être appliquées à une interface : une dilatation (ou compression), c'est-à-dire une déformation qui modifie l'aire de l'interface, ou bien un cisaillement, c'est-à-dire une déformation qui conserve l'aire. Pour chacune de ces sollicitations, on sépare la réponse élastique (non-dissipative) de l'interface et sa réponse visqueuse (dissipative).

Réponse visqueuse d'une interface

Pour des monocouches suffisamment diluées et dans la limite des petites déformations, on peut en première approximation considérer que l'interface est newtonienne, c'est-à-dire que la contrainte visqueuse $\bar{\bar{\sigma}}_s$ au sein de l'interface varie linéairement avec le taux de déformation. Par analogie avec les fluides newtoniens en trois dimensions, $\bar{\bar{\sigma}}_s$ prend alors la forme du tenseur de Boussinesq-Scriven [11, 95]

$$\bar{\bar{\sigma}}_{BS} = (\kappa_s - \mu_s) \left(\text{tr } \bar{\bar{D}}_s \right) \bar{\bar{I}}_s + 2\mu_s \bar{\bar{D}}_s, \quad (1.30)$$

où apparaissent les viscosités de surface dilatationnelle et de cisaillement, respectivement notées κ_s et μ_s et supposées constantes. On a également introduit le tenseur des taux de déformation en surface $\bar{\bar{D}}_s$, relié à la vitesse interfaciale $\mathbf{u}_s$ par

$$\bar{\bar{D}}_s \equiv \frac{1}{2} \left[(\nabla_s \otimes \mathbf{u}_s) \cdot \bar{\bar{I}}_s + \bar{\bar{I}}_s \cdot (\nabla_s \otimes \mathbf{u}_s)^T \right]. \quad (1.31)$$

À la différence des liquides en 3D, les interfaces sont en général compressibles, si bien que $\text{tr } \bar{\bar{D}}_s = \nabla_s \cdot \mathbf{u}_s \neq 0$. La viscosité dilatationnelle κ_s est donc amenée à jouer un rôle important dans la mécanique des interface liquide/air, d'autant plus qu'elle est souvent du même ordre ou plus grande que la viscosité de cisaillement μ_s .

Afin de se rendre mieux compte de l'influence des viscosités de surface, prenons le cas d'une interface *plane* décrite par la coordonnée x , de normale dirigée selon y et invariante selon la deuxième direction tangente z . L'équilibre des contraintes tangentielles à une telle interface se réduit alors à [37]

$$\eta \frac{\partial u}{\partial y} \Big|_s = (\kappa_s + \mu_s) \frac{\partial^2 u_s}{\partial^2 x} \equiv \mu_s^* \frac{\partial^2 u_s}{\partial^2 x}, \quad (1.32)$$

tandis que l'équilibre des contraintes normales n'est pas affecté par la présence de viscosité de surface (ce qui n'est plus vrai pour une interface courbée). Fait intéressant, les viscosités de cisaillement et de compression n'apparaissent pas indépendamment dans l'équation (1.32), mais *via* leur somme μ_s^* . Cette particularité, qui peut rendre difficile en pratique la distinction entre μ_s et κ_s , résulte de l'utilisation du système de coordonnées cartésien et du caractère uniaxial de la déformation de l'interface (invariance selon z).

D'autres modèles [37], plus complexes que le tenseur de Boussinesq-Scriven, existent pour rendre compte du caractère non-newtonien de certaines interfaces, notamment à grand taux de déformation. Notons que la réponse visqueuse dilatationnelle d'une monocouche soluble est en fait souvent non-newtonienne en raison des échanges de tensioactifs entre l'interface et le volume de la solution, comme on le verra plus loin.

Réponse élastique d'une interface

Comme sa réponse visqueuse, la réponse élastique déviatorique (linéaire) d'une interface est caractérisée par deux modules distincts : l'élasticité dilatationnelle (ou de compression) K_s et l'élasticité de cisaillement G_s . Il faut rajouter à la contrainte interfaciale $\bar{\sigma}_s$ une contribution élastique $\bar{\sigma}_H$, qui peut s'écrire en fonction de K_s et de G_s comme l'analogie en deux dimensions de la loi de Hooke [80] :

$$\bar{\sigma}_H = (K_s - G_s) \left(\text{tr } \bar{\bar{E}}_s \right) \bar{\bar{I}}_s + 2G_s \bar{\bar{E}}_s, \quad (1.33)$$

où on a introduit le tenseur des déformations en surface $\bar{\bar{E}}_s$, relié au champ de déformation interfaciale $\bar{\xi}_s$ par

$$\bar{\bar{E}}_s \equiv \frac{1}{2} \left[(\nabla_s \otimes \bar{\xi}_s) \cdot \bar{\bar{I}}_s + \bar{\bar{I}}_s \cdot (\nabla_s \otimes \bar{\xi}_s)^T \right]. \quad (1.34)$$

Si cette contribution est importante pour certaines interfaces denses, peuplées de polymères ou de protéines par exemple, elle est souvent supposée négligeable devant la contribution visqueuse pour des tensioactifs de faible masse moléculaire en monocouche suffisamment diluée.

« Élasticité » de Gibbs-Marangoni

On a vu au paragraphe 1.2.1 que les inhomogénéités de tension de surface sont également à l'origine d'une contrainte, dite de Marangoni, tangente à l'interface. Dans le cas

de l'interface plane considérée au paragraphe précédent et en l'absence de contraintes déviatoriques, l'équilibre des contraintes tangentielles (1.27) se réduit à

$$\eta \frac{\partial u}{\partial y} \Big|_s = \frac{\partial \gamma}{\partial x}. \quad (1.35)$$

On introduit alors l'élasticité de Gibbs-Marangoni E , définie par [39]

$$E \equiv A \frac{\partial \gamma}{\partial A} = -A \frac{\partial \pi}{\partial A}, \quad (1.36)$$

et qui quantifie la *compressibilité de l'interface*. Écrite en fonction de la pression de surface π , cette définition correspond bien à un analogue bidimensionnel de la compressibilité des matériaux en trois dimensions. Le gradient de tension de surface peut se réécrire en fonction de l'élasticité de Gibbs-Marangoni E comme

$$\frac{\partial \gamma}{\partial x} = \frac{\partial \gamma}{\partial A} \frac{\partial A}{\partial x} = \frac{E}{A} \frac{\partial A}{\partial x}. \quad (1.37)$$

La contrainte de Marangoni apparaît ainsi comme une réponse élastique, pilotée par E , à la déformation locale de l'interface. Contrairement à la condition aux limites à une interface visqueuse (1.32), qui fait uniquement intervenir le champ de vitesse, la condition aux limites en présence d'un gradient de tension de surface (1.35) a l'inconvénient de nécessiter en plus la connaissance du champ de déformation de l'interface. Comme on le verra dans le paragraphe suivant, cette difficulté pourra être levée dans le cas de tensioactifs insolubles.

Bilan sur la réponse viscoélastique d'une interface

Dans le cadre d'une théorie linéaire, la contrainte mécanique à une interface liquide/air newtonienne s'écrit

$$\bar{\bar{P}}_s = \gamma \bar{\bar{I}}_s + \bar{\bar{\sigma}}_{BS} + \bar{\bar{\sigma}}_H. \quad (1.38)$$

où $\bar{\bar{\sigma}}_{BS}$ et $\bar{\bar{\sigma}}_H$ sont des lois constitutives reliant les réponses visqueuse et élastique respectivement au taux de déformation et à la déformation de l'interface. La contribution déviatorique $\bar{\bar{\sigma}}_s = \bar{\bar{\sigma}}_{BS} + \bar{\bar{\sigma}}_H$, analogue à la contrainte viscoélastique au sein d'un matériau 3D, prend sa source dans les interactions latérales entre les objets (tensioactifs, protéines, polymères,...) adsorbés à l'interface.

Dans la suite, on considèrera des interfaces peuplées de tensioactifs de petite masse moléculaire, en phase suffisamment diluée pour que cette contribution puisse être négligée. La réponse mécanique de l'interface sera uniquement pilotée par les gradients de tension de surface provenant de la divergence de la partie isotrope de $\bar{\bar{P}}_s$, et décrite par l'élasticité de Gibbs-Marangoni E . Pour des interfaces quasi-planes, l'équilibre des contraintes tangentielles sera donné par l'équation (1.35).

1.2.3 Modules viscoélastiques et (in)solubilité des tensioactifs

Les modules viscoélastiques que l'on a introduits (κ_s , μ_s , K_s , G_s et E) sont des paramètres macroscopiques. D'un point de vue microscopique, ils contiennent deux contributions :

- une contribution *intrinsèque*, liée aux interactions (hydrodynamiques, électrostatiques, stériques,...) entre les tensioactifs de la monocouche,
- une contribution *d'échange*, liée à l'adsorption et à la désorption de tensioactifs à l'interface au cours de la déformation.

Cette dernière contribution rend la réponse mécanique d'une interface peuplée de tensioactifs solubles encore plus complexe que celle d'une monocouche insoluble.

Tensioactifs insolubles

Dans le cas de tensioactifs insolubles, la contribution des échanges disparaît et la réponse de la monocouche est uniquement le fruit des interactions entre les molécules qui la composent. En particulier, puisque le nombre de tensioactifs à l'interface est conservé au cours d'une déformation, la concentration de surface Γ est reliée à l'aire de l'interface par $\Gamma A = \text{cte}$. L'élasticité de Gibbs-Marangoni (1.36) peut alors se réécrire

$$E_{\text{insol}} = -\Gamma \frac{\partial \gamma}{\partial \Gamma} = \Gamma \frac{\partial \pi}{\partial \Gamma}, \quad (1.39)$$

quantité qui a l'avantage de ne plus faire intervenir explicitement la déformation de l'interface.

La concentration interfaciale de tensioactifs Γ étant inversement proportionnelle à l'aire moyenne $\bar{a}$ disponible par molécule, la pente de l'isotherme $\pi(\bar{a})$ (voir figure 1.9) permet d'obtenir directement la valeur de E_{insol} . Alternativement, si on suppose une équation d'état $\gamma(\Gamma)$ pour la monocouche, l'équation (1.39) permet de calculer explicitement l'élasticité de Gibbs-Marangoni en fonction de la concentration de surface.

Notons enfin que l'équation (1.39) peut aussi être prise comme définition de l'élasticité de Gibbs-Marangoni, comme c'est le cas dans la référence [37]. Le module élastique E_{insol} ne rend alors compte que de la réponse intrinsèque d'une monocouche soluble à une dilatation/compression.

Tensioactifs solubles

Si la réponse au cisaillement d'une monocouche soluble est essentiellement d'origine intrinsèque, sa réponse dilatationnelle dépend fortement des échanges. En effet, une variation d'aire de l'interface modifie la concentration en tensioactifs de la monocouche par rapport à sa valeur d'équilibre. La monocouche va donc devoir réajuster sa concentration pour revenir vers un état d'équilibre, soit par adsorption de nouveaux tensioactifs si l'interface a été dilatée, soit par désorption de tensioactifs présents dans la monocouche si celle-ci a été comprimée.

Les processus d'adsorption et de désorption de tensioactifs ne sont pas instantanés : ils dépendent d'une ou plusieurs échelles de temps, fixées par la diffusion des tensioactifs dans la solution ou encore par la présence de barrières énergétiques à l'adsorption et/ou à la désorption, notamment d'origine électrostatique dans le cas des tensioactifs chargés. La réponse mécanique d'une monocouche soluble dépend donc du temps caractéristique de la sollicitation.

Adsorption limitée par la diffusion Une variation d'aire de l'interface écarte *a priori* une monocouche soluble de son équilibre avec la solution de tensioactifs. Afin de pouvoir conserver le formalisme thermodynamique, l'hypothèse est souvent faite que la monocouche reste en équilibre avec le volume de solution situé à proximité immédiate

de l'interface, de concentration c_s potentiellement différente de la concentration c de la solution loin de l'interface.

Dans ce cadre, Lucassen et Hansen [61] ont proposé un modèle pour la réponse mécanique d'une monocouche soluble soumise à une variation d'aire périodique de pulsation ω . Dans le cas où l'adsorption des tensioactifs est limitée par la diffusion, l'élasticité de Gibbs-Marangoni s'écrit

$$E = E_{\text{insol}} \frac{1 + \Omega}{1 + 2\Omega + 2\Omega^2} \quad \text{avec} \quad \Omega \equiv \sqrt{\frac{D}{2\omega}} \frac{\partial c_s}{\partial \Gamma} \equiv (\omega T)^{-1/2}, \quad (1.40)$$

où D est le coefficient de diffusion des tensioactifs dans la solution.

La pulsation réduite Ω compare l'échelle de temps de la déformation $1/\omega$ au temps caractéristique T nécessaire à la monocouche pour relaxer vers son état d'équilibre, *i.e.* pour réajuster sa concentration en tensioactifs. Dans la limite où $\omega T \ll 1$, la déformation de l'interface est suffisamment lente pour que la monocouche garde à chaque instant sa concentration d'équilibre, si bien que l'élasticité est nulle. À l'inverse, si $\omega T \gg 1$, la sollicitation est trop rapide pour que des échanges de tensioactifs aient lieu et que la monocouche puisse adapter sa concentration. Tout se passe donc comme si les tensioactifs étaient insolubles et l'élasticité tend vers une valeur asymptotique E_{insol} , donnée par l'équation (1.39).

La viscosité dilatationnelle κ_s peut également s'exprimer en fonction de Ω comme [55]

$$\kappa_s = \kappa_{s,\text{insol}} \frac{\Omega}{1 + 2\Omega + 2\Omega^2}, \quad (1.41)$$

où $\kappa_{s,\text{insol}}$ désigne la viscosité dilatationnelle intrinsèque, *i.e.* en l'absence d'échanges. La viscosité dilatationnelle s'annule à hautes ($\omega T \ll 1$) et à basses ($\omega T \gg 1$) fréquences, si bien que la dissipation en surface n'est significative que pour les échelles de temps intermédiaires ($\omega T \sim 1$). La dépendance de κ_s vis-à-vis de la fréquence de la sollicitation montre au passage que la réponse visqueuse d'une monocouche soluble n'est en général pas newtonienne.

Notons enfin que les expressions (1.40) et (1.41) ne sont valables que pour des solutions dont la concentration en tensioactifs est inférieure à la concentration micellaire critique.

Influence de la concentration de la solution La réponse viscoélastique d'une monocouche soluble dépend – on le voit dans l'équation (1.40) – de la quantité de tensioactifs présents dans la solution.

Si la solution est très peu concentrée, la monocouche est elle-même fort diluée (*i.e.* en phase gazeuse) et n'oppose pratiquement pas de résistance intrinsèque à une variation d'aire. Les échanges entre surface et volume se font rares par manque de tensioactifs, de sorte qu'ils ne contribuent pas non plus à la valeur des modules viscoélastiques. Élasticité et viscosité dilatationnelles tendent donc vers zéro à faible concentration en tensioactifs.

Les échanges étant *a priori* d'autant plus rapides que la concentration de la solution est grande, une monocouche soluble au contact d'une solution concentrée va pouvoir relaxer rapidement vers son état d'équilibre au cours de la déformation, d'où des modules dilatationnels faibles. C'est donc à concentrations intermédiaires – expérimentalement, au voisinage de la cmc – que les élasticité et viscosité dilatationnelles prennent des valeurs importantes. Notons toutefois que cette discussion qualitative n'inclut pas la présence

de micelles aux concentrations supérieures à la cmc, ce qui peut venir compliquer la réponse mécanique de l'interface.

Effet de confinement Au sein d'un film de savon, la solution de tensioactifs se retrouve confinée à l'échelle micrométrique, voire nanométrique. Il est alors possible que le repeuplement des interfaces d'un film soumis à une dilatation soit limité, non plus par les mécanismes d'adsorption/désorption, mais par le faible nombre de tensioactifs présents dans le film. Il a en particulier été montré [104] qu'en l'absence de barrières d'adsorption/désorption, l'élasticité dilatationnelle E_{film} d'un film de savon dépend de l'épaisseur h de ce dernier *via* la relation

$$E_{\text{film}} = \frac{2E_{\text{insol}}}{1 + h/h^*} \quad \text{où} \quad h^* \equiv 2 \frac{\partial \Gamma}{\partial c}. \quad (1.42)$$

Le facteur 2 au numérateur provient du fait qu'un film possède deux interfaces liquide/air. Dans un film très fin (*i.e.* d'épaisseur $h \ll h^*$), le nombre de tensioactifs présents au sein du film est si faible que les échanges deviennent quasi-inexistants. Les interfaces se comportent comme si elle étaient peuplées de tensioactifs insolubles et la valeur de l'élasticité du film tend vers $2E_{\text{insol}}$. À l'inverse, le réservoir de tensioactifs disponibles au sein d'un film épais (*i.e.* d'épaisseur $h \gg h^*$) est suffisant pour permettre le repeuplement rapide des interfaces lors d'une dilatation, d'où une élasticité $E_{\text{film}} \ll 2E_{\text{insol}}$.

En conclusion, la réponse mécanique d'une interface liquide/air peuplée de tensioactifs solubles intègre non seulement des paramètres propres au système physico-chimique considéré (nature du tensioactif, concentration de la solution, coefficient de diffusion, mécanisme d'adsorption/désorption) mais dépend également de l'expérience réalisée (type de déformation, échelle de temps et amplitude de la sollicitation, confinement de la solution).

Chapitre 2

Hydrodynamique des films liquides minces : rôle des interfaces

On a vu au chapitre précédent que la présence de tensioactifs modifie les propriétés thermodynamiques mais aussi mécaniques d'une interface liquide/air. Le couplage entre les contraintes mécaniques générées par les tensioactifs aux interfaces liquide/air et l'écoulement au sein d'un film de savon est une question complexe et toujours largement ouverte. L'objectif de ce chapitre est de poser le cadre général de l'hydrodynamique dans les films liquides minces, en y insérant la description des interfaces liquide/air abordée au chapitre précédent.

La section 2.1 pose et discute les équations de l'hydrodynamique au sein des films liquides minces, de manière à constituer une « boîte à outils » générale dans laquelle je puiserai tout au long du manuscrit pour décrire les expériences. Dans la section 2.2 sont détaillés des modèles historiques décrivant les films liquides minces dans deux cas limites : les interfaces liquide/air rigides et celles avec contrainte libre. Ils nous serviront dans la suite de guides pour la construction de modèles plus complexes. Enfin, la déstabilisation des films liquides minces est abordée dans la section 2.3, où l'on mettra en lumière les spécificités liées à la présence de tensioactifs.

2.1 Écoulements dans les films liquides minces

2.1.1 Films liquides minces : présentation

On appelle film liquide mince une lamelle de liquide dont l'épaisseur est petite devant les dimensions caractéristiques dans les autres directions. Cette épaisseur, typiquement micrométrique, peut aller de quelques nanomètres à quelques dizaines de micromètres pour des films d'extension millimétrique à métrique. Dans de tels systèmes, où le rapport surface sur volume est important, les interfaces jouent un rôle prépondérant.

La cas qui va nous intéresser dans la suite est celui de films liquides minces comportant au moins une interface liquide/air¹. Deux situations courantes se présentent alors :

- les films *supportés*, comportant une interface liquide/air et une interface solide/liquide, et qui recouvrent par exemple un objet tiré hors d'un bain liquide,

1. Ceci exclut, en particulier, le film mince séparant deux gouttelettes de liquide contiguës au sein d'une émulsion, ou encore le film de lubrification entre un objet immergé et une paroi solide contre laquelle il est pressé.

- les films *libres*, comportant deux interfaces liquide/air, comme les lamelles séparant deux bulles au sein d'une mousse.

Films supportés

Les films supportés interviennent dans de nombreux procédés industriels – par exemple pour la protection, la fonctionnalisation ou encore la lubrification des surfaces solides [10]. Dès le début du vingtième siècle, ils ont fait l'objet de nombreuses études, dans des géométries modèles variées : film déposé sur la paroi d'un tube au passage d'une bulle [13], film entraîné sur une fibre [41, 112, 84] ou encore sur une plaque [41, 69] tirée verticalement hors d'un bain liquide.

Le moteur de la création du film est, dans le cas des films supportés, l'entraînement visqueux du liquide par la paroi solide. Toutes sortes de substances peuvent ainsi être entraînées, sous réserve qu'elles mouillent suffisamment bien la surface solide sur laquelle elle sont déposées.

Films libres

À la différence des films supportés, qui épousent la forme de la surface solide sur laquelle ils sont déposés, les films libres adoptent des formes éventuellement complexes, qui résultent de la minimisation de l'aire des interfaces. Ainsi, un anneau plongé dans une solution savonneuse en ressort recouvert d'un film libre plat et circulaire, mais la même manœuvre réalisée avec deux anneaux en vis-à-vis verra la formation d'un film de forme bien plus complexe, dite de caténoïde, reliant les deux anneaux.

L'expérience nous dit que toutes les substances liquides ne forment pas de films libres : il est par exemple très difficile de faire mousser de l'eau pure ou de l'huile, alors qu'un peu de savon dans l'eau du bain permet d'obtenir facilement plusieurs litres de mousse. Les films libres sont par définition auto-supportés : leur formation nécessite donc – au moins pour des liquides de faible viscosité comme l'eau – l'existence aux interfaces liquide/air d'une contrainte se substituant à celle présente à l'interface liquide/solide d'un film supporté. Comme on l'a vu au paragraphe précédent, la présence de tensio-actifs aux interfaces liquide/air est en général à l'origine d'une contrainte tangentielle non-nulle. L'écoulement induit par cette contrainte peut alors s'opposer au drainage et stabiliser le film.

Contrairement à leurs homologues supportés, les films libres sont des objets fragiles : une fois devenus trop minces, ils rompent. La prédiction de cette rupture reste cependant une question largement ouverte, comme on le verra dans la section 2.3.

Dans la suite de ce chapitre, nous nous focaliserons sur une géométrie plane, ce qui permettra de décrire dans un même formalisme les films libres formés sur un cadre rectangulaire vertical et les films supportés déposés sur une plaque.

2.1.2 Équations de l'hydrodynamique pour un film plan vertical

Nous présentons ici les équations régissant la dynamique d'un film mince vertical – libre ou supporté – et constitué d'un liquide incompressible et newtonien de viscosité η , de masse volumique ρ et de tension de surface γ . Le film, représenté sur la figure 2.1 en coupe dans le plan vertical (x, y) , est supposé invariant selon la direction z . Il est connecté par un ménisque à un bain liquide en $x = 0$ et l'axe vertical $y = 0$ représente

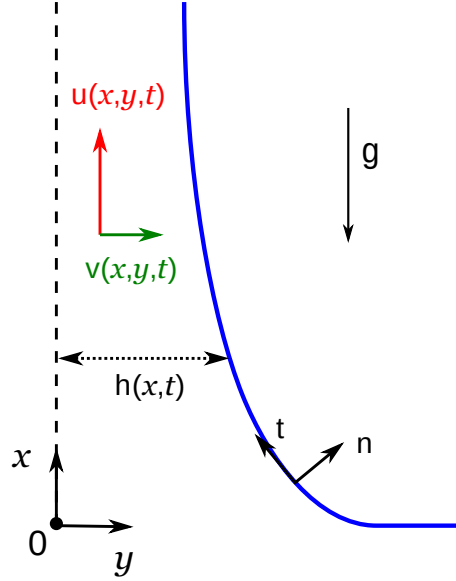


Figure 2.1 – Schéma présentant nos notations pour la description de l'écoulement dans un film liquide mince. L'axe $y = 0$ en pointillés symbolise soit l'axe de symétrie du film dans le cas d'un film libre, soit la plaque solide sur laquelle le film supporté s'appuie.

soit la plaque entraînant le film (cas d'un film supporté), soit l'axe de symétrie du film (cas d'un film libre).

Équations dans le volume du film

Les champs de vitesse horizontale et verticale, notés respectivement $u(x, y, t)$ et $v(x, y, t)$, sont reliés au champ de pression $P(x, y, t)$ dans le film par les équations de Navier-Stokes

$$\rho (\partial_t u + u \partial_x u + v \partial_y u) = -\partial_x P + \eta (\partial_{xx} u + \partial_{yy} u) - \rho g, \quad (2.1a)$$

$$\rho (\partial_t v + u \partial_x v + v \partial_y v) = -\partial_y P + \eta (\partial_{xx} v + \partial_{yy} v). \quad (2.1b)$$

Du fait de l'incompressibilité du liquide, la vitesse verticale u est liée à la vitesse horizontale v par l'équation de continuité

$$\partial_x u + \partial_y v = 0, \quad (2.2)$$

et au champ d'épaisseur du film $h(x, t)$ par la conservation de la masse

$$\partial_t h + \partial_x (\bar{u} h) = 0, \quad (2.3)$$

où

$$\bar{u}(x, t) = \frac{1}{h} \int_0^h u(x, y, t) dy, \quad (2.4)$$

est la vitesse moyenne verticale dans le film.

Équilibre des contraintes à l'interface

Reste alors à écrire les conditions aux limites en $y = 0$ et en $y = h(x, t)$. La condition au niveau de l'axe vertical $y = 0$ dépend de la géométrie considérée : pour un film libre,

il s'agit simplement une condition de symétrie, tandis que pour un film supporté on écrit le non-glissement à l'interface solide/liquide.

Plus complexe est la condition à l'interface liquide/air, où il faut considérer l'équilibre des contraintes interfaciales (1.23). En l'absence de forces exercées à distance sur les interfaces, cet équilibre s'écrit

$$P_{\text{atm}} - P + \mathbf{n} \cdot \bar{\bar{\sigma}}_\ell \cdot \mathbf{n} = 2\gamma K + \mathbf{n} \cdot \nabla_s \cdot \bar{\bar{\sigma}}_s, \quad (2.5a)$$

$$\mathbf{t} \cdot \bar{\bar{\sigma}}_\ell \cdot \mathbf{n} = \mathbf{t} \cdot \nabla_s \gamma + \mathbf{t} \cdot \nabla_s \cdot \bar{\bar{\sigma}}_s. \quad (2.5b)$$

Dans la géométrie considérée ici (figure 2.1), la courbure moyenne K de l'interface est donnée par l'équation (1.7), où les dérivées spatiales sont à présent des dérivées partielles, soit

$$K = \frac{1}{2} \frac{\partial_{xx} h}{(1 + (\partial_x h)^2)^{3/2}}. \quad (2.6)$$

Les vecteurs normal et tangent à l'interface s'écrivent

$$\mathbf{n} = \frac{1}{n} (-\partial_x h; 1), \quad (2.7a)$$

$$\mathbf{t} = \frac{1}{n} (1; \partial_x h), \quad (2.7b)$$

avec $n \equiv \sqrt{1 + (\partial_x h)^2}$. Le gradient de surface a pour expression

$$\nabla_s = \frac{1}{n^2} (\partial_x + \partial_x h \partial_y; \partial_x h [\partial_x + \partial_x h \partial_y]). \quad (2.8)$$

Enfin, les contraintes visqueuses normale et tangentielle s'expriment en fonction des champs de vitesse et d'épaisseur comme [94]

$$\mathbf{n} \cdot \bar{\bar{\sigma}}_\ell \cdot \mathbf{n} = \frac{2\eta}{1 + (\partial_x h)^2} [(\partial_x h)^2 \partial_x u - \partial_x h (\partial_y u + \partial_x v) + \partial_y v], \quad (2.9a)$$

$$\mathbf{t} \cdot \bar{\bar{\sigma}}_\ell \cdot \mathbf{n} = \frac{\eta}{1 + (\partial_x h)^2} [(1 - (\partial_x h)^2) (\partial_y u + \partial_x v) + 2\partial_x h (\partial_y v - \partial_x u)], \quad (2.9b)$$

où les différentes quantités dépendant de y sont évaluées à l'interface $y = h(x, t)$.

Équation de transport pour les tensioactifs

La tension de surface γ et les différents modules viscoélastiques intervenant dans le tenseur des contraintes déviatoriques à l'interface $\bar{\bar{\sigma}}_s$ dépendent de la concentration surfacique en tensioactifs Γ . La concentration de la monocouche de tensioactifs est cependant elle-même affectée par l'écoulement au sein du film, ce qui se traduit de manière formelle par l'équation de transport des tensioactifs en surface [37]

$$\partial_t \Gamma + \nabla_s \cdot (\mathbf{u}_s \Gamma) = \nabla_s \cdot (D_s \nabla_s \Gamma) + \mathbf{n} \cdot \mathbf{j}, \quad (2.10)$$

où $\mathbf{u}_s$ est la vitesse interfaciale, D_s le coefficient de diffusion des tensioactifs en surface – qui dépend *a priori* de Γ – et $\mathbf{j}$ un flux éventuel de tensioactifs en provenance de l'intérieur du film. Pour des tensioactifs insolubles, $\mathbf{j} = \mathbf{0}$.

Dans le cas de tensioactifs solubles en revanche, $\mathbf{j}$ est une fonction des concentrations de tensioactifs en surface Γ et en volume c , dont l'expression dépend des mécanismes

d'adsorption/désorption à l'œuvre [21]. En toute généralité, l'équation de transport en surface (2.10) doit donc être complétée par l'équation de transport des tensioactifs en volume

$$\partial_t c + \mathbf{u} \cdot \nabla c = \nabla \cdot (D \nabla c), \quad (2.11)$$

où D est le coefficient de diffusion des tensioactifs en volume, ainsi que par la condition aux limites [23]

$$\mathbf{j} = -D \nabla c. \quad (2.12)$$

Afin de relier explicitement la dynamique des tensioactifs, décrite par les équations (2.10) et (2.11), à l'équilibre mécanique de l'interface (équations (2.5)), il est en particulier nécessaire de spécifier une équation d'état $\gamma(\Gamma)$. Parmi les équations d'état variées proposées dans la littérature [21], un choix populaire est sans doute l'équation d'état linéarisée pour de petites variations autour de l'état d'équilibre (Γ_0, γ_0) :

$$\gamma(\Gamma) = \gamma_0 + \left. \frac{\partial \gamma}{\partial \Gamma} \right|_{\Gamma_0} (\Gamma - \Gamma_0) = \gamma_0 - E_{\text{insol}} \frac{\Gamma - \Gamma_0}{\Gamma_0}, \quad (2.13)$$

où l'on a fait apparaître l'élasticité E_{insol} définie par l'équation (1.39).

En somme, la condition aux limites à une interface liquide/air savonneuse résulte d'un couplage complexe entre la population en tensioactifs de l'interface et l'écoulement au sein du film. La concentration de surface en tensioactifs fixe en tout point de l'interface la valeur des contraintes interfaciales $\bar{P}_s = \gamma \bar{I}_s + \bar{\sigma}_s$. Ces contraintes déterminent alors l'écoulement au sein du film *via* les relations d'équilibre mécanique de l'interface (2.5). En retour, cet écoulement modifie la population en tensioactifs de l'interface par l'intermédiaire des équations de transport en surface (2.10) et éventuellement en volume (2.11).

Dans une perspective de comparaison avec des systèmes réels, une difficulté supplémentaire réside dans le choix d'une équation d'état $\Gamma(\gamma)$ pour l'interface (l'équation (2.13) en est un exemple simple) et d'une description des mécanismes de transport des tensioactifs entre surface et volume, souvent sous la forme d'une isotherme $\Gamma(c)$. Un choix simple et largement utilisé est l'isotherme de Langmuir [21]

$$\Gamma = \Gamma_{\text{max}} \frac{K_L c}{1 + K_L c}, \quad (2.14)$$

où Γ_{max} est la concentration de saturation de l'interface et K_L dépend des constantes d'adsorption et de désorption. Soulignons enfin que les isothermes sont valables à l'équilibre, et sont donc soumis à caution dans les situations expérimentales où le temps caractéristique est petit devant le temps d'échange des tensioactifs.

2.1.3 Écoulements cisailés ou extensionnels

Approximation de lubrification

En notant respectivement L et H les échelles de longueurs selon les directions x et y , l'adimensionnement des équations régissant l'écoulement dans le film mince fait naturellement apparaître le paramètre ε , appelé rapport d'aspect, et défini par

$$\varepsilon = \frac{H}{L} \ll 1. \quad (2.15)$$

L'épaisseur h du film est adimensionnée par H , si bien que la condition $\varepsilon \ll 1$ correspond à l'approximation des faibles pentes $\partial_x h \ll 1$, aussi appelée approximation de lubrification.

En raison de l'incompressibilité du liquide, l'échelle de vitesse V selon y est reliée à l'échelle de vitesse U selon x par $V = \varepsilon U$. En choisissant la quantité P_0 – à ce stade inconnue – comme échelle de pression et L/U comme échelle de temps, les équations de Navier-Stokes adimensionnées s'écrivent

$$\varepsilon^2 \text{Re} (\partial_t u + u \partial_x u + v \partial_y u) = -\frac{P_0 H^2}{\eta U L} \partial_x P + \varepsilon^2 \partial_{xx} u + \partial_{yy} u - \varepsilon^2 \mathcal{G}, \quad (2.16a)$$

$$\varepsilon^2 \text{Re} (\partial_t v + u \partial_x v + v \partial_y v) = -\frac{P_0 L}{\eta U} \partial_y P + \varepsilon^2 \partial_{xx} v + \partial_{yy} v. \quad (2.16b)$$

Ces équations font apparaître deux nombres adimensionnés : le nombre de Reynolds $\text{Re} \equiv \rho L U / \eta$, qui compare les forces visqueuse et inertielle et le nombre de gravité $\mathcal{G} \equiv \rho g L^2 / \eta U$, qui compare les forces visqueuse et gravitationnelle.

Fait remarquable, deux choix sont *a priori* possibles pour l'échelle de pression

$$P_0 = \frac{\eta U}{L}, \quad (2.17a)$$

$$\text{ou bien } P_0 = \frac{\eta U L}{H^2} = \frac{\eta U}{L} \varepsilon^{-2}, \quad (2.17b)$$

qui correspondent à deux types d'écoulements bien distincts [14, 96], développés dans les paragraphes qui suivent. Ce sont principalement les conditions aux limites aux interfaces qui déterminent le cas de figure pertinent.

Écoulements cisailés

Sous réserve que le nombre de Reynolds soit au maximum de l'ordre de l'unité, le choix de l'échelle de pression (2.17b) conduit, à l'ordre le plus bas en ε , aux équations dimensionnées suivantes

$$0 = -\partial_x P + \eta \partial_{yy} u, \quad (2.18a)$$

$$0 = -\partial_y P. \quad (2.18b)$$

La pression étant uniforme dans l'épaisseur du film, l'équation (2.18a) s'intègre directement – moyennant la spécification de conditions aux limites pour u – pour donner un profil de vitesse parabolique, connu sous le nom de profil de Poiseuille. Toujours à l'ordre le plus bas en ε , la contrainte visqueuse tangentielle à l'interface (2.9b) devient

$$\mathbf{t} \cdot \bar{\bar{\sigma}}_\ell \cdot \mathbf{n} = \partial_y u, \quad (2.19)$$

tandis que la contrainte visqueuse normale (2.9a) est négligeable devant la pression dans l'équilibre des contraintes normales (2.5a).

Ce type d'écoulement, appelé *écoulement cisailé*, est par exemple attendu pour les films comportant au moins une interface à laquelle s'applique une condition de non-glissement. C'est notamment le cas pour les films entraînés sur une plaque, comme on le verra plus en détails au paragraphe 2.2.2. La plupart des modèles décrivant des films minces stabilisés par des tensioactifs se place dans le cadre d'une description cisailée, ce qui est cohérent avec la présence de contraintes tangentielles à l'interface, dues à des gradients de tension de surface ou à une viscosité interfaciale suffisamment importantes.

Écoulements extensionnels

Toujours sous réserve que le nombre de Reynolds soit au maximum de l'ordre de l'unité, le choix de l'échelle de pression (2.17a) conduit, à l'ordre le plus bas en ε , à un autre système d'équations dimensionnées :

$$0 = \partial_{yy}u, \quad (2.20a)$$

$$0 = -\partial_y P + \partial_{yy}v. \quad (2.20b)$$

La condition de symétrie du film libre – on a vu que les films supportés seront nécessairement le siège d'un écoulement cisailé – $\partial_y u = 0$ en $y = 0$ implique alors que la composante verticale u de la vitesse ne dépend pas de y (à l'ordre le plus bas en ε). Le profil de vitesse est dit “bouchon” et on parle d'*écoulement extensionnel*. La composante horizontale v s'obtient alors en intégrant l'équation de continuité (2.2) avec la condition de symétrie $v(y = 0) = 0$:

$$v(x, y, t) = -y \partial_x u(x, t), \quad (2.21)$$

et l'on déduit de l'équation (2.20b) que la pression est elle aussi uniforme dans l'épaisseur du film.

Puisque la vitesse verticale est indépendante de y , la contrainte visqueuse tangentielle à l'interface $\mathbf{t} \cdot \bar{\boldsymbol{\sigma}}_\ell \cdot \mathbf{n}$ est nulle à l'ordre 0 (d'après l'équation (2.19)). Pour écrire rigoureusement l'équilibre des contraintes tangentielles, il est alors nécessaire de développer les champs de vitesse et de pression en puissances de ε jusqu'à l'ordre 2 [107, 108, 96].

Ce type d'écoulement est par exemple attendu dans les films libres de liquide pur, pour lesquels la contrainte tangentielle aux interfaces est effectivement nulle. Dans le cas de films stabilisés par des tensioactifs, le couplage complexe entre la réponse mécanique de l'interface et l'écoulement, notamment par l'intermédiaire de l'équation de transport des tensioactifs (2.10), ne permet pas d'éliminer *a priori* la possibilité d'un écoulement extensionnel [46, 107, 108, 96].

2.2 Modèles historiques

2.2.1 Interfaces rigides, interfaces avec contrainte nulle

Afin d'éviter la complexité générée par le couplage entre la dynamique des tensioactifs et l'écoulement au sein du film, les premiers modèles décrivant les films liquides minces se sont placés dans deux cas limites simples.

Le premier consiste à considérer un liquide pur, et donc une condition de contrainte tangentielle nulle à l'interface liquide/air

$$\partial_y u = 0 \quad \text{en} \quad y = h. \quad (2.22)$$

Dans la littérature, on parle alors de condition aux limites *fluide*, *mobile* ou encore de *contrainte nulle*. Les deux premiers termes étant relativement imprécis, voire sources de confusion, nous adopterons dans le reste de ce manuscrit la terminologie de contrainte nulle.

En présence de tensioactifs, la contrainte tangentielle à une interface liquide/air est en général non nulle. Ceci peut être modélisé simplement en considérant que l'interface se

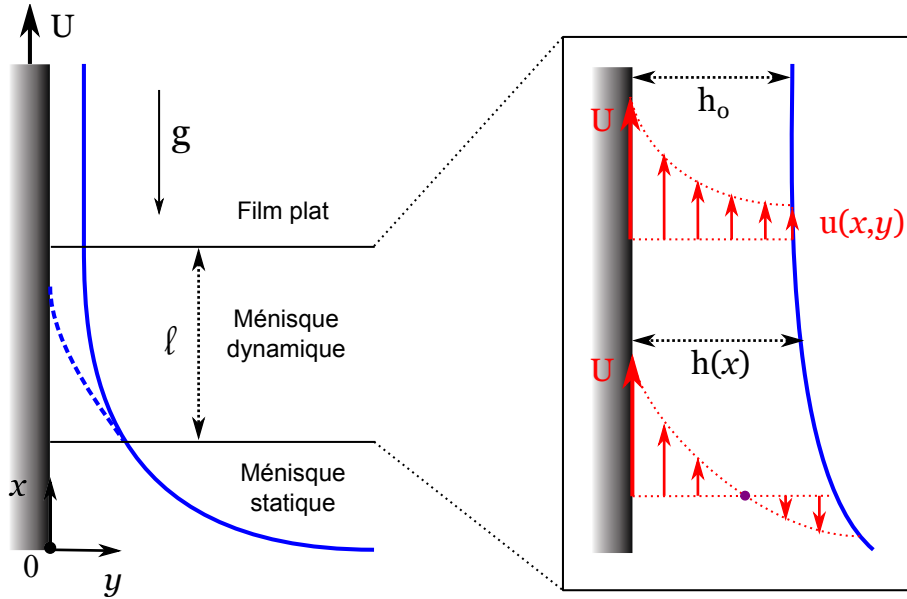


Figure 2.2 – Schéma d'un film enduit sur une plaque verticale tirée à vitesse constante U hors d'un bain de liquide pur. Dans le cadre du modèle stationnaire de Landau, Levich et Derjaguin, le film est découpé en trois zones, représentées sur le schéma de gauche. À droite figure un agrandissement du ménisque dynamique. Le profil de vitesse (en rouge) y est parabolique, avec éventuellement avec un point de stagnation (point violet), et satisfait une condition de non-glissement à la paroi solide, ainsi qu'une condition de contrainte nulle à l'interface liquide/air.

comporte comme une surface solide entraînant sans glissement le liquide avec elle. Cette seconde hypothèse, dite d'interface *rigide*, revient à supposer l'interface incompressible, ce qui peut s'interpréter comme une limite de très grande viscoélasticité interfaciale.

Les paragraphes 2.2.2 et 2.2.3 exposent respectivement les modèles classiques pour l'entraînement de films liquides stationnaires sur une plaque (modèle de Landau-Levich-Derjaguin) ou sur un cadre (modèle de Frankel), tandis que le paragraphe 2.2.4 concerne le drainage de ces films, *i.e.* la variation de leur épaisseur dans le temps. Ces modèles historiques supposent une condition aux limites aux interfaces liquide/air soit rigide, soit de contrainte nulle, et constituent dans une large mesure le paradigme actuel pour l'interprétation des données expérimentales sur les films liquides minces.

2.2.2 Films supportés stationnaires : modèle de Landau-Levich-Derjaguin

Le modèle de Landau, Levich et Derjaguin [54, 34] décrit le film stationnaire déposé sur une plaque verticale infinie tirée à vitesse constante U hors d'un bain de liquide pur (tension de surface γ , viscosité η). L'argumentation repose sur la décomposition du film en trois zones distinctes, représentées sur la figure 2.2 :

- le film plat, dont l'épaisseur h_0 – constante et uniforme – constitue l'inconnue recherchée dans le problème,
- le ménisque statique, correspondant à la portion de ménisque inchangée par rapport à la situation où la plaque est immobile (figure 2.2),
- la région de transition entre les deux zones précédentes, de longueur ℓ *a priori* inconnue, appelée *ménisque dynamique*.

C'est dans cette dernière région que les équations de l'hydrodynamique présentées dans la section précédente vont être résolues, dans le cadre d'une description cisailée.

Équations dans le ménisque dynamique

Dans le ménisque dynamique, les échelles de longueur typiques selon les directions x et y sont respectivement données par ℓ et h_0 . On suppose alors que la condition de l'approximation de lubrification $\varepsilon = h_0/\ell \ll 1$ est satisfaite, ce qui devra être vérifié *a posteriori* puisque ni h_0 , ni ℓ ne sont connus à ce stade.

En considérant des vitesses de tirage suffisamment faibles pour que l'inertie et la gravité soient négligeables, l'écoulement dans le film peut être décrit par les équations de Stokes (2.18), où la pression est simplement pilotée par la capillarité, soit $P = P_{\text{atm}} - \gamma \partial_{xx} h$. Le profil de vitesse $u(x, y)$, parabolique selon y , s'obtient alors par intégration de l'équation (2.18a) en tenant compte du non glissement à la paroi solide, $u(y = 0) = U$, et de la condition de contrainte nulle (2.22) à l'interface liquide/air et s'écrit

$$u(x, y) = -\frac{\gamma}{\eta} \partial_{xxx} h \left(\frac{y^2}{2} - hy \right) + U. \quad (2.23)$$

On peut montrer que ce profil présente un point de stagnation – *i.e.* une position y pour x fixé telle que $u(x, y) = 0$ – dès que le film a une épaisseur $h(x) \geq 3h_0$. Ce point apparaît à la surface pour $h(x) = 3h_0$, avant de se déplacer à l'intérieur du film pour $h(x) > 3h_0$, comme représenté qualitativement sur la figure 2.2 (point violet).

La conservation du débit $h\bar{u} = Uh_0$ dans le film mène à l'équation suivante pour l'épaisseur adimensionnée $Y \equiv h/h_0$:

$$Y''' = 3 \frac{1 - Y}{Y^3}, \quad (2.24)$$

où le prime symbolise la dérivée par rapport à la coordonnée verticale adimensionnée $X \equiv x/\ell$. Pour obtenir l'équation (2.24), le choix naturel qui s'est imposé pour l'échelle de longueur du ménisque dynamique est

$$\ell = h_0 \text{Ca}^{-1/3}, \quad \text{avec} \quad \text{Ca} \equiv \frac{\eta U}{\gamma} \quad (2.25)$$

le *nombre capillaire*. Ce nombre sans dimension compare l'effet de l'entraînement visqueux sur la plaque, qui aide à la formation du film, à la tension de surface, qui s'oppose à la déformation de l'interface.

L'équation différentielle du troisième ordre (2.24), assortie des conditions aux limites $Y \rightarrow 1$, $Y' \rightarrow 0$ et $Y'' \rightarrow 0$ de raccord au film plat lorsque $X \rightarrow +\infty$, est résolue numériquement.

Raccord asymptotique des courbures

Reste à déterminer l'épaisseur h_0 du film plat, qui a été utilisée pour adimensionner les équations. La méthode, désormais classique, proposée par Landau et Levich consiste à raccorder la courbure en bas du ménisque dynamique à celle en haut du ménisque statique (donnée par l'équation (1.9)), ce qui s'écrit

$$\partial_{xx} h = \frac{\sqrt{2}}{\ell_c} \quad \text{lorsque} \quad x \rightarrow -\infty. \quad (2.26)$$

L'adimensionnement de cette condition de raccord permet finalement d'obtenir l'épaisseur h_0 du film plat entraîné, qui varie en fonction du nombre capillaire selon la relation connue sous le nom de *loi de Landau-Levich*

$$h_{\text{LLD}} \equiv \frac{Y''(-\infty)}{\sqrt{2}} \ell_c \text{Ca}^{2/3} \equiv k_{\text{LLD}} \ell_c \text{Ca}^{2/3}, \quad (2.27)$$

où la valeur du préfacteur $k_{\text{LLD}} \approx 0.9458$ est calculée à partir de la courbure asymptotique $Y''(-\infty)$ donnée par la solution numérique de l'équation (2.24) [84].

Notons que si le liquide enduit sur la plaque n'est pas pur mais contient des tensioactifs, il peut être plus approprié de considérer la limite d'une interface liquide/air rigide, auquel cas la condition aux limites à l'interface liquide/air est remplacée par

$$u = U \quad \text{en} \quad y = h. \quad (2.28)$$

On peut alors montrer que le préfacteur de l'équation (2.27) se trouve modifié en $4^{2/3}k_{\text{LLD}} \approx 2.383$ [77].

Domaine de validité des hypothèses

Ce dernier paragraphe discute le domaine d'application – en terme de nombre capillaire – des principales hypothèses faites dans le modèle de Landau et Levich, à savoir l'approximation de lubrification dans le ménisque dynamique, le caractère négligeable de la gravité ainsi que celui de l'inertie.

- *Approximation de lubrification* – Il découle immédiatement de l'équation (2.25) que le rapport d'aspect s'exprime comme $\varepsilon = \text{Ca}^{1/3}$, si bien que l'approximation de lubrification est *a priori* justifiée dans le ménisque dynamique pour des nombres capillaires $\text{Ca} < 10^{-3}$.
- *Rôle de la gravité* – On peut montrer que le gradient de pression dû à la gravité, ρg , demeure petit devant le gradient de pression capillaire $-\gamma \partial_{xxx} h$ tant que $\text{Ca}^{1/3} \ll 1$, soit pour des nombres capillaires tels que $\text{Ca} < 10^{-3}$. Au-delà s'étend un régime, étudié par Derjaguin [34], où les effets de la courbure du ménisque deviennent négligeables devant la gravité, ce qui modifie l'exposant de la loi (2.27) en $1/2$.
- *Rôle de l'inertie* – Lorsque la vitesse de tirage U devient suffisamment grande, l'inertie du liquide rentre elle aussi en jeu, ce qui donne naissance à des régimes complexes [84]. Le nombre de Reynolds, qui compare les effets inertiels aux effets visqueux, peut s'écrire en fonction du nombre capillaire comme $\text{Re} \propto \text{Ca}^{5/3}$, où la constante de proportionnalité n'est fonction que des propriétés du liquide et vaut, par exemple, 2×10^5 pour l'eau. Au vu des équations (2.16), l'inertie reste négligeable devant les forces visqueuses tant que $\varepsilon^2 \text{Re} \ll 1$, ce qui correspond pour l'eau à des nombres capillaires $\text{Ca} < 5 \times 10^{-3}$.

En résumé, on s'attend à ce que la loi (2.27) soit valide pour des nombres capillaires $\text{Ca} < 10^{-3}$, ce qui est bien vérifié pour des liquides purs comme les huiles [69, 99]. Pour des solutions aqueuses de tensioactifs, en revanche, des écarts significatifs à la loi en $\text{Ca}^{2/3}$ ont été observés à nombres capillaires $\text{Ca} < 10^{-3}$, comme nous le verrons plus en détails au chapitre suivant.

2.2.3 Films libres stationnaires : modèle de Frankel

Quelques années après Landau, Levich et Derjaguin, Frankel, Mysels et Shinoda [72] ont décrit par un modèle très semblable la demi-épaisseur h_0 d'un film libre stationnaire

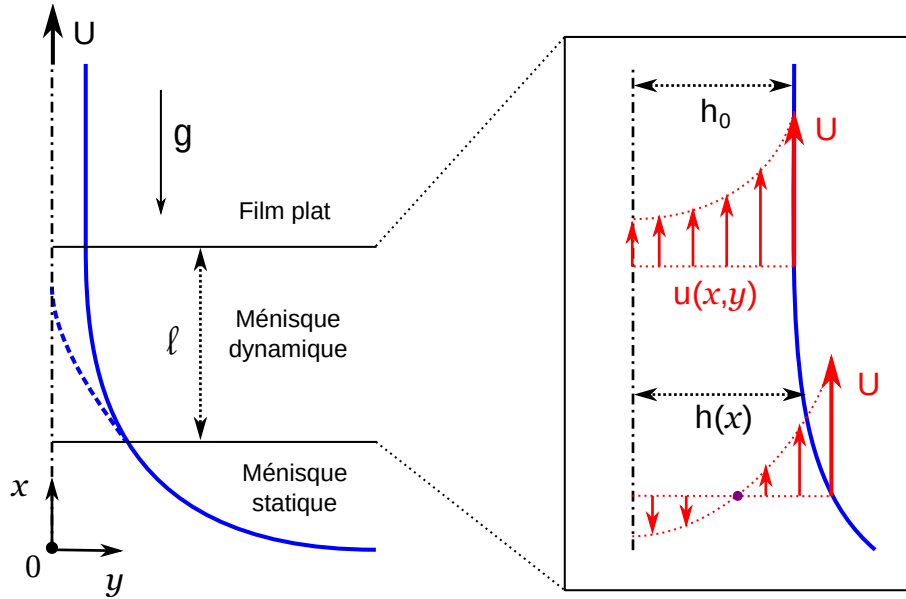


Figure 2.3 – Schéma d'un demi-film libre généré à vitesse constante U par traction d'un cadre vertical hors d'un bain de liquide savonneux. Le découpage du film en trois zones (schéma de gauche) est analogue à celui réalisé dans le cadre du modèle de Landau, Levich et Derjaguin. Le profil de vitesse dans le ménisque dynamique (en rouge sur le schéma de droite) est toujours parabolique, mais satisfait cette fois une condition de symétrie à l'axe $y = 0$ (en trait mixte) et une condition de non-glissement à l'interface liquide/air. Il possède éventuellement un point de stagnation (point violet).

généralisé par traction d'un cadre vertical hors d'un bain liquide (figure 2.3). Un film libre de liquide pur étant intrinsèquement non-stationnaire, le cas considéré ici est celui d'un film stabilisé par des tensioactifs et dont les interfaces liquide/air sont le siège de contraintes tangentielles non-nulles. L'hypothèse est alors faite que ces contraintes sont suffisamment grandes pour que l'on puisse supposer les interfaces liquide/air rigides. Comme pour les films supportés, les équations de Stokes mènent à un profil parabolique pour la vitesse verticale

$$u(x, y) = -\frac{\gamma}{2\eta} \partial_{xxx} h (y^2 - h^2) + U, \quad (2.29)$$

avec cette fois la condition de symétrie $\partial_y u = 0$ en $y = 0$ et la condition d'interfaces liquide/air rigides (2.28). On peut montrer que ce profil possède le même point de stagnation que celui du modèle de Landau, Levich et Derjaguin.

La conservation du débit dans le film conduit alors rigoureusement à la même équation (2.24) que dans le modèle de Landau, Levich et Derjaguin pour l'épaisseur adimensionnée $Y \equiv h/h_0$. C'est tout à fait normal car les conditions aux limites sont les mêmes dans les deux cas ; on les a seulement interverties entre $y = 0$ et $y = h$, comme on peut le voir en comparant les figures 2.2 et 2.3. La seule différence réside dans le fait que seule la moitié du film libre a été considérée ici, si bien que la loi régissant l'épaisseur réelle du film $2h_0$ possède un préfacteur $k_{\text{Fr}} = 2k_{\text{LLD}}$, soit

$$2h_{\text{Fr}} \equiv k_{\text{Fr}} \ell_c \text{Ca}^{2/3} \approx 1.892 \ell_c \text{Ca}^{2/3}. \quad (2.30)$$

On peut remarquer que $k_{\text{Fr}} < 4^{2/3} k_{\text{LLD}}$: l'épaisseur d'un film libre avec deux interfaces liquide/air rigides est plus petite que celle d'un film supporté dont l'interface liquide/air est également rigide. Ceci est dû au fait que la succion capillaire, qui résiste à l'entraînement visqueux du film, est générée par deux ménisques dans un film libre,

contre un seul pour un film s'appuyant sur une plaque.

Le domaine d'application de l'équation (2.30), connue sous le nom de *loi de Frankel*, est le même que celui de la loi de Landau et Levich, à savoir $Ca \lesssim 10^{-3}$. Si cette loi est souvent vérifiée qualitativement dans les expériences, des déviations nombreuses et variées sont observées [107], comme nous le discuterons au chapitre suivant.

2.2.4 Films non-stationnaires : drainage gravitaire

Les modèles de films stationnaires décrits dans les paragraphes 2.2.2 et 2.2.3 sont limités en pratique par l'apparition, juste après la naissance du film, d'une nouvelle longueur caractéristique dans la direction verticale : la longueur L du film, qui devient rapidement grande devant la taille ℓ du ménisque dynamique. En prenant L comme nouvelle longueur caractéristique selon x , la comparaison des pressions capillaire et hydrostatique dans le film montre alors que la gravité devient dominante dès que la longueur du film dépasse quelques ℓ_c , soit quelques millimètres. Le film va alors s'amin-cir sous l'effet de la gravité : on parle de *drainage gravitaire*.

Drainage gravitaire d'un film libre au repos

Un modèle simple pour le drainage gravitaire d'un film libre a été proposé par Mysels, Shinoda et Frankel [72], sous l'hypothèse d'interfaces liquide/air rigides. L'équation de Stokes (2.18a) dans laquelle le gradient de pression capillaire est cette fois négligé devant la gravité,

$$0 = -\rho g + \eta \partial_{yy} u, \quad (2.31)$$

permet de déterminer le profil de l'écoulement dans le film, en prenant en compte la condition de symétrie en $y = 0$ et de la condition d'interface rigide $u = 0$ en $y = h$ (le film déjà formé, le cadre est à présent immobile). Le débit de liquide dans le film s'écrit alors

$$Q(x, t) = -\frac{\rho g}{3\eta} h^3(x, t) \quad (2.32)$$

et la conservation de la matière (2.3) permet d'obtenir l'équation aux dérivées partielles

$$\partial_t h = \frac{\rho g}{\eta} h^2 \partial_x h \quad (2.33)$$

pour la demi-épaisseur du film $h(x, t)$. Notons que cette équation décrit à la fois le drainage gravitaire d'un film libre aux interfaces rigides et celui d'un film de liquide pur le long d'une paroi solide, *i.e.* avec une condition de contrainte nulle à l'interface liquide/air.

L'équation (2.33) peut être intégrée par la méthode de séparation des variables. Pour les conditions initiales et aux limites choisies par Mysels et ses collaborateurs, à savoir un débit nul en haut du film ($x = L$) et une épaisseur tendant initialement vers l'infini (à $t = 0$, il n'y a que le bain de liquide), la demi-épaisseur du film varie en fonction du temps comme

$$h(x, t) = \sqrt{\frac{\eta}{\rho g} \frac{(L - x)}{t}}. \quad (2.34)$$

Une limite importante de ce modèle est qu'il ne prend pas en compte la formation du film, pendant laquelle le drainage a déjà lieu.

Drainage gravitaire d'un film supporté en cours de génération

Une généralisation au cas où le drainage se produit pendant la phase d'entraînement du film a été proposée par Quéré [84] pour les films supportés. L'équation (2.34) reste valable à condition de se placer dans le référentiel en mouvement vertical à la vitesse U . En égalisant l'épaisseur de la zone amincie $h(x, t)$ à l'épaisseur h_0 du film stationnaire (équation (2.27)), il est possible de déduire la longueur de la zone amincie

$$\Delta L(t) = \frac{\rho g h_0^2}{\eta} t \equiv U_{\text{dr}} t, \quad (2.35)$$

où l'on a défini la vitesse de progression U_{dr} de la zone de drainage. Cette vitesse est reliée à la vitesse U de génération du film par $U_{\text{dr}}/U \sim \text{Ca}^{1/3}$. Pour $\text{Ca} < 10^{-3}$, on s'attend ainsi à ce que le film enduit reste plat quasiment partout, avec l'épaisseur h_0 donnée par le modèle de Landau et Levich, tandis que pour des nombres capillaires plus grands que 10^{-3} , la zone amincie parabolique va progressivement envahir le film jusqu'à le remplir tout entier pour $\text{Ca} \sim 1$.

En plus de l'écoulement du liquide par gravité, d'autres mécanismes sont susceptibles d'amincir les films minces verticaux. Mysels et ses collaborateurs [72] évoquent en particulier l'étirement du film dans la direction verticale – qui conduit, en raison de l'incompressibilité du liquide, à un amincissement du film –, l'évaporation du liquide, ainsi que le phénomène de régénération marginale. Ce dernier consiste en la formation de zones minces au voisinage des ménisques bordant le film. Ces zones de faible épaisseur, moins denses que leur environnement au sein du film, remontent alors vers le haut du film et contribuent à son amincissement global.

Un mot sur les films horizontaux

Dans cette section, nous avons jusqu'à présent discuté la génération et le drainage de films verticaux. La gravité étant négligée dans les modèles de Landau-Levich-Derjaguin (paragraphe 2.2.2) et Frankel (paragraphe 2.2.3), ces derniers peuvent tout à fait décrire la génération de films liquides minces *horizontaux*. De tels films s'amincissent avec le temps, non plus sous l'effet de la gravité (paragraphe 2.2.4) mais sous l'effet de la succion capillaire produite par un ou plusieurs ménisques, ce qui a été modélisé dans la limite d'interfaces liquide/air rigides [3] ou avec contrainte nulle [46].

De nombreuses études expérimentales ont été consacrées aux films libres horizontaux [101], en particulier aux films dits ultra-minces, c'est-à-dire dont l'épaisseur est comprise entre quelques nanomètres et une centaine de nanomètres. Ces films sont souvent regardés comme le dernier stade d'évolution d'une lamelle liquide, avant que la rupture ne se produise. La stabilité des films libres ultra-minces, ainsi que les mécanismes pouvant mener à leur disparition, font l'objet de la section qui suit.

2.3 Rupture des films libres

Les modèles hydrodynamiques introduits jusqu'à présent ont montré les fortes similitudes existant entre films libres et supportés. Un point sur lequel des films libres se distinguent est leur fragilité. La section qui suit présente les interactions et mécanismes

mis en jeu dans la rupture des films libres. Précisons également que les notions développées sont, dans une certaine mesure, transposables au démouillage des films enduits sur des surfaces peu mouillantes [29].

2.3.1 Pression de disjonction dans les films ultra-minces

Lorsqu'un film libre devient suffisamment mince – *i.e.* d'épaisseur inférieure à une centaine de nanomètres – ses deux interfaces liquide/air peuvent commencer à interagir. Ces interactions, d'origine microscopique, ont pour conséquence macroscopique l'apparition d'une pression supplémentaire, appelée *pression de disjonction* Π , appliquée sur les interfaces liquide/air. Cette nouvelle contribution dépend de l'écartement h entre les interfaces et intervient dans l'équilibre des contraintes interfaciales (1.21) comme une force (par unité de surface) [37]

$$\mathbf{f}_{\text{dist}} = \Pi(h) \mathbf{n} \quad (2.36)$$

exercée à distance sur les interfaces. La normale $\mathbf{n}$ étant orientée de la phase liquide vers la phase gazeuse, $\Pi(h) > 0$ correspond à une force nette répulsive entre les interfaces – d'où le terme de “disjonction” – tandis que $\Pi(h) < 0$ génère une force nette attractive entre les interfaces.

Films de liquide pur

Dans un film de liquide pur, la pression de disjonction est uniquement due aux interactions de van der Waals. En supposant que les interfaces du film sont planes et parallèles, la contribution correspondante s'écrit ² [16]

$$\Pi_{\text{vdW}}(h) = -\frac{A_H}{6\pi h^3}, \quad (2.37)$$

où la constante de Hamaker A_H est une propriété du couple liquide/gaz, typiquement de l'ordre de 10^{-20} J. Les deux interfaces du film étant de même nature, la constante de Hamaker est ici positive. Les interactions de van der Waals sont donc attractives ($\Pi_{\text{vdW}} < 0$) et ont tendance à déstabiliser un film de liquide pur dès que son épaisseur devient de l'ordre de la portée de ces interactions, soit quelques dizaines de nanomètres.

Films stabilisés par des tensioactifs

Dans les films stabilisés par les tensioactifs, d'autres interactions, de nature répulsive cette fois, contribuent à la pression de disjonction. Ce sont elles qui, s'opposant à l'attraction de van der Waals, vont permettre l'existence de films libres ultra-minces.

- *Répulsion électrostatique* – Si les tensioactifs sont chargés, les monocouches interfaciales exercent une répulsion électrostatique l'une sur l'autre. Cette répulsion – *a priori* à longue portée – est en réalité écrantée par les contre-ions présents dans le film, si bien qu'elle ne rentre en jeu que lorsque l'épaisseur du film est de l'ordre de la longueur de Debye de la solution [18]. En pratique, la portée de cette interaction électrostatique de double couche varie, en fonction de la densité de

2. Notons que cette expression est valable pour des interactions de van der Waals non retardées, c'est-à-dire que nous supposons que l'épaisseur est $h \ll c/\omega$, où c est la vitesse de la lumière et ω la pulsation d'oscillation des dipôles moléculaires.

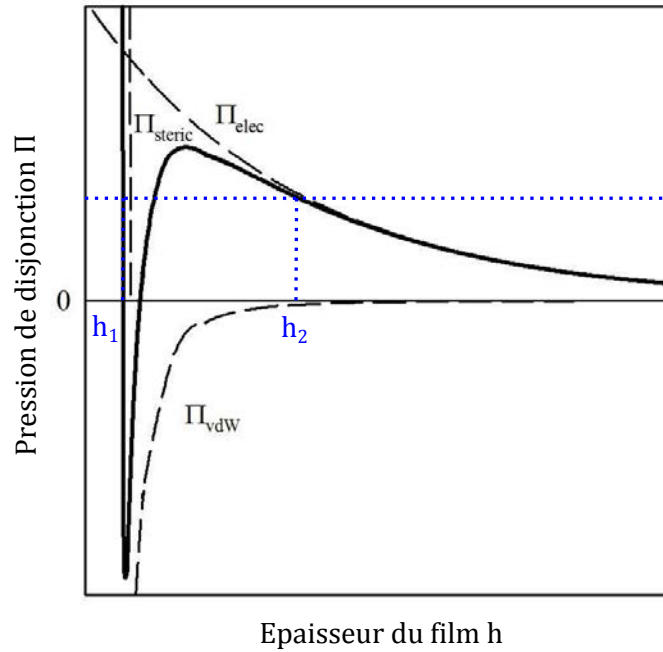


Figure 2.4 – La pression de disjonction Π (trait plein) est représentée en fonction de l'épaisseur h d'un film liquide mince stabilisé par des tensioactifs ioniques. Trois interactions (tirets) contribuent à la pression de disjonction : les interactions attractives de van der Waals (Π_{vdW}), la répulsion de double couche électrostatique (Π_{elec}) et la répulsion stérique (Π_{steric}). La courbe $\Pi(h)$ possède deux branches stables, caractérisées par $d\Pi/dh < 0$: les films correspondants possèdent respectivement les épaisseurs h_1 et h_2 . Figure adaptée de [101].

contre-ions, entre une fraction de nanomètre et quelques dizaines de nanomètres [16].

- *Répulsion stérique* – Pour des films dont l'épaisseur est comparable aux tailles moléculaires, les têtes hydrophiles des tensioactifs aux interfaces entrent en contact : une contribution stérique, de nature répulsive, se rajoute alors à la pression de disjonction, empêchant l'interpénétration des monocouches interfaciales.

La figure 2.4 montre la pression de disjonction (trait plein) résultant de la somme des trois contributions évoquées plus haut (tirets) en fonction de l'épaisseur h du film. Les états d'équilibre stables correspondent aux régions de la courbe où $d\Pi/dh < 0$: si h diminue, Π augmente, ce qui tend à écarter les interfaces l'une de l'autre et inversement si h augmente, Π diminue, ce qui réduit la répulsion entre les interfaces.

Ainsi, pour une valeur donnée de la pression de disjonction Π , il existe au plus deux épaisseurs stables pour le film (en bleu sur la figure 2.4), notées h_1 et h_2 . Les films d'épaisseur h_2 , dits *films noirs ordinaires*, sont dans un état d'équilibre métastable rendu possible par la répulsion électrostatique entre les deux interfaces chargées. Leur épaisseur typique est comprise entre 10 nm et 100 nm. Les films d'épaisseur h_1 , dits *films noirs de Newton*, existent grâce à la répulsion stérique entre les deux monocouches interfaciales et leur épaisseur est généralement inférieure à 5 nm.

2.3.2 Mécanismes de rupture d'un film statique

Dans ce paragraphe sont examinés les mécanismes physiques qui gouvernent localement la rupture des films liquides minces dans le cas simple où ces derniers sont statiques, *i.e.* en l'absence d'écoulement global. La première étape consiste à com-

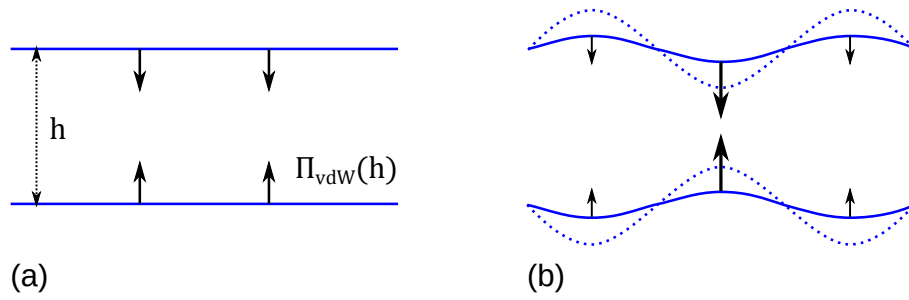


Figure 2.5 – (a) Schéma d'un film plan et statique, d'épaisseur h et dont les interfaces s'attirent *via* les interactions de van der Waals, quantifiées par la pression de disjonction $\Pi_{\text{vdW}}(h)$. – (b) Si une fluctuation d'épaisseur apparaît dans le film, elle aura tendance à s'amplifier car l'attraction entre les interfaces augmente fortement quand h diminue (équation (2.37)).

prendre comment, à partir d'un film d'épaisseur initialement homogène, un trou peut se former dans le film. Dans un second temps, nous nous intéresserons à l'expansion de ce trou, menant finalement à la disparition complète du film.

Nucléation d'un trou

Une première origine simple à la nucléation d'un trou dans un film savonneux est la présence d'une impureté hydrophobe (un grain de poussière ou encore une goutte d'huile). Au voisinage d'une telle impureté, le film est contraint d'adapter sa forme pour tenir compte des conditions de mouillage, ce qui peut mener à l'apparition d'un trou [18]. Cependant, même lorsque le plus grand soin est accordé à la propreté des expériences, les films finissent par rompre, ce qui suggère l'existence d'un mécanisme de rupture intrinsèque.

Il a été montré [109] que des fluctuations d'épaisseur d'origine thermique sont présentes dans les films liquides, et plus généralement les interfaces. Si ces fluctuations ont tendance à être lissées par la tension de surface, elles sont en revanche amplifiées par les interactions de van der Waals au sein du film [111], ce qui donne naissance à une instabilité, schématisée sur la figure 2.5.

Films de liquide pur Dans le cas où la tension de surface est la seule force à s'opposer à la croissance des fluctuations d'épaisseur – ce qui s'applique *a priori* aux films de liquide pur – Vrij et Overbeek ont montré [111] que seules les fluctuations de longueur d'onde supérieure à

$$\Lambda_{\text{crit}} = 2\pi \sqrt{\frac{\pi\gamma h^4}{A_H}} \quad (2.38)$$

sont amplifiées. On constate que Λ_{crit} varie comme l'épaisseur du film au carré : plus le film est mince, plus la plage de longueurs d'onde instables est grande.

Une fois qu'une fluctuation de longueur d'onde instable est apparue dans le film, il faut un certain temps pour que l'instabilité se développe, *i.e.* pour que la zone plus mince se creuse et que la zone plus large s'épaississe. En écrivant l'écoulement au sein du film ondulé, Vrij et Overbeek calculent le temps caractéristique τ_{min} de croissance du mode le plus instable

$$\tau_{\text{min}} = 96\pi^2 \frac{\eta\gamma h^5}{A_H^2}, \quad (2.39)$$

dont on constate qu'il est extrêmement sensible à l'épaisseur h du film. Pour un film d'eau pure ($\eta = 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, $\gamma = 72 \text{ mN/m}$, $A_H = 4 \times 10^{-20} \text{ J}$) d'épaisseur $h = 1 \text{ }\mu\text{m}$, l'équation (2.39) prédit que l'instabilité mettra plus d'un an à se développer tandis que pour un film d'épaisseur $h = 10 \text{ nm}$, $\tau_{\min}$ est de l'ordre de quelques millisecondes.

Films stabilisés par des tensioactifs Les mécanismes menant à la rupture des films savonneux ultra-minces – films noirs communs et de Newton – sont aujourd'hui encore matière à débat [86] et leur description détaillée va au-delà du contexte de ce travail de thèse. Dans ce paragraphe, on se contentera donc de donner des éléments qualitatifs expliquant dans quelle mesure la présence de tensioactifs retarde la déstabilisation des films noirs communs, en particulier *via* les propriétés rhéologiques de surface.

On a vu que l'apparition et la croissance de fluctuations d'épaisseur jouent un rôle essentiel dans la déstabilisation des films de liquide pur. La présence de tensioactifs affecte les fluctuations d'épaisseur dans le film à au moins deux titres.

- *Atténuation des fluctuations* – En plus de la tension de surface, la compressibilité finie de la monocouche de tensioactifs – ou en d'autres termes son élasticité de Gibbs-Marangoni E – résiste également aux changements d'aire de l'interface. Bergeron a ainsi montré [8] que la probabilité d'apparition $\mathcal{P}_h$ d'une fluctuation d'épaisseur d'amplitude B et de longueur d'onde Λ varie comme

$$\mathcal{P}_h \propto \exp \left[-\frac{\Delta G}{k_B T} \right] \quad \text{avec} \quad \Delta G \propto \frac{2B^2\pi^2(E + \gamma)}{\Lambda} \quad (2.40)$$

L'élasticité de surface E atténue donc les fluctuations dans le sens où elle réduit leur probabilité d'apparition.

- *Retard de l'instabilité* – Lorsqu'une fluctuation d'épaisseur (instable) existe, le temps nécessaire au développement de l'instabilité dépend de la capacité à mettre en écoulement le liquide des zones de faible épaisseur vers les zones de forte épaisseur. Comme dans les modèles de la section 2.2, cet écoulement dépend de la condition aux limites aux interfaces liquide/air, donc de la réponse mécanique de l'interface. Dans le cas d'un film enduit sur une plaque horizontale, Jain et Ruckenstein ont montré [47] que la présence de viscoélasticité interfaciale augmente le temps $\tau_{\min}$ de croissance de l'instabilité d'un facteur pouvant aller jusqu'à 4 dans la limite des interfaces rigides.

Enfin, la concentration en tensioactifs de la monocouche est, elle aussi, sujette à des fluctuations. La formation d'une zone nue de taille comparable à l'épaisseur h du film peut alors mener à sa rupture [86] *via* le scénario de déstabilisation exposé au paragraphe précédent pour les liquides purs. Bergeron a calculé [8] que la probabilité $\mathcal{P}_\Gamma$ d'apparition d'une telle zone dépend de l'élasticité de Gibbs-Marangoni comme

$$\mathcal{P}_\Gamma \propto \exp \left[-\frac{Eh^2}{k_B T} \right]. \quad (2.41)$$

Le gradient de tension de surface associé à une inhomogénéité de concentration de surface augmente avec l'élasticité de surface. La cicatrization d'un trou dans la couverture en tensioactifs par effet Marangoni est donc d'autant plus efficace que E est grande, ce qu'exprime bien l'équation (2.41).

Ouverture d'un trou

Une fois qu'un trou a été nucléé dans le film, la tension de surface l'élargit, ce à quoi l'inertie et la viscosité du liquide vont avoir tendance à s'opposer. Taylor [102] et Culick [27] ont proposé un modèle décrivant la rétraction *inertielle* d'un film liquide horizontal d'épaisseur initialement uniforme h . Au cours de l'ouverture, le liquide est supposé s'accumuler dans un bourrelet à la périphérie du trou. L'équilibre entre l'inertie du bourrelet – dont la masse change avec le temps – et la tension de surface autorise l'existence d'une vitesse de rétraction constante, donnée par

$$v_{\text{TC}} = \sqrt{\frac{2\gamma}{\rho h}}. \quad (2.42)$$

Les vitesses d'ouverture de trous prédites par l'équation (2.42) sont de l'ordre de quelques mètres par seconde à plusieurs dizaines de mètres par seconde. La relation (2.42) décrit raisonnablement bien la vitesse de rétraction des films savonneux d'épaisseur comprise entre 100 nm et 10 μm [66]. Des déviations et phénomènes supplémentaires, comme la formation d'une auréole [66] ou de plis [79, 78] autour du trou en expansion, ont toutefois été observés en présence de tensioactifs.

Notons enfin que la dissipation visqueuse, négligée dans le modèle de Taylor et Culick, devient dominante pour des films de liquide très visqueux ou des films aqueux d'épaisseur inférieure à quelques dizaines de nanomètres [29, 86]. La vitesse de rétraction du film n'est alors plus constante mais exponentiellement croissante avec le temps et le liquide déplacé par l'ouverture du trou se répartit uniformément dans le film au lieu de s'accumuler dans un bourrelet [31].

2.3.3 Rupture d'un film sous écoulement

En pratique, les films liquides sont souvent le siège d'écoulements, comme dans les situations décrites dans la section 2.2. Le temps de vie d'un film libre va alors dépendre de manière complexe (i) de l'écoulement au sein de film, qui fixe le temps nécessaire pour que l'épaisseur atteigne une valeur donnée, (ii) des mécanismes de rupture (paragraphe 2.3.2) intervenant lorsque le film est devenu suffisamment fin et (iii) d'un éventuel couplage entre les deux, en particulier en présence de tensioactifs. Deux modèles de rupture de films dynamiques sont présentés dans cette section, le premier dans une situation de drainage libre, le second pendant la génération du film.

Rupture pendant le drainage

Vrij et Overbeek [111] cherchent à estimer le temps de vie d'un petit film horizontal et circulaire, comprimé dans la direction normale par une surpression. Leur approche consiste à utiliser une description simple du drainage dans le film – le modèle de Reynolds [26], supposant des interfaces planes indéformables, – sur laquelle vient se greffer leur modèle de déstabilisation d'un film par les fluctuations d'épaisseur (voir paragraphe 2.3.2) une fois que le film est devenu suffisamment mince.

Lorsque le film est épais, il draine rapidement – le débit est proportionnel à h^3 , comme dans le cas du drainage gravitaire (équation (2.32)) – par rapport au temps caractéristique $\tau_{\text{min}} \propto h^{-5}$ (équation (2.39)) requis pour le développement de l'instabilité

d'épaisseur. Au bout d'un temps t_{drain} , le film a atteint une épaisseur h_0 suffisamment petite pour que drainage soit devenu lent devant $\tau_{\text{min}}(h_0)$. Le film va alors rompre lorsque l'amplitude de la fluctuation d'épaisseur sera de l'ordre de h_0 , ce qui prend un temps $t_{\text{fluct}}(h_0) \sim 6 \tau_{\text{min}}(h_0)$ [110] pour une épaisseur h_0 de quelques dizaines de nanomètres.

Une manière naturelle de définir le temps de vie du film consiste à prendre la somme $t_{\text{drain}}(h_0) + t_{\text{fluct}}(h_0)$. Une question se pose alors : quelle valeur choisir pour h_0 ? Vrij et Overbeek proposent d'utiliser la valeur d'épaisseur, notée h_m , qui minimise la somme $t_{\text{drain}} + t_{\text{fluct}}$, c'est-à-dire

$$\frac{d}{dh_0}(t_{\text{drain}} + t_{\text{fluct}}) = 0 \quad \text{en} \quad h_0 = h_m. \quad (2.43)$$

Un film d'épaisseur $h_0 > h_m$ sera rapidement atteint par drainage mais les instabilités d'épaisseur mettront longtemps à s'y développer, tandis qu'un film d'épaisseur $h_0 < h_m$ sera très instable mais long à obtenir. Le temps de vie du film est alors $t_{\text{vie}} \equiv t_{\text{drain}}(h_m) + t_{\text{fluct}}(h_m)$ et l'épaisseur du film au moment de la rupture, appelée épaisseur critique h_{crit} , est définie par $h_{\text{crit}} \equiv h(t_{\text{vie}})$.

Le modèle de Vrij et Overbeek, qui combine écoulement dans le film et mécanisme de déstabilisation d'une manière simple, s'avère en fait déjà assez complexe. Il reflète la difficulté à faire cohabiter, pour décrire la rupture, différentes descriptions associées à différentes échelles du film, difficulté qui se trouve encore accrue si l'on tient compte de la présence de tensioactifs aux interfaces.

Rupture pendant la génération

Comme on l'a vu au paragraphe 2.3.2, les fluctuations thermiques de concentration de surface en tensioactifs favorisent la rupture du film en créant localement de petites zones nues, plus instables. La génération rapide d'une grande quantité d'interface, par exemple lors de la création d'un film de savon, constitue une autre situation où la couverture en tensioactifs de l'interface – à l'échelle globale cette fois – se trouve affaiblie. Lorsqu'on génère un film liquide en tirant verticalement un cadre hors d'une solution savonneuse, les monocouches de tensioactifs aux interfaces du film fraîchement créé se trouvent diluées par rapport à la solution de départ. Le gradient de tension de surface ainsi produit constitue le moteur de la création du film *via* l'effet Marangoni.

En se plaçant dans la situation hypothétique où le film est généré *instantanément*, de Gennes a proposé [28] une borne supérieure à la hauteur L d'un film vertical. En écrivant que gradient de tension de surface compense le poids du film, la hauteur maximale du film L_{sup} correspond au plus grand gradient de tension de surface possible – *i.e.* tel que la tension de surface au sommet du film soit égale à la tension de surface de l'eau γ_{eau} – et vaut

$$L_{\text{sup}} = \frac{\gamma_{\text{eau}} - \gamma}{\rho g} \frac{c}{\Gamma}, \quad (2.44)$$

où γ , Γ et c sont respectivement la tension de surface, la concentration de surface et la concentration de volume de la solution savonneuse de départ. Pour une solution de C_{12}E_6 à une concentration de dix fois la cmc ($\gamma \sim 30$ mN/m, $\Gamma \sim 3 \times 10^{-6}$ mol/m² et $c \sim 0.7$ mol/m³), la hauteur maximale L_{sup} d'un film vertical est de l'ordre du mètre.

Expérimentalement, on constate que cette limite est loin d'être atteinte : les films générés à partir de la solution considérée précédemment rompent à une hauteur qui est au plus de l'ordre de quelques centimètres [88].

Comme noté par l'auteur lui-même, L_{sup} est une limite d'existence du film : rien n'empêche que celui-ci se déstabilise avant de l'atteindre par les mécanismes décrits dans le paragraphe 2.3.2. De plus, le modèle de Frankel (paragraphe 2.2.3), ainsi que les expériences [87] mettent en lumière le rôle déterminant de la vitesse de génération du film, paramètre qui n'est ici pas pris en compte.

Temps de vie d'un film libre : déterministe ou stochastique ?

Finalement, au vu des différents ingrédients impliqués dans la déstabilisation d'un film de savon, une question de fond émerge : est-il *possible* de prédire la rupture d'un tel film ? En effet, le drainage du film est déterministe mais l'apparition de fluctuations d'épaisseur et/ou de concentration à la surface du film, activées par l'agitation thermique, est un processus stochastique. Si le temps requis pour que le film s'amincisse est long devant le temps de déstabilisation par les fluctuations, on peut s'attendre à une rupture déterministe, fixée par l'écoulement dans le film. À l'inverse, si le développement de l'instabilité est plus lent que le processus de drainage, le film va rapidement atteindre une épaisseur mince et se rompre à un instant aléatoire, au gré d'une fluctuation qui aura eu le temps de se développer.

Expérimentalement, les deux types de comportement – éclatement aléatoire ou reproductible – sont observés. Une étude [103] réalisée sur un ensemble d'environ 2500 films de savon horizontaux, enfermés dans des tubes de 16 mm de diamètre, a montré que l'éclatement de ces films suit une distribution statistique, la rupture devenant de plus en plus probable à mesure que le temps passe. À l'inverse, le temps de vie de films de savon verticaux éclatant au cours de leur génération s'est révélé être tout à fait reproductible [88]. Notons que des phénomènes aléatoires liés à l'environnement de l'expérience, comme l'arrivée d'une poussière hydrophobe ou d'une vibration mécanique, peuvent ajouter une composante stochastique.

Finalement, prédire le caractère déterministe ou stochastique de l'éclatement d'un film savonneux requiert la connaissance

- de l'écoulement au sein du film, piloté par la condition aux limites aux interfaces liquide/air, qui dépend elle-même de la physico-chimie du tensioactif utilisé et de l'expérience réalisée,
- des mécanismes de déstabilisation du film, qui dépendent des interactions entre les interfaces, de leur élasticité et également de l'écoulement au sein du film.

Il s'agit donc toujours, à l'heure actuelle, d'une question largement ouverte.

2.3.4 Conclusion

Dans cette première partie, nous avons introduit des éléments de physique et physico-chimie des interfaces liquide/air. En particulier, nous avons montré comment la présence de tensioactifs affecte le comportement mécanique de ces interfaces en leur conférant des propriétés rhéologiques de surface. Nous avons ensuite mis en place le cadre général de l'hydrodynamique dans les films liquides minces, où les tensioactifs influent sur la condition aux limites aux interfaces liquide/air. Enfin, nous avons présenté des modèles tirés de la littérature pour la génération, le drainage et la rupture de films liquides, le

plus souvent avec une condition aux limite simplifiée à aux interfaces (*i.e.* rigide ou de contrainte nulle).

Dans la suite de ce manuscrit, nous présentons nos travaux sur l'influence des propriétés rhéologiques de surface sur la génération, le drainage et la rupture de films liquides minces. Ils sont organisés en deux parties. La première concerne la génération de films liquides savonneux, libres ou supportés par une plaque, examinée à la lumière d'un modèle stationnaire. La seconde traite des aspects non stationnaires dans les films liquides minces – *i.e.* leur drainage et leur rupture – dans deux géométries : les films libres verticaux, avec ou sans tensioactifs, et les bulles posées à la surface d'un bain savonneux.

Deuxième partie

**Films savonneux en régime
stationnaire**

Chapitre 3

Mesures d'épaisseurs sur les films savonneux en génération continue

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'épaisseur de films savonneux verticaux, libres ou supportés par une plaque, observés pendant leur génération. La question générale que l'on se pose est de savoir comment la présence de tensioactifs affecte l'épaisseur du film entraîné et si l'on peut relier cela aux propriétés physico-chimiques de la solution savonneuse employée. Il s'agit d'une thématique abordée dans le groupe depuis plusieurs années déjà et à laquelle j'ai contribué, à la fois sur le plan expérimental et sur le plan théorique.

Le présent chapitre se concentre sur les aspects expérimentaux. Après une brève revue de la littérature (section 3.1), je commence par introduire le dispositif expérimental utilisé dans notre groupe (section 3.2). Dans la section 3.3 sont ensuite présentés certains résultats obtenus avec ce montage par mes soins, ainsi que des données provenant des travaux de thèse de Jérôme Delacotte [32] et Laurie Saulnier [87]. L'interprétation quantitative de ces données à l'aide d'un modèle stationnaire fera l'objet du prochain chapitre. Enfin, le chapitre 5 sera consacré à une étude préliminaire réalisée sur des films libres stabilisés par des tensioactifs insolubles dans l'eau.

3.1 Tour d'horizon de la littérature

Dans cette première section sont récapitulés un certain nombre de données expérimentales tirées de la littérature concernant la dépendance de l'épaisseur de films liquides stabilisés par des tensioactifs en fonction de la vitesse de génération. Ces résultats sont comparés aux prédictions des modèles historiques présentés dans la section 2.2 : loi de Landau et Levich (équation (2.27)) pour les films supportés, loi de Frankel pour les films libres (équation (2.30)).

3.1.1 Films libres

En 2008, van Nierop *et al.* [107] ont réalisé une compilation des données expérimentales de la littérature concernant l'épaisseur de films libres savonneux en fonction de leur vitesse de génération. Ces résultats, regroupés sur la figure 3.1, sont issus des travaux de Mysels & Cox [71] ($\diamond$), Bruinsma *et al.* [15] (+), Lionti-Addad & di Meglio [60] ($\circ$), Cohen-Addad & di Meglio [25] (*), Lal & di Meglio [53] ($\triangle$), Adelizzi & Troian [2] ($\square$) et Berg *et al.* [7] ($\times$). Les données correspondent à des systèmes physico-chimiques

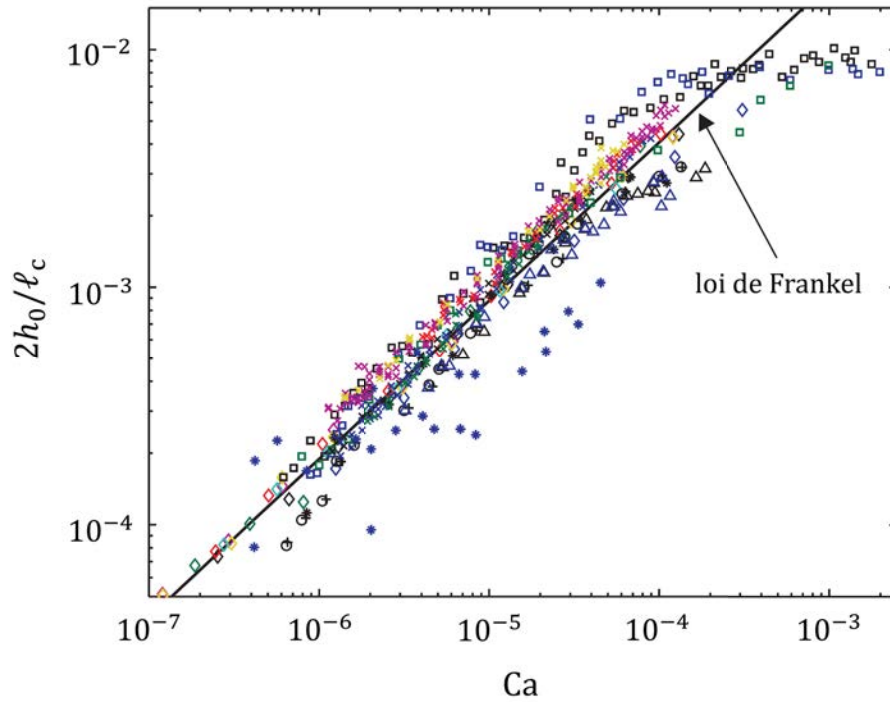


Figure 3.1 – Compilation réalisée par van Nierop *et al.* [107] des données de la littérature (références [71, 15, 60, 25, 53, 2, 7]) concernant l'épaisseur de films savonneux libres en fonction de leur vitesse de génération. Les épaisseurs $2h_0$ sont normalisées par la longueur capillaire ℓ_c , tandis que la vitesse de tirage est tracée sous la forme du nombre capillaire Ca . La ligne en trait plein est la loi de Frankel (équation (2.30)) obtenue pour des interfaces liquide/air supposées rigides. Figure adaptée de [105].

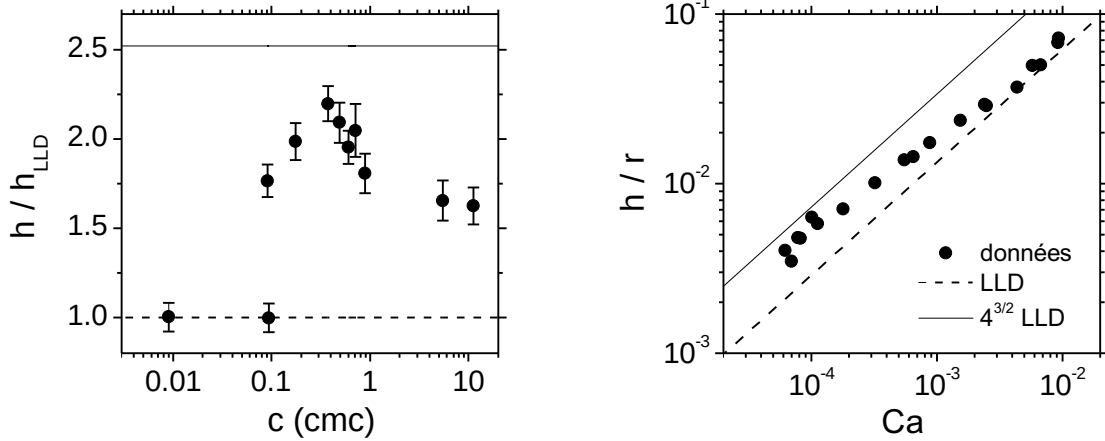
variés (détaillés dans la référence [107]), parmi lesquels le tensioactif le plus fréquemment étudié est le SDS¹ à différentes concentrations (références [71, 15, 60, 2, 7]), éventuellement additionné de glycérol.

La figure 3.1 montre que la loi de Frankel en $Ca^{2/3}$ (ligne en trait plein) se superpose raisonnablement bien aux données expérimentales sur plus de trois décades en nombre capillaire Ca . Les données présentent cependant une dispersion importante autour de la prédiction de Frankel : en particulier, si l'exposant $2/3$ est souvent retrouvé, le préfacteur varie d'un jeu de données à l'autre. Une observation surprenante – et à ce jour toujours inexpliquée – est la mesure d'épaisseurs *supérieures* à la prédiction du modèle de Frankel, qui suppose des interfaces liquide/air rigides et constitue donc *a priori* une borne supérieure à l'épaisseur de liquide entraînée.

Certains jeux de données présentés sur la figure 3.1 (notamment *, $\triangle$ et $\square$) s'écartent systématiquement de la loi en $Ca^{2/3}$ à « grands » nombres capillaires. La notion de « grands » Ca dépend du jeu de données considéré : les données * dévient de la prédiction de Frankel à l'approche de $Ca \sim 10^{-5}$, les données $\triangle$ à l'approche de $Ca \sim 10^{-4}$ et les données $\square$ à l'approche de $Ca \sim 10^{-3}$. Adelizzi & Troian [2] ont attribué la déviation de leurs données ($\square$) à grands nombres capillaires à une saturation de l'épaisseur lorsque celle-ci devient de l'ordre du diamètre du fil horizontal auquel le film est accroché (voir figure 3.3).

Les données *, $\triangle$ et $\square$ de la figure 3.1 ont été obtenues avec des fils de diamètres semblables (de l'ordre de $20\ \mu\text{m}$) mais les déviations de la loi de Frankel se produisent à des

1. Sodium dodécyle sulfate, tensioactif anionique.



(a) Déviation préservant la loi en $Ca^{2/3}$: l'épaississement, c'est-à-dire l'épaisseur h du film normalisée par la valeur h_{LLD} prédite par la loi de Landau et Levich, est reporté en fonction de la concentration en SDS.

(b) Déviation ne préservant pas la loi en $Ca^{2/3}$: l'épaisseur h du film, normalisée par le rayon r de la fibre, est tracée en fonction du nombre capillaire Ca pour une solution de $C_{12}\text{TAB}$ de concentration égale à 5 cmc (cmc = 15 mmol/L).

Figure 3.2 – Exemples d'écarts à la loi de Landau et Levich (équation (3.1), ligne en tirets) observés en présence de tensioactifs pour des films liquides supportés par des fibres. La ligne en trait plein matérialise la limite d'une interface liquide/air rigide, soit l'équation (3.1) multipliée par $4^{3/2}$. Figures adaptées de [84].

épaisseurs différentes, ce qui ne permet pas d'invoquer l'argument d'Adelizzi & Troian pour les expliquer toutes. Leur hypothèse a également été remise en question par les mesures de van Nierop *et al.* [106], qui n'ont observé aucune influence du diamètre du fil (varié entre 25 μm et 200 μm) sur l'épaisseur de films stabilisés par du PEO². De plus, van Nierop *et al.* constatent aussi une saturation de l'épaisseur des films de PEO à grand Ca , mais à des épaisseurs supérieures au diamètre de leur fil horizontal.

L'origine des déviations à la loi de Frankel visibles sur la figure 3.1 reste donc toujours une question ouverte. C'est ce qui a motivé l'étude expérimentale systématique de l'épaisseur de films libres – principalement en fonction de la vitesse de génération et de la physico-chimie – réalisée dans la thèse de Laurie Saulnier [87], et dont certains résultats seront introduits dans la section 3.3.

3.1.2 Films supportés

Si la loi de Landau et Levich (équation (2.27)) est bien vérifiée expérimentalement pour les liquides purs [69, 99], il a été montré expérimentalement [42, 52] que la présence de tensioactifs a tendance à épaissir le film déposé sur un plaque tirée hors d'un bain liquide. Cet effet d'épaississement, associé à une rigidification de l'interface liquide/air par les tensioactifs, a fait l'objet de plusieurs études [76, 97] dans une géométrie voisine – celle d'une fibre tirée continûment hors d'un bain savonneux –, dont la revue de Quéré [84] propose une synthèse.

La loi de Landau et Levich, écrite au paragraphe 2.2.2 pour une géométrie plane (équation (2.27)), devient dans le cas d'un fibre de rayon $r \ll \ell_c$

$$h_{\text{LLD}} = 1.34 r Ca^{2/3}, \quad (3.1)$$

2. Poly (ethylene oxide), polymère linéaire soluble dans l'eau.

toujours sous l'hypothèse d'une contrainte nulle à l'interface liquide/air. Il a été souvent constaté dans la littérature que la dépendance $h \sim rCa^{2/3}$ reste valable en présence de tensioactifs mais que son préfacteur est modifié, ce qui conduit à la définition de l'épaississement h/h_{LLD} indépendant du nombre capillaire. Cet épaississement varie entre 1 (pour une contrainte nulle à l'interface liquide/air, équation (3.1)) à $4^{2/3} \approx 2.52$, valeur maximale obtenue pour une interface liquide/air rigide. La figure 3.2a présente les coefficients d'épaississement h/h_{LLD} obtenus par de Ryck & Quéré [84] pour des films supportés par une fibre de diamètre $r = 88.5 \mu\text{m}$ en fonction de la concentration en SDS. La limite de contrainte nulle (ligne en tirets) est bien retrouvée à faible concentration en tensioactifs et l'épaississement augmente avec la concentration jusqu'à atteindre un maximum un peu avant la cmc, puis diminue doucement au-delà de la cmc.

Pour des tensioactifs très solubles dans l'eau, comme le $C_{12}TAB^3$, des écarts à la dépendance de l'épaisseur en $Ca^{2/3}$ ont été observés, comme de montre la figure 3.2b. Les données, proches de la limite rigide (trait plein) à faibles nombres capillaires, rejoignent la limite de contrainte nulle correspondant à la loi de Landau et Levich (ligne en tirets) à grands nombres capillaires.

Tous ces résultats laissent entrevoir la dépendance complexe de la condition aux limites à l'interface liquide/air avec la physico-chimie de la solution de tensioactifs (figure 3.2a) mais aussi avec la vitesse de génération du film (figure 3.2b) dans le cadre d'expériences d'enduction de fibres. C'est ce qui a motivé l'étude systématique, réalisée par Jérôme Delacotte durant sa thèse [32], de l'épaisseur de films liquides déposés sur des plaques, en fonction de la vitesse de tirage et pour différents tensioactifs à des concentrations variées. Certaines de ses données seront présentées dans la section 3.3.

3.2 Matériaux et méthodes expérimentales

Nous abordons à présent le montage expérimental que nous avons utilisé, comme J. Delacotte et L. Saulnier auparavant, pour l'étude des films savonneux supportés ou libres. En particulier, la technique de mesure par interférométrie de l'épaisseur des films, que nous reverrons ultérieurement dans d'autres dispositifs, est décrite ici en détails. Les tensioactifs d'intérêt – que l'on retrouvera également à plusieurs reprises au cours de ce manuscrit – font l'objet d'une brève présentation.

3.2.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour l'étude de films savonneux pendant leur génération, construit pendant la thèse de Laurie Saulnier [87], est schématisé sur la figure 3.3. Les films libres sont formés sur un cadre vertical en ABS⁴ de 20 mm de large par 90 mm de haut environ. Trois fils de pêche en nylon de diamètre $140 \mu\text{m}$ (en rouge sur la figure 3.3) sont tendus sur le cadre et délimitent un espace rectangulaire dans lequel se trouve le film d'intérêt. Les films supportés sont obtenus en remplaçant le cadre par un *wafers* de silicium (Siltronix) découpé aux dimensions $15 \times 45 \text{ mm}$ environ et nettoyé suivant le protocole décrit au paragraphe 3.2.2.

3. Dodecyl trimethyl ammonium bromide, tensioactif cationique de la même famille que le $C_{10}TAB$ présenté au paragraphe 3.2.2, mais possédant deux atomes de carbone supplémentaires dans sa chaîne hydrophobe.

4. Acrylonitrile butadiène styrène, polymère thermoplastique utilisé dans notre imprimante 3D.

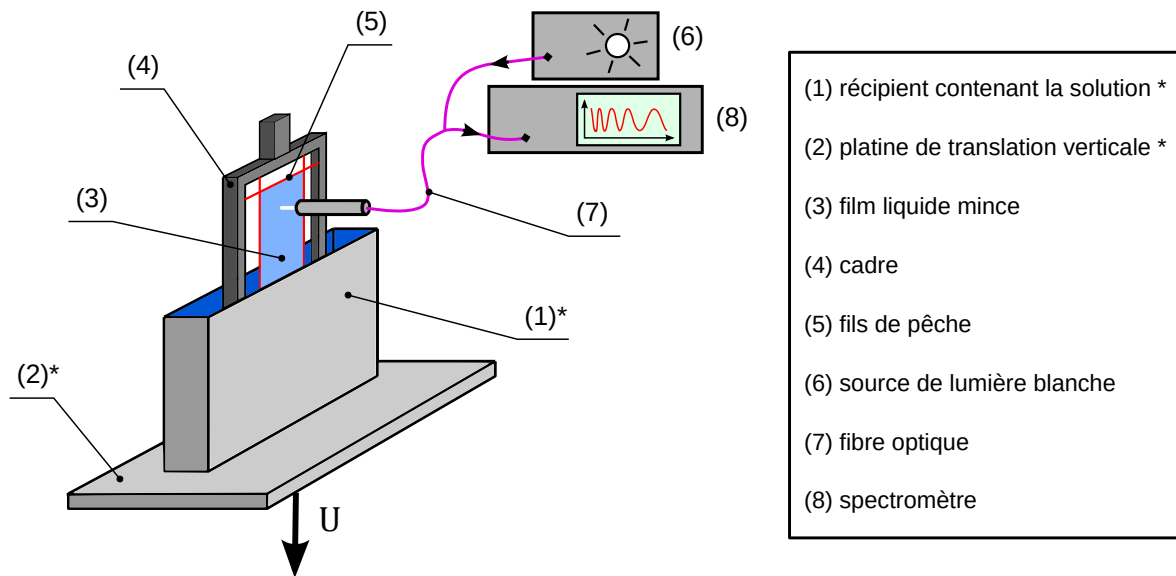


Figure 3.3 – Schéma du montage expérimental permettant de mesurer l'épaisseur d'un film liquide libre (ou supporté, en remplaçant le cadre par une plaque) pendant sa génération. Une cuve (1) remplie de solution savonneuse est posée sur une platine de translation verticale (2). Lorsque celle-ci est translatée vers le bas à une vitesse donnée U , un film est déposé sur les fils de pêche (5) tendus sur un cadre fixe (4). Pendant toute la durée de l'expérience, une fibre optique (7) convoie la lumière provenant d'une source polychromatique (6) jusqu'au film et récupère la lumière réfléchie, qui est analysée dans un spectromètre (8) afin d'obtenir l'épaisseur du film. Les étoiles indiquent les éléments du dispositif qui sont mobiles dans le référentiel du laboratoire.

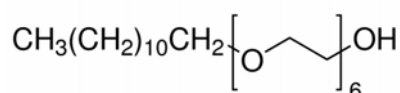
Le cadre est initialement immergé dans la solution de manière à ce que le fil de pêche horizontal soit situé à environ 1 mm sous la surface du liquide. Le *wafer* de silicium est, lui, plongé dans la solution sur une longueur de l'ordre de 2 cm. L'un et l'autre restent fixes durant toute la durée de l'expérience. La cuve en verre contenant la solution peut être translatée vers le bas à vitesse constante U au moyen d'une platine de translation linéaire (Newport UTS 150 CC) couplée à un contrôleur (Newport SMC 100 CC), créant ainsi un film liquide mince accroché aux fils de pêche ou enduit sur la plaque. La vitesse de génération du film peut être variée entre 0.01 mm/s et 20 mm/s, avec une précision de 0.1 $\mu\text{m/s}$.

La mesure d'épaisseur du film est réalisée par une méthode interférométrique en lumière blanche. La lumière d'une source polychromatique (lampe halogène) est transportée à l'aide d'une fibre optique et focalisée sur le film liquide, en incidence normale, à l'aide d'une lentille. La lumière réfléchie par le film est collectée par cette même fibre optique et envoyée à un spectromètre (USB 400 Ocean Optics) de bande passante 350–1000 nm. L'analyse permettant d'extraire l'information d'épaisseur à partir du spectre lumineux réfléchi est décrite en détails dans le paragraphe 3.2.3.

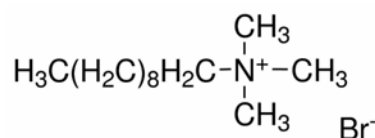
Tout comme le cadre, la fibre optique reste immobile dans le référentiel du laboratoire pendant l'acquisition, si bien que l'épaisseur est mesurée en fonction du temps à une position fixe par rapport au cadre. Cette position peut être choisie grâce à une platine micrométrique verticale permettant de translater manuellement la fibre optique sur une course de 25 mm. Dans la direction horizontale, la position de la fibre est fixe et choisie de sorte que le faisceau lumineux soit focalisé au centre du film.

	cmc (10^{-3} mol/L)	M (g/L)	γ_{cmc} (mN/m)	Γ_{max} (10^{-6} mol/m ²)
C ₁₂ E ₆	0.072 [22]	450.65	31.4 [22]	3.0 [21]
C ₁₀ TAB	66 [8]	280.29	39.7 [33]	2.8 [56]

Table 3.1 – Principales propriétés physico-chimiques du C₁₂E₆ et du C₁₀TAB (à 25 °C) : concentration micellaire critique (cmc), masse molaire moléculaire M , tension de surface à la cmc γ_{cmc} et concentration de surface de saturation Γ_{max} (i.e. au-delà de la cmc).



(a) C₁₂E₆



(b) C₁₀TAB

Figure 3.4 – Structures moléculaires des tensioactifs d'intérêt dans cette étude : le tensioactif non-ionique C₁₂E₆ et le tensioactif cationique C₁₀TAB.

3.2.2 Tensioactifs d'intérêt et protocole pré-expérimental

Systèmes d'étude

Le principal tensioactif utilisé dans cette étude est le C₁₂E₆ (hexaethyleneglycol-monododecylether), molécule amphiphile non-ionique possédant une queue hydrophobe de douze carbones de long et un tête hydrophile composée de six unités d'oxyde d'éthylène (figure 3.4a). Un autre tensioactif, cationique cette fois, sera rencontré à la fin de ce chapitre : il s'agit du C₁₀TAB (decyl trimethyl ammonium bromide), constitué d'une queue hydrophobe de dix carbones de long et d'une tête hydrophile ammonium, chargée positivement (figure 3.4b).

Dans la table 3.1 sont regroupées quelques propriétés importantes du C₁₂E₆ et du C₁₀TAB aux interfaces liquide/air. On constate en particulier que le C₁₂E₆ est une espèce relativement peu soluble dans l'eau, comme l'indique la faible valeur de sa concentration micellaire critique, à la différence du C₁₀TAB, qui est très soluble dans l'eau.

Préparation des solutions

La verrerie utilisée pour la préparation des solutions de tensioactifs, ainsi que la cuve destinée à contenir la solution lors de l'expérience, sont nettoyées par immersion pendant au moins 12 heures dans une solution alcaline (Deconex 22 LIQ-x, Borer Chemie AG) diluée à quelques pourcents dans de l'eau du robinet. L'ensemble des ustensiles est alors rincé consécutivement à l'eau du robinet, à l'eau distillée puis à l'eau ultra-pure, et enfin mis à sécher dans une étuve.

Les tensioactifs d'intérêt présentés au paragraphe précédent ont été achetés chez Sigma Aldrich et utilisés sans purification supplémentaire. Les solutions sont préparées par dissolution de la quantité souhaitée de tensioactif dans de l'eau ultra-pure de résistivité supérieure à 18.2 M Ω ·cm obtenue avec un système Millipore Simplicity 185. Elles sont conservées au maximum une semaine dans des fioles scellées et à l'abri de la lumière.

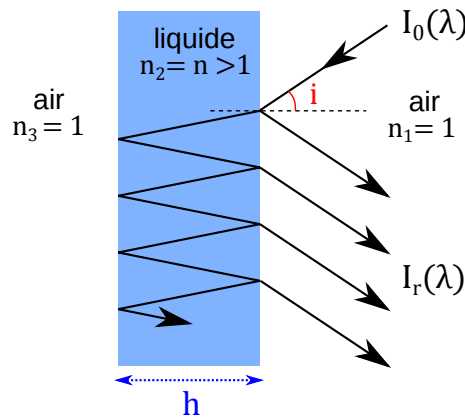


Figure 3.5 – Représentation schématique d'un film liquide mince d'épaisseur h , éclairé avec une incidence i par une source lumineuse d'intensité $I_0(\lambda)$. Ces rayons sont réfléchis soit sur la première interface liquide/air du film, soit sur la deuxième (éventuellement après des réflexions à l'intérieur du film) et interfèrent, à longueur d'onde λ fixée, ce qui donne naissance à une intensité réfléchie $I_r(\lambda)$.

Nettoyage de la plaque de silicium

Un soin particulier est accordé à l'état de surface des wafers de silicium utilisés comme supports pour les films enduits. Leur propreté ainsi que leur bonne mouillabilité sont assurées par le protocole qui suit. Le wafer fraîchement découpé est tout d'abord rincé à l'acétone, puis plongé dans un b cher rempli d'éthanol. L'ensemble est placé dans un bain à ultrasons pendant 2 à 4 minutes. Après un séchage à l'argon, le wafer est laissé pendant environ 20 minutes dans une chambre UV-ozone, de manière à rendre la surface de silicium fortement hydrophile. Le wafer est finalement plongé dans la solution de tensioactifs d'intérêt immédiatement après sa sortie de la chambre afin d'éviter toute contamination par d'autres espèces.

3.2.3 Mesure de l'épaisseur du film

Les méthodes interférométriques – monochromatiques ou polychromatiques – sont très largement utilisées pour la détermination de l'épaisseur des films minces. Toutes ces méthodes reposent sur le fait que la différence de chemin optique entre un rayon lumineux réfléchi sur la première interface et un rayon lumineux réfléchi sur la deuxième interface est proportionnelle à l'épaisseur du film.

Interférences dans un film liquide mince

Le schéma présenté sur la figure 3.5 permet de calculer l'intensité I_r réfléchie, pour une longueur d'onde λ donnée, par un film libre⁵ d'épaisseur h et d'indice optique n en fonction de l'intensité I_0 de la lumière incidente. Notons que, sur la figure 3.5, on se place dans le cas général où les rayons incidents forment un angle i non nul avec la normale au film, ce qui permet de représenter aisément leur trajet (en réalité, $i = 0$ dans notre configuration expérimentale).

L'intensité I_r résultant de l'interférence entre tous les rayons réfléchis (après transmis-

5. L'expression (3.2) de l'intensité réfléchie est légèrement plus complexe dans le cas d'un film supporté, du fait de l'introduction de l'indice optique $n_3 > 1$ de la plaque solide, mais les conclusions demeurent inchangées.

sion puis une ou plusieurs réflexions au sein du film) s'écrit

$$\frac{I_r}{I_0} = \frac{4R \sin^2\left(\frac{\varphi}{2}\right)}{T^2 + 4R \sin^2\left(\frac{\varphi}{2}\right)} \quad (3.2)$$

où R et T sont respectivement les coefficients de réflexion et transmission en intensité, qui s'expriment en fonction de l'indice optique n du film comme

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 \quad \text{et} \quad T = 1 - R. \quad (3.3)$$

Dans l'équation (3.2) apparaît aussi le déphasage φ entre deux réflexions consécutives, relié à la différence de chemin optique correspondante δ par

$$\varphi \equiv \frac{2\pi}{\lambda} \delta = \frac{4\pi h}{\lambda} \sqrt{n^2 - \sin^2 i}. \quad (3.4)$$

Remarquons que φ et $\varphi + 2k\pi$, avec k un nombre entier, donnent la même intensité réfléchie. Si l'on se place en incidence normale ($i = 0$), une valeur de I_r/I_0 correspond donc à plusieurs valeurs d'épaisseur h_k , telles que $h_k = h + k\lambda/2n$. Ainsi, une mesure monochromatique de I_r/I_0 ne permet pas de déterminer la valeur absolue de l'épaisseur h , à moins de connaître l'ordre d'interférence k .

Avec une mesure en lumière polychromatique, l'information d'intensité n'est plus un simple nombre mais une fonction de la longueur d'onde λ , ou en d'autres termes un *spectre* $I_r(\lambda)$. Connaissant l'indice optique n , l'ajustement d'un spectre expérimental (normalisé) par une fonction de la forme

$$\frac{I_r(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \frac{\sin^2\left(\frac{\alpha}{\lambda}\right)}{\beta + \sin^2\left(\frac{\alpha}{\lambda}\right)} \quad \text{avec} \quad \beta \equiv \frac{T^2}{4R} = \left(\frac{2n}{n^2 - 1}\right)^2 \quad (3.5)$$

permet de déterminer de manière univoque l'épaisseur $h = \alpha/2\pi n$. Notons que dans les milieux dispersifs, l'indice optique n est lui-même une fonction de λ , ce qui complique la forme de la fonction de λ (3.5) à ajuster aux données expérimentales.

Détermination pratique de l'épaisseur

Expérimentalement, le spectromètre recueille l'intensité réfléchie par le film $I_{\text{mes}}(\lambda)$ en fonction du temps durant toute la génération du film, au rythme d'une mesure toutes les 100 ms à 200 ms. Chaque spectre est intégré sur une durée de l'ordre de 10 à 50 ms, choisie de manière à être petite devant le temps caractéristique de variation de l'épaisseur du film, mais suffisamment grande pour avoir un bon rapport signal sur bruit. Le signal collecté est également une moyenne spatiale sur la taille du faisceau lumineux focalisé sur le film, de l'ordre de quelques centaines de micromètres. Il s'agit d'une mesure locale au sens où l'échelle spatiale de variation de l'épaisseur au sein du film est grande devant la taille du faisceau, comme on le verra au paragraphe 3.3.1.

Au spectre brut $I_{\text{mes}}(\lambda)$ on soustrait le spectre dit « noir » $I_{\text{noir}}(\lambda)$, obtenu lorsque la source lumineuse est éteinte et qui correspond au bruit de fond de la mesure. Le spectre d'émission $I_0(\lambda)$ de la lampe halogène est déterminé à partir du spectre dit « blanc » $I_{\text{blanc}}(\lambda)$, obtenu par réflexion du faisceau lumineux sur un wafer de silicium et auquel

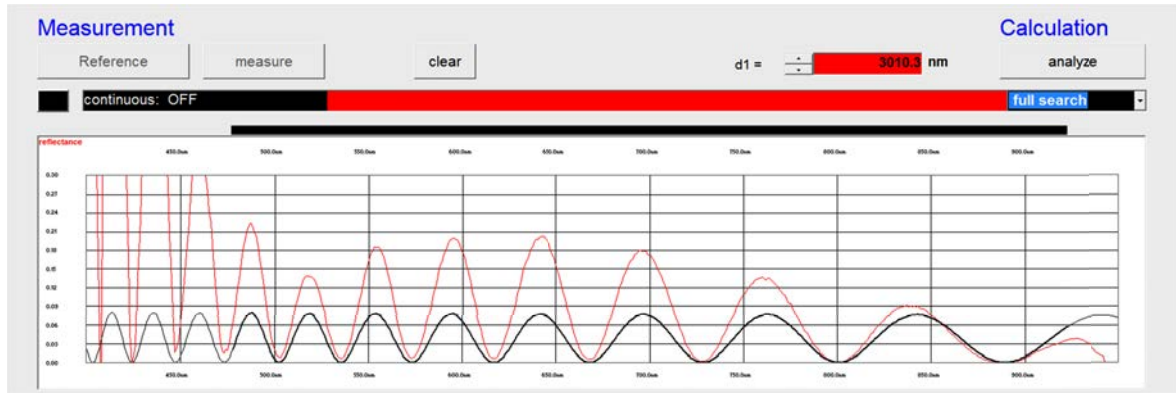


Figure 3.6 – Interface du logiciel Nanocalc (Ocean Optics) utilisé pour analyser l'intensité de la lumière réfléchie par le film en fonction de sa longueur d'onde λ . Le spectre de réflectivité expérimental $\Delta(\lambda)$ (en rouge) est ajusté par le logiciel (courbe noire), ce qui permet de déduire l'épaisseur du film, qui vaut ici environ 3 μm .

on a soustrait le bruit de fond. On définit ainsi le signal de réflectivité $\Delta(\lambda)$, compris entre 0 et 1, par

$$\Delta(\lambda) \equiv \frac{I_r(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \frac{I_{\text{mes}}(\lambda) - I_{\text{noir}}(\lambda)}{I_{\text{blanc}}(\lambda) - I_{\text{noir}}(\lambda)}. \quad (3.6)$$

La réflectivité mesurée $\Delta(\lambda)$ est ajustée à l'aide du logiciel Nanocalc⁶ développé par Ocean Optics, dont l'interface est présentée sur la figure 3.6. Le courbe rouge est le signal expérimental, tandis que la courbe noire est l'ajustement réalisé par le logiciel, correspondant à une épaisseur de 3010 nm. Notons que l'information sur l'épaisseur est contenue dans la période du signal (voir l'équation (3.5)), si bien que la qualité de l'ajustement de l'amplitude du signal – en général assez mauvaise, comme on le constate sur la figure 3.6 – est sans incidence sur l'épaisseur mesurée.

Le logiciel Nanocalc donne un résultat à 0.1 nm près, mais aucune information concernant l'erreur sur la valeur d'épaisseur déduite de l'ajustement. En faisant varier à la main l'intervalle de longueurs d'onde sur lequel l'ajustement est réalisé, on constate que l'erreur sur l'épaisseur donnée par le logiciel peut être raisonnablement estimée à $\pm(5 - 10)$ nm. Cette valeur dépend en réalité de l'épaisseur du film, l'ajustement étant plus précis pour les films épais, pour lesquels le spectre compte beaucoup d'oscillations, que pour les films minces, où seuls quelques extrema sont visibles. Pour des films d'épaisseur inférieure à environ 200 nm, l'ajustement devient pratiquement impossible car le spectre ne comporte plus qu'une seule oscillation.

On peut comparer, pour un spectre donné, l'épaisseur calculée par Nanocalc et celle déduite d'un ajustement indépendant avec la formule (3.5) (dans l'approximation des interférences à deux ondes $\beta \gg 1$), réalisé à l'aide du logiciel Origin Pro. Les deux valeurs trouvées sont compatibles à ± 20 nm pour un film d'environ 2 μm d'épaisseur [87] et à ± 100 nm pour un film de 10 μm . Nous considérerons donc que l'erreur totale sur la valeur de l'épaisseur est de l'ordre de 1%, sauf pour les films d'épaisseur inférieure à quelques centaines de nanomètres, où elle peut aller jusqu'à 5%.

6. La formule utilisée pour l'ajustement est très probablement l'équation (3.5), même si nous ne pouvons pas l'affirmer avec certitude, Ocean Optics n'ayant pas souhaité répondre à nos questions à ce sujet. Il est également possible que l'ajustement soit réalisé avec la formule approximée des interférences à deux ondes, ce qui conduit sensiblement aux mêmes résultats car le coefficient de réflexion R d'une interface liquide/air est petit devant 1.

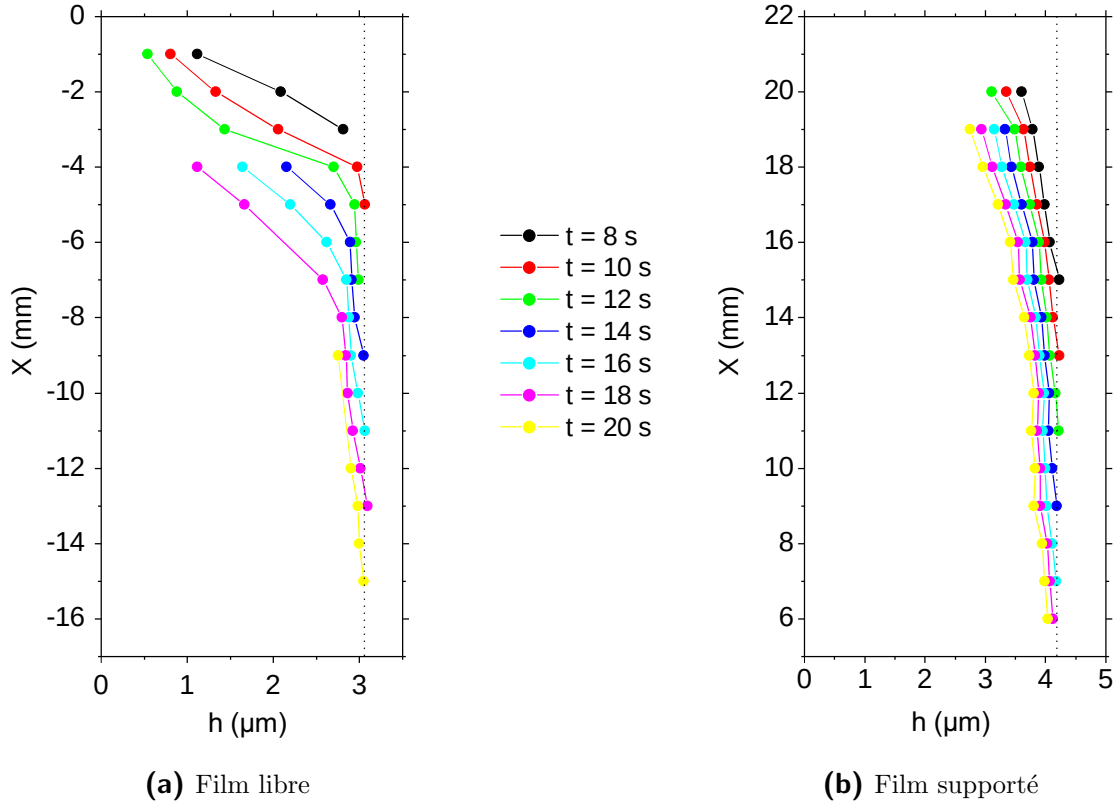


Figure 3.7 – Profils d'épaisseur – *i.e.* épaisseur h en fonction de la coordonnée verticale X – d'un film libre (a) et d'un film supporté (b) à différents instants t au cours de leur génération à partir d'une solution de C_{12}E_6 à 3 cmc. Dans les deux cas, la vitesse de génération est $U = 1 \text{ mm/s}$. Les lignes verticales en pointillés matérialisent l'épaisseur initiale moyenne du film.

3.3 Résultats expérimentaux

Les résultats présentés dans cette section sont de deux sortes. Dans un premier temps, l'on s'intéresse à la forme des films savonneux libres ou entraînés sur une plaque, c'est-à-dire à la dépendance spatiale de leur épaisseur. Dans un second temps sont introduits les résultats obtenus par Laurie Saulnier [87] et Jérôme Delacotte [32] pour la dépendance en vitesse de l'épaisseur des films libres et supportés, respectivement. Ces deux types de données sont examinés à la lumière des modèles de génération de films avec interfaces liquide/air rigides exposés dans la section 2.2.

3.3.1 Forme du film pendant sa génération

La technique de mesure de l'épaisseur du film que nous employons est locale, si bien qu'une expérience donnée donne accès à l'épaisseur h en fonction du temps à une position donnée dans le film. Pour obtenir une cartographie spatiale de l'épaisseur, il est nécessaire de refaire plusieurs fois l'expérience en modifiant la position de la fibre optique à l'aide de la platine micrométrique. La forme du film est alors reconstruite *a posteriori*.

La figure 3.7 présente les profils d'épaisseurs d'un film libre (figure 3.7a) et d'un film supporté (figure 3.7b), reconstruits pour différents instants t au cours de leur génération. Dans les deux cas, le film est généré à une vitesse $U = 1 \text{ mm/s}$ à partir d'une solution de C_{12}E_6 de concentration égale à 3 cmc.

Films libres

Pour le film libre, la coordonnée verticale X est comptée par rapport à la position du fil de pêche horizontal auquel le film est accroché, en $X = 0$. Une première observation intéressante est que l'épaisseur initiale du film $h_i(X)$ – i.e. l'épaisseur de la portion de film créée sur le cadre lorsque l'interface du bain passe par une position X – ne dépend pratiquement pas de X . Autrement dit, quelle que soit la longueur de film déjà existante, l'épaisseur d'une portion de film nouvellement formée est toujours la même, pour une solution et une vitesse de génération données. Dans le cas de la figure 3.7a, l'épaisseur initiale moyenne vaut $h_i = 3057 \text{ nm} \pm 58 \text{ nm}$ (ligne en trait pointillé).

À une position X donnée, l'épaisseur diminue au cours du temps : le film draine. La figure 3.7a montre cependant que ce drainage ne s'effectue pas au même rythme partout dans le film. À un instant t donné, le profil d'épaisseur comporte deux parties distinctes :

- une zone amincie, en haut du film, dont l'épaisseur est très inhomogène, d'autant plus mince que l'on se rapproche du fil de pêche en $X = 0$. Cette région amincie est non-stationnaire – l'épaisseur du film y décroît rapidement avec le temps – et s'agrandit au cours du temps.
- une zone d'épaisseur pratiquement stationnaire et homogène, proche de l'épaisseur initiale h_i . Cette région correspond aux portions de films le plus fraîchement formées, proches du bain.

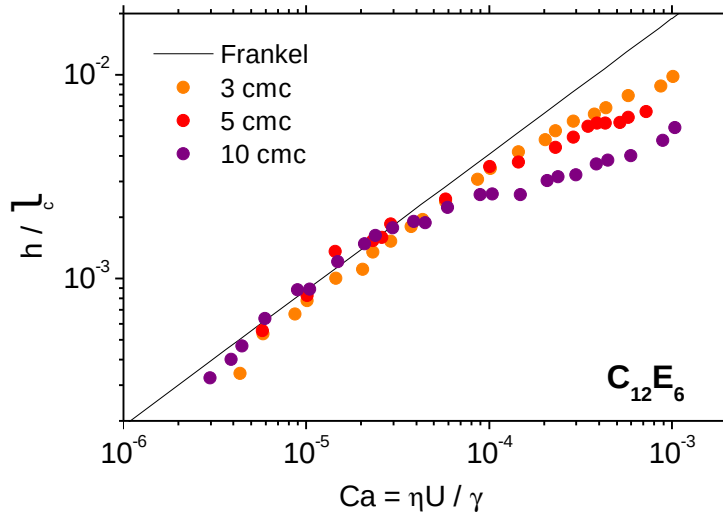
Cette structure des films libres au cours de leur génération avait déjà été mise en évidence au cours de la thèse de Laurie Saulnier [87]. En particulier, l'existence d'une zone d'épaisseur stationnaire et homogène permet d'espérer une comparaison quantitative avec le modèle de Frankel présenté au paragraphe 2.2.3. À l'inverse, la présence d'une zone non-stationnaire en haut du film peut éventuellement expliquer certains désaccords expérimentaux avec la prédiction de Frankel, si la mesure d'épaisseur a été réalisée dans une portion du film ayant déjà drainé.

Laurie Saulnier a en outre montré [87, 89] que la distinction entre la zone supérieure amincie et la zone inférieure homogène s'estompe lorsque la vitesse de génération du film dépasse 10 mm/s. Le film devient alors totalement non-stationnaire et seule son épaisseur initiale est bien définie.

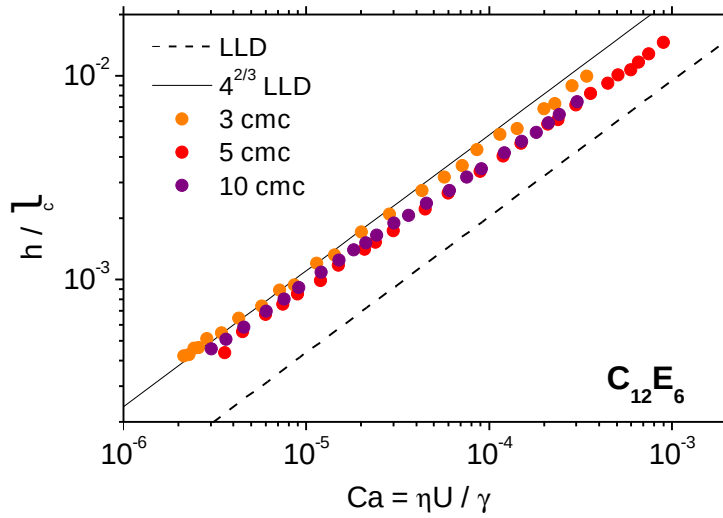
Films supportés

Pour le film supporté, $X = 0$ est la position du bord inférieur du *wafer* de silicium, tandis que la position initiale de la surface (et donc le haut du film) se trouve en $X \approx 22 \text{ mm}$. Comme dans le cas du film libre, l'épaisseur h_i d'une portion de film supporté juste après sa génération est indépendante de la position verticale X . Pour la solution et la vitesse de génération considérées dans la figure 3.7a, l'épaisseur initiale moyenne vaut $h_i = 4190 \pm 37 \text{ nm}$ (ligne en trait pointillé).

À une position X donnée, l'épaisseur du film diminue avec le temps, mais ce drainage semble relativement homogène sur toute la hauteur du film. En particulier, on ne distingue pas de zone fortement amincie en haut du film supporté, comme c'était le cas pour le film libre. Les variations spatiales et temporelles de l'épaisseur du film sont douces, ce qui permet ici aussi d'espérer une comparaison quantitative avec le modèle stationnaire de Landau, Levich et Derjaguin (paragraphe 2.2.2).



(a) Films libres. Données de Laurie Saulnier [87, 89]



(b) Films supportés. Données de Jérôme Delacotte [32, 33]

Figure 3.8 – Épaisseur h , normalisée par la longueur capillaire ℓ_c , de films libres (a) et de films supportés (b) pour différentes vitesses de génération adimensionnées $Ca = \eta U / \gamma$. Les films sont générés à partir de solutions de $C_{12}E_6$ de différentes concentrations supérieures à la concentration micellaire critique ($cmc = 0.072$ mmol/L). Dans le cas des films libres (a), la ligne en trait plein matérialise la loi de Frankel (équation (2.30)). Pour les films supportés (b), la ligne en tirets représente la loi de Landau-Levich (équation (2.27)), correspondant à une interface liquide/air de contrainte nulle, tandis que la ligne en trait plein est la prédiction pour une interface liquide/air rigide, *i.e.* la loi (2.27) multipliée par un préfacteur $4^{2/3}$.

3.3.2 Épaisseur du film en fonction de la vitesse de génération

L'étude de la forme des films libres et supportés pendant leur génération a permis de mettre en lumière les conditions permettant de comparer raisonnablement des mesures de l'épaisseur de films réels aux prédictions de modèles stationnaires. L'épaisseur h_i du film fraîchement formé s'est avérée constante, quelle que soit la longueur de film déjà générée, ce qui en fait une observable pertinente. Afin de minimiser le biais lié au drainage, il convient de réaliser la mesure juste après la création de la portion de film observée et, dans le cas des films libres, de se placer dans la zone quasi-stationnaire au bas du film.

Les données présentées dans ce paragraphe, issues des travaux de thèse respectifs de Laurie Saulnier (cas des films libres) et de Jérôme Delacotte (cas des films supportés), ont été acquises en respectant ces précautions. À une position donnée dans le film, l'épaisseur initiale est mesurée pour différentes vitesses de génération U et confrontée aux prédictions du modèle stationnaire correspondant (modèle de Frankel pour les films libres, modèle de LLD pour les films supportés).

Films libres

La figure 3.8a représente l'épaisseur h , normalisée par la longueur capillaire ℓ_c , en fonction de la vitesse de génération U du film libre, écrite sous la forme du nombre capillaire Ca . Différentes solutions de $C_{12}E_6$, de concentrations égales à 3, 5 et 10 fois la cmc, ont été testées. Les expériences ont été réalisées à une température de 22°C et la tension de surface mesurée valait $\gamma = 34.5$ mN/m [89].

La comparaison des données expérimentales avec la loi de Frankel $h \propto \ell_c Ca^{2/3}$ (ligne en trait plein) montre un bon accord pour des nombres capillaires inférieurs à 5×10^{-5} environ. Au-delà, les épaisseurs mesurées dévient de la prédiction de Frankel : les films se révèlent plus minces que prévu, et l'écart au modèle croît avec le nombre capillaire. La déviation constatée est d'autant plus importante que la concentration en tensioactifs est élevée.

Films supportés

La figure 3.8b montre la variation de l'épaisseur sans dimension h/ℓ_c du film supporté avec le nombre capillaire Ca pour différentes solutions de $C_{12}E_6$ de mêmes concentrations que celles étudiées pour les films libres. Les expériences ont été réalisées à 25°C et la tension de surface a été trouvée égale à $\gamma = 32.3$ mN/m [33].

Comme dans le cas des films libre, les données expérimentales s'avèrent en accord raisonnable avec le comportement en $Ca^{2/3}$ prédit par la loi de Landau-Levich tant que le nombre capillaire est inférieur à 5×10^{-5} . Le préfacteur observé pour les solutions les plus concentrées (5 cmc et 10 cmc) est cependant légèrement en-dessous de la valeur attendue pour une interface liquide/air rigide (ligne en trait plein). Pour des nombres capillaires supérieurs à 5×10^{-5} , les épaisseurs mesurées s'écartent de la loi en $Ca^{2/3}$ et prennent des valeurs intermédiaires entre la prédiction du modèle avec interface rigide et celle du modèle avec interface sans contrainte (ligne en tirets).

La même expérience réalisée avec le $C_{10}TAB$, tensioactif cationique beaucoup plus soluble dans l'eau que le $C_{12}E_6$, permet d'éclairer la nature de la déviation observée à grand Ca . La figure 3.9 présente les résultats obtenus pour l'épaisseur de films supportés en fonction du nombre capillaire pour différentes concentrations en $C_{10}TAB$ (7.5 cmc,

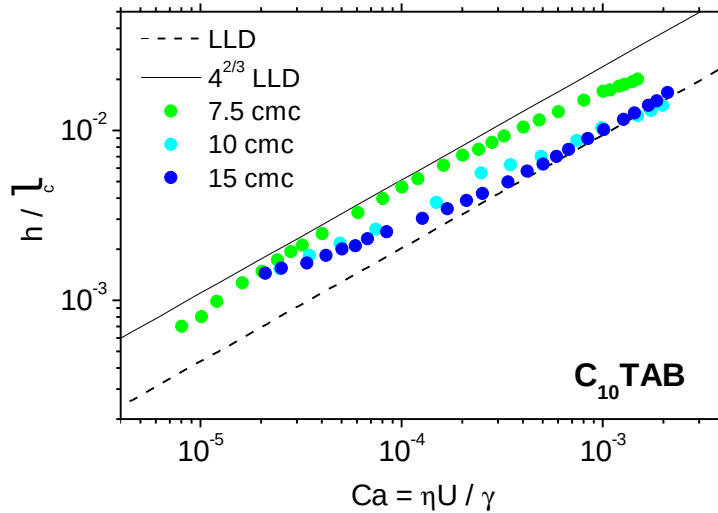


Figure 3.9 – Épaisseur normalisée h/ℓ_c en fonction du nombre capillaire Ca pour des films supportés générés à partir de solutions de $C_{10}TAB$ à différentes concentrations supérieures à la concentration micellaire critique ($cmc = 66 \text{ mmol/L}$). La ligne en tirets représente la loi de Landau-Levich pour une interface liquide/air de contrainte nulle, tandis que la ligne en trait plein est la prédiction pour une interface liquide/air rigide. Données de Jérôme Delacotte [32, 33]

10 cmc et 15 cmc). On notera que ces concentrations sont beaucoup plus élevées que les concentrations testées pour le $C_{12}E_6$, la concentration micellaire critique du $C_{10}TAB$ étant environ 1000 fois plus grande que celle du $C_{12}E_6$ (voir table 3.1).

Pour des nombres capillaires $Ca > 10^{-4}$, la courbe associée à la plus faible concentration (7.5 cmc) dévie de la prédiction de Landau-Levich avec interface rigide de manière analogue aux courbes obtenues pour le $C_{12}E_6$. En revanche, à des concentrations supérieures (10 cmc et 15 cmc), la limite rigide n'est plus obtenue aux faibles nombres capillaires mais l'on observe seulement une transition vers la loi de Landau-Levich pour une interface sans contrainte, qui est rejointe à grands nombres capillaires.

Interprétation des déviations observées

Pour les films libres comme pour les films supportés, des écarts par rapport à la loi $h \propto \ell_c Ca^{2/3}$ sont observés dans la gamme de nombres capillaires $Ca \sim 5 \times 10^{-5} - 10^{-3}$, où les hypothèses discutées au paragraphe 2.2.2 (approximation de lubrification, gravité et inertie négligées) sont pleinement valides. Les résultats obtenus pour le $C_{10}TAB$, qui montrent que l'on retrouve la limite de contrainte nulle à haute concentration et grand Ca , laissent penser que l'origine des déviations est à chercher dans la condition aux limites aux interfaces liquide/air.

Un argument qualitatif a été proposé par Quéré et de Ryck [84] pour expliquer des déviations analogues à celles des figures 3.8b et 3.9 observées pour le dépôt de liquide savonneux sur une fibre tirée verticalement. Ils invoquent l'effet de confinement introduit au paragraphe 1.2.3 : dans un film liquide mince, le repeuplement d'une interface liquide/air étirée peut se trouver limité par la quantité de tensioactifs disponibles au sein du film. L'aptitude des interfaces à maintenir des gradients de tension de surface – *i.e.* leur élasticité de Gibbs-Marangoni – se trouve donc augmentée lorsque l'épaisseur du film diminue, par manque de tensioactifs candidats au repeuplement de l'interface. Cette interprétation a été reprise par l'équipe avant mon arrivée pour expliquer les

courbes expérimentales des figures 3.8 et 3.9. Aux faibles nombres capillaires, le film est suffisamment mince pour que l'effet de confinement soit important et que l'élasticité de surface soit grande : l'interface liquide/air a un comportement rigide. Lorsque le nombre capillaire augmente, le film entraîné devient de plus en plus épais, ce qui accroît le réservoir de tensioactifs, facilitant ainsi le repeuplement de l'interface et diminuant la valeur de l'élasticité interfaciale. La contrainte tangentielle aux interfaces liquide/air décroît donc avec Ca , ce qui diminue la capacité des interfaces à entraîner du liquide et mène à des films plus fins que la prédiction du modèle rigide, jusqu'à retrouver, dans le cas du $C_{10}TAB$, la limite de contrainte nulle. On peut également comprendre que les fortes concentrations en tensioactifs mènent à des déviations plus importantes, puisque l'effet de confinement disparaît pour des films plus minces, donc pour des nombres capillaires plus petits.

Dans le chapitre suivant, nous proposons une autre interprétation des déviations à loi en $Ca^{2/3}$ observées sur la figure 3.8. Nous revisitons pour cela les modèles de LLD et de Frankel en incluant la présence de gradients de tension de surface aux interfaces liquide/air, pilotés par une élasticité de Gibbs-Marangoni E constante.

Chapitre 4

Modélisation de films savonneux en régime stationnaire

Nous avons vu au chapitre précédent que les modèles historiques, supposant des interfaces liquide/air simplifiées (rigides ou avec contrainte nulle), ne permettent pas de rendre compte de l'intégralité des données expérimentales pour l'épaisseur de films liquides stabilisés par des tensioactifs. L'objectif de ce chapitre est d'interpréter quantitativement les déviations observées sur la figure 3.8 à l'aide d'un modèle de génération de films stationnaires prenant en compte la compressibilité finie des interfaces liquide/air (quantifiée par l'élasticité de Gibbs-Marangoni E). Le cas des films libres et celui des films supportés sur une plaque seront traités de manière parallèle.

Nous commençons par une revue de la littérature sur les modèles de génération de films stationnaires avec conditions aux limites non-triviales aux interfaces liquide/air (section 4.1). Nous présentons ensuite notre modèle (section 4.2), ses résultats et sa comparaison avec les données expérimentales (section 4.3) et enfin sa validation avec des mesures indépendantes de l'élasticité de surface (section 4.4). Ces travaux ont fait l'objet d'une publication dans le journal *Soft Matter* [20].

4.1 Tour d'horizon de la littérature

Dans cette section sont présentés des modèles issus de la littérature décrivant la génération de films liquides en régime stationnaire. Ces approches vont au-delà des modèles historiques de Landau, Levich et Derjaguin pour les films supportés et de Frankel pour les films libres dans la mesure où elles relaxent les hypothèses simplificatrices de contrainte nulle ou de non-glissement aux interfaces liquide/air.

Pour ce faire se dessinent deux voies, que nous emprunterons alternativement au cours de ce manuscrit. La première consiste à faire intervenir l'équilibre des contraintes tangentielles (2.5b) dans la modélisation, ce qui permet d'inclure explicitement la présence de gradients de tension de surface ou de viscosité interfaciale ; la seconde, plus effective, fait appel à une longueur de glissement, paramètre quantifiant de manière *ad hoc* la contrainte aux interfaces liquide/air.

4.1.1 Films libres

Contrainte de Marangoni thermique aux interfaces

Scheid *et al.* [92] ont proposé un modèle pour la génération stationnaire de films de liquide pur (typiquement du métal fondu) en présence d'un gradient vertical de température $\partial_x \theta$, d'amplitude ΔT . La tension de surface étant une fonction décroissante de la température, ce gradient thermique induit un gradient spatial de tension de surface $\partial_x \gamma$ qui contrebalance la succion capillaire dans le ménisque et permet la création du film. En négligeant l'inertie et la gravité¹, l'épaisseur h du film (dans le ménisque dynamique) est régie par les équations de Stokes (2.18), avec pour condition aux limites l'équilibre des contraintes tangentielles

$$\partial_y u = \partial_\theta \gamma \partial_x \theta = -\gamma_T \partial_x \theta \quad \text{en } y = h/2. \quad (4.1)$$

Il a ici été supposé que la tension de surface décroît avec la température θ comme $\gamma(\theta) = \gamma_s - \gamma_T(\theta - T_s)$, où T_s est la température de solidification du métal, $\gamma_s = \gamma(T_s)$ et $\gamma_T = \text{cte} > 0$. Reste alors à trouver la forme $\theta(x)$ du gradient de température *dans le ménisque dynamique*, ce qui est fait en considérant que $\theta \approx T_a$, où la forme $T_a(x)$ du gradient thermique *dans l'air ambiant* est prescrite analytiquement.

L'épaisseur h_0 du film plat (loin du bain de liquide) est obtenue, comme dans le modèle de Frankel, grâce au raccord des courbures des ménisques dynamique et statique et vaut

$$h_0 = 2\sqrt{2}\ell_c \Gamma_{\text{th}} \quad \text{où} \quad \Gamma_{\text{th}} \equiv \frac{\gamma_T \Delta T}{\gamma_s} \quad (4.2)$$

représente l'amplitude adimensionnée du gradient de tension de surface. Il est intéressant de noter que l'épaisseur h_0 du film est indépendante de la vitesse de génération du film, ce qui traduit ici le caractère négligeable de l'entraînement visqueux par rapport à la contrainte de Marangoni thermique aux interfaces.

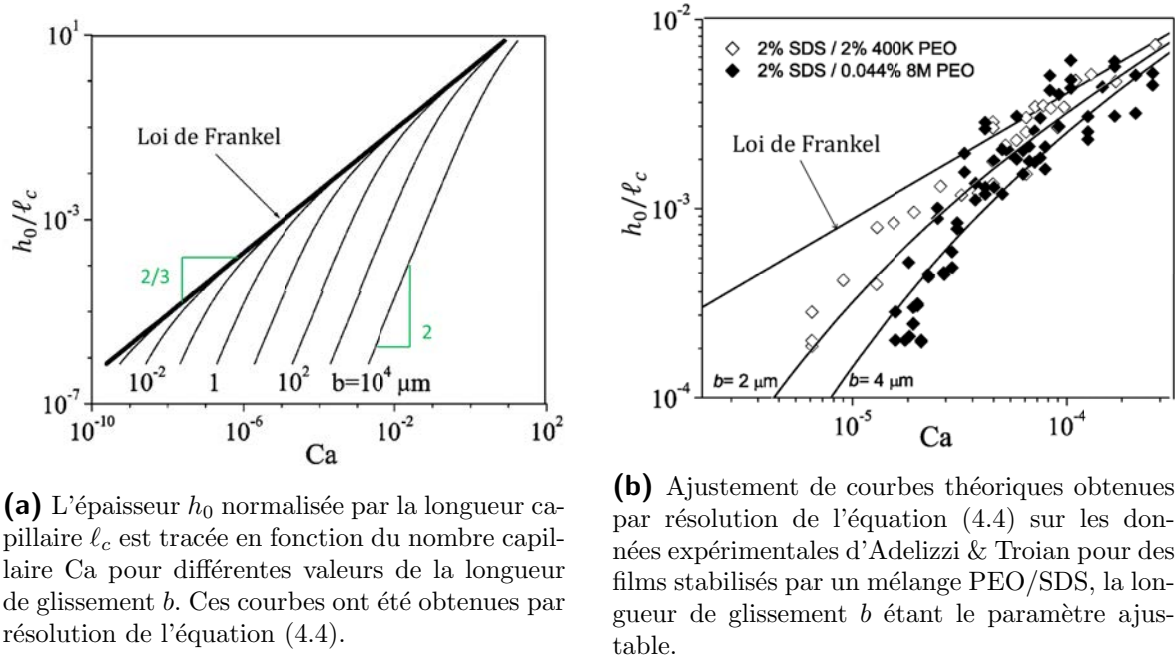
Viscoélasticité interfaciale en présence de tensioactifs

Seiwert *et al.* [96] ont étudié de manière systématique des modèles stationnaires de tirage de films libres savonneux avec soit une viscosité de surface, soit des gradients de tension de surface (quantifiés par l'élasticité de Gibbs-Marangoni E) aux interfaces liquide/air. Dans chacun des cas, ils ont testé les deux approches présentées au paragraphe 2.1.3 : l'approche cisailée (*i.e.* où le profil de vitesse dans le film est parabolique) et l'approche extensionnelle (où l'écoulement est supposé être de type « bouchon »).

Un premier résultat de Seiwert *et al.* est l'absence de solution stationnaire acceptable dans le cadre d'une description *extensionnelle* de l'écoulement dans le film. Dans le cas d'interfaces purement visqueuses, exploré précédemment par van Nierop *et al.* [107, 108], aucune solution stationnaire n'est trouvée, tandis que dans le cas d'interfaces purement élastiques, les solutions obtenues sont incohérentes avec l'hypothèse d'un écoulement extensionnel.

Dans le cadre d'une description *cisailée*, ils montrent que la viscosité de surface seule ne suffit pas à générer des films libres stationnaires et conduit à des solutions non-physiques. En revanche, la présence d'une élasticité de Gibbs-Marangoni aux interfaces

1. L'influence de l'inertie, celle de la gravité, ainsi que le rôle du transfert thermique entre l'air ambiant et le film ont été examinés par Scheid *et al.* dans une publication ultérieure [93].



(a) L'épaisseur h_0 normalisée par la longueur capillaire ℓ_c est tracée en fonction du nombre capillaire Ca pour différentes valeurs de la longueur de glissement b . Ces courbes ont été obtenues par résolution de l'équation (4.4).

(b) Ajustement de courbes théoriques obtenues par résolution de l'équation (4.4) sur les données expérimentales d'Adelizzi & Troian pour des films stabilisés par un mélange PEO/SDS, la longueur de glissement b étant le paramètre ajustable.

Figure 4.1 – Prédictions du modèle de génération stationnaire de films libres avec glissement aux interfaces liquide/air, et comparaison à l'expérience. Figures adaptées de [2].

permet d'obtenir des solutions stationnaires, dont ils étudient les propriétés. Ce dernier modèle est très proche de celui présenté dans la suite de ce chapitre, que nous avons développé en même temps que Seiwert *et al.* et de manière indépendante. Outre certaines différences (en particulier l'équation d'état de l'interface) entre notre modèle et le leur, notre approche est axée sur la comparaison aux données expérimentales, donc complémentaire du travail théorique de Seiwert *et al.* sur la viabilité des modèles de films stationnaires en présence de viscoélasticité interfaciale.

Approche effective : longueur de glissement aux interfaces

L'observation de déviations à la loi de Frankel pour des films libres stabilisés par un mélange polymères/tensioactifs (PEO/SDS) a motivé le développement par Lionti-Addad *et al.* [60] puis Bruinsma *et al.* [15] de modèles de films incluant des éléments de physique des polymères. Par analogie avec le glissement à une interface liquide/solide, ils suggèrent en particulier la possibilité d'un glissement de l'intérieur du film par rapport aux interfaces liquide/air. Ils proposent donc de remplacer la condition de non-glissement à l'interface $u(y=h) = U$ dans l'analyse de Frankel par la condition

$$u(y=h) = U - u_{\text{gliss}} = U - b \partial_y u|_{y=h} \quad (4.3)$$

faisant intervenir la longueur de glissement b . Dans le contexte des films liquides minces, cette longueur peut être simplement vue comme un paramètre effectif décrivant l'écoulement au sein du film, et plus précisément son écart au profil de vitesse de Poiseuille obtenu dans le cas d'interfaces liquide/air rigides. Avec la condition aux limites (4.3), l'équation (2.24) régissant l'épaisseur sans dimension $Y \equiv h/h_0$ du film en fonction de la coordonnée verticale adimensionnée $X \equiv x/\ell$ (où $\ell = h_0/(3Ca)^{1/3}$ est l'échelle de longueur correspondant au ménisque dynamique) devient

$$Y''' = \frac{1-Y}{Y^3 + BY^2} \quad \text{avec} \quad B \equiv \frac{3b}{h_0}. \quad (4.4)$$

La figure 4.1a montre les solutions numériques de l'équation (4.4) pour différentes valeurs de la longueur de glissement b . Le modèle de Frankel est bien retrouvé dans la limite des faibles glissements $B \ll 1$ tandis que, dans la limite des forts glissements $B \gg 1$, une nouvelle loi d'échelle

$$h_0 \sim \ell_c \left(\frac{\ell_c}{b} \right)^2 \text{Ca}^2 \quad (4.5)$$

est obtenue. La transition entre le régime de Frankel en $\text{Ca}^{2/3}$ et ce nouveau régime en Ca^2 est attendue pour $h_0 \sim b$.

Adelizzi & Troian [2] ont montré que leurs données expérimentales pour des films stabilisés par un mélange PEO/SDS (figure 4.1b) peuvent être correctement ajustées par le modèle décrit ci-dessus en utilisant b comme paramètre ajustable. Ils en déduisent des longueurs de glissement b comprises entre 100 nm et 10 μm . Berg *et al.* [7] ont également pu rendre compte grâce à ce même modèle de déviations à la loi de Frankel constatées pour des films de SDS (sans polymère) à nombres capillaires $\text{Ca} < 10^{-5}$.

4.1.2 Films supportés

C.-W. Park [77] a été parmi les premiers à intégrer une description fine de la présence de tensioactifs dans des modèles stationnaires pour la génération de films supportés sur une plaque. Sous l'hypothèse de tensioactifs insolubles (*i.e.* en l'absence d'échanges surface/volume), il étudie en particulier l'influence des gradients de tension de surface (quantifiés par l'élasticité de Gibbs-Marangoni) et de la diffusion des tensioactifs à l'interface liquide/air. Les résultats présentés par Park dans son article ne sont cependant pas directement exploitables pour réaliser une comparaison quantitative avec des données expérimentales. Nous avons donc nous-mêmes développé un modèle très proche, qui sera présenté dans la section 4.2 en compagnie de son homologue pour les films libres.

Scheid *et al.* ont proposé un modèle stationnaire [90] décrivant le film entraîné sur une plaque en présence de viscosité de surface à l'interface liquide/air. Dans ce cas, l'équilibre des contraintes tangentielles est donné par l'équation (1.32), où intervient la somme $\mu_s^* \equiv \kappa_s + \mu_s$ des viscosités interfaciales de cisaillement et de compression. Ils montrent alors que le système d'équations à résoudre est régi par un unique paramètre sans dimension

$$\beta \equiv \frac{\ell_c}{h_0} \text{Bq} \text{Ca}^{2/3} \quad \text{où} \quad \text{Bq} \equiv \frac{\mu_s^*}{\eta \ell_c} \quad (4.6)$$

est appelé nombre de Boussinesq et quantifie les effets relatifs des viscosités de surface et de volume. Pour une valeur donnée de β , l'épaisseur h_0 du film plat est donnée par le raccord des courbures des ménisques dynamique et statique (équation (2.26) adimensionnée). L'équation (4.6) montre que la présence de viscosité de surface ne modifie pas la loi de puissance en $\text{Ca}^{2/3}$ du modèle de Landau et Levich, mais uniquement son préfacteur, qui dépend de la valeur du nombre de Boussinesq.

Les auteurs utilisent leur modèle pour expliquer le petit épaissement résiduel par rapport à la loi de Landau-Levich observé sur la figure 3.9 à grands nombres capillaires et grande concentration en tensioactifs (C_{10}TAB à $c = 15$ cmc). À une telle concentration, la quantité de tensioactifs dans le film et la rapidité des échanges surface/volume sont en effet suffisantes pour que les gradients de tension de surface puissent être considérés

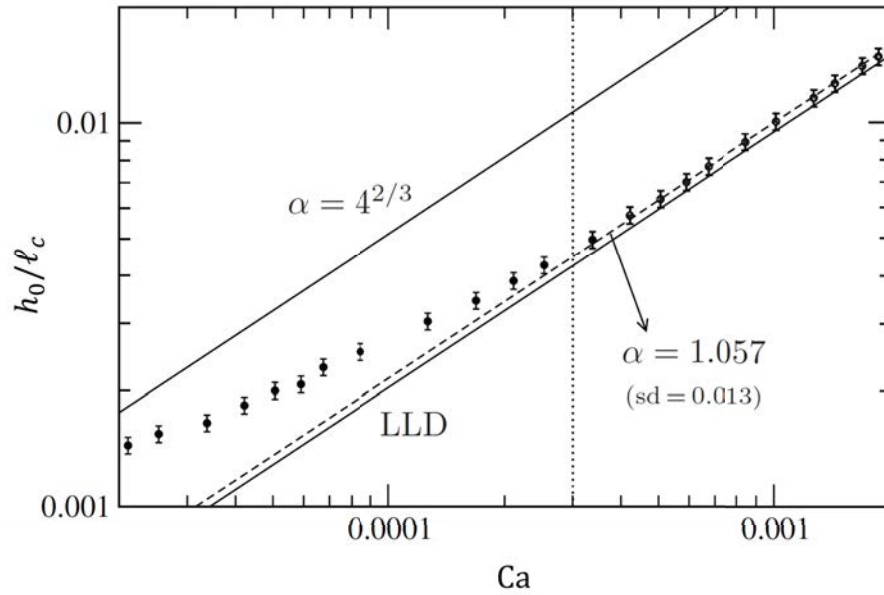


Figure 4.2 – Épaisseur h_0 d'un film supporté de C₁₀TAB ($c = 15$ cmc), normalisée par la longueur capillaire, en fonction du nombre capillaire Ca (données expérimentales présentées sur la figure 3.9). L'épaississement résiduel $\alpha = h_0/h_{LLD} \approx 1.06$ à grands nombres capillaires est ajusté (ligne en tirets) par le modèle stationnaire de Scheid *et al.* incluant une viscosité de surface à l'interface liquide/air. Figure adaptée de la référence [90].

comme insignifiants. L'épaississement résiduel, d'environ 6 %, est alors attribué à la présence de viscosité interfaciale et le modèle permet d'ajuster (voir figure 4.2) un nombre de Boussinesq $Bq \approx 3$, ce qui donne une viscosité de surface $\mu_s^* \approx 2 \times 10^{-5}$ Pa·s·m cohérente avec les valeurs de la littérature.

Notons enfin que les films liquides minces déposés à l'intérieur d'un tube au passage d'une bulle, décrits par le modèle de Bretherton [13] dans la limite d'une contrainte nulle à l'interface liquide/air, ont également fait l'objet de modèles stationnaires incluant des effets de viscoélasticité interfaciale. On peut notamment citer le modèle pionnier de Ratulowski & Chang [85], qui examine dans cette géométrie l'effet des gradients de tension de surface généré par des tensioactifs solubles. Stebe & Barthès-Biesel [100] ont par la suite complété cette étude en incluant, toujours pour des tensioactifs solubles, l'effet de la viscosité interfaciale ainsi que de la diffusion de surface. Plus récemment, un modèle proche, incluant les contraintes de Marangoni et le transport diffusif des tensioactifs (solubles) vers l'interface, a été résolu par Cantat & Dollet [19] pour décrire l'épaississement du film savonneux déposé sur la paroi d'un tube, observé expérimentalement à l'approche d'une lamelle liquide.

4.2 Films stationnaires avec interfaces élastiques

Dans cette section est présentée notre description théorique de la génération stationnaire de films liquides libres ou supportés par une plaque en présence de gradients de tension de surface. L'originalité de l'approche réside notamment dans le traitement parallèle des deux configurations (films libres ou supportés), ce qui permet de mettre en lumière leurs similitudes et leurs différences. Le développement des modèles est réalisé

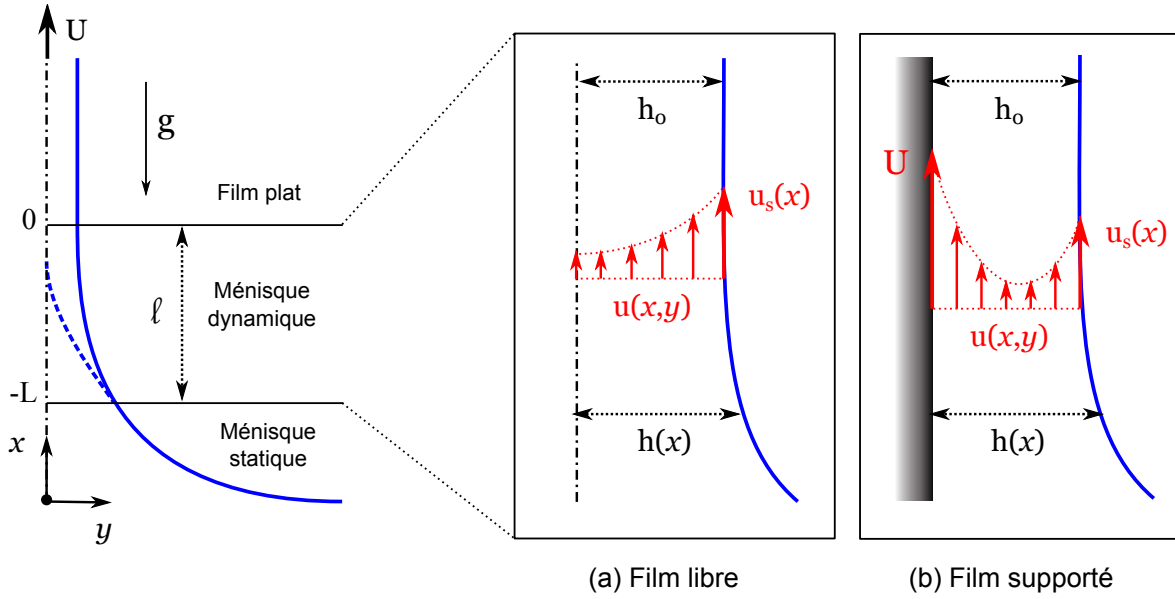


Figure 4.3 – Schéma d'un film libre ou supporté entraîné verticalement à vitesse constante U . Le schéma de gauche rappelle la décomposition du film en trois zones, identique à celle du modèle de Landau, Levich et Derjaguin, dont nous ferons également usage dans notre modèle stationnaire. À droite figurent des agrandissements du ménisque dynamique dans le cas d'un (demi)-film libre (a) et d'un film supporté (b). Les profils de vitesse (en rouge) y sont représentés pour des interfaces liquide/air *partiellement* rigides, *i.e.* une vitesse interfaciale $u_s(x) < U$.

dans l'optique d'une comparaison avec les données expérimentales, qui sera faite dans la section 4.3.

4.2.1 Arguments en lois d'échelle

Comme dans les modèles de LLD et Frankel (paragraphe 2.2.2 et 2.2.3), nous nous intéressons à décrire l'écoulement dans le ménisque dynamique connectant le film plat au ménisque statique, comme représenté sur la figure 4.3. Soulignons que nous décrivons ici l'épaisseur du film supporté, mais la *demi*-épaisseur du film libre. Les échelles de longueur typiques dans les directions x et y sont respectivement données par la longueur ℓ du ménisque dynamique et l'épaisseur h_0 du film plat. L'échelle $\ell \sim \sqrt{h_0 \ell_c}$ peut être obtenue en écrivant aux dimensions la condition de raccord des courbures (2.26) entre les ménisques dynamique et statique.

Pour les interfaces simplifiées (rigides ou avec contrainte nulle) considérées dans les modèles de LLD et Frankel, la dépendance de l'épaisseur h_0 vis-à-vis du nombre capillaire Ca peut être retrouvée par l'analyse en loi d'échelle de l'équation de Stokes (2.18a), en prenant comme échelle de vitesse la vitesse de génération U et comme échelle de pression la pression capillaire γ_0/ℓ_c dans le ménisque statique :

$$h_0 \sim \ell_c Ca^{2/3}. \quad (4.7)$$

Pour explorer les cas intermédiaires entre la limite rigide et la limite de contrainte nulle, l'équation à considérer est l'équilibre des contraintes tangentielles à l'interface liquide/air (2.5b). Dans l'approximation de lubrification et en l'absence de contraintes déviatoriques à l'interface, les gradients de tension de surface constituent la seule source de contraintes tangentielles et l'équilibre s'écrit

$$\eta \partial_y u|_{y=h(x)} = \partial_x \gamma. \quad (4.8)$$

Comme on l'a vu au premier chapitre (paragraphe 1.2.2), le gradient de tension de surface répondant à une variation d'aire de l'interface est localement piloté par l'élasticité de Gibbs-Marangoni E , définie par l'équation (1.36). En vertu de l'équation (1.37), on peut ainsi écrire que $\partial_x \gamma$ varie en loi d'échelle comme E/ℓ .

La contrainte visqueuse à l'interface $\eta \partial_y u|_{y=h(x)}$ peut être calculée en intégrant l'équation de Stokes (2.18a) selon y entre 0 et $h(x)$, de sorte que l'équilibre des contraintes tangentielles (4.8) devient

$$\eta \partial_y u|_{y=0} + h \partial_x P = \partial_x \gamma, \quad (4.9)$$

où l'épaisseur h du film (ou sa demi-épaisseur dans le cas d'un film libre) est de l'ordre de h_0 .

Films libres

Lorsque les interfaces liquide/air d'un film libre ne sont plus rigides, il n'est plus évident que l'échelle de vitesse dans la direction verticale est U . La vitesse à l'interface u_s définit une autre échelle de vitesse, *a priori* différente de U , comme représenté sur la figure 4.3. Cependant, grâce à la symétrie du film libre par rapport à l'axe vertical, le terme dépendant de la vitesse $\partial_y u|_{y=0}$ disparaît de l'équation (4.9), menant ainsi à l'équation

$$\partial_x \gamma = h \partial_x P, \quad (4.10)$$

qui traduit l'équilibre entre la contrainte de Marangoni qui entraîne le liquide vers le haut et la succion capillaire qui s'y oppose. De cette équation on tire la loi d'échelle indépendante de la vitesse

$$h_0 \sim \ell_c \frac{E}{\gamma_0} \quad (4.11)$$

Dans le cas d'interfaces liquide/air d'élasticité finie (i.e. partiellement rigides), l'épaisseur du film libre ne dépend pas de sa vitesse de génération. Un tel régime indépendant de la vitesse avait déjà été identifié par Scheid *et al.* [92] dans un modèle de génération de films libres par effet thermocapillaire, ainsi que par Lal & di Meglio [53].

La transition entre ce régime indépendant de la vitesse et le régime de Frankel est obtenu en égalisant les lois d'échelle (4.11) et (4.7), ce qui se produit pour un nombre capillaire critique

$$\text{Ca}^* \sim \left(\frac{E}{\gamma_0} \right)^{3/2}. \quad (4.12)$$

Une élasticité de surface E étant fixée, Ca^* sépare un régime d'interfaces liquide/air rigides, décrit par la loi de Frankel (4.7), d'un régime d'interfaces partiellement rigides, où l'épaisseur du film dépend de E selon le loi d'échelle (4.11). Ceci nous rappelle que la « rigidité » d'une interface liquide/air (i.e. la condition aux limites hydrodynamique à cette interface) ne dépend pas uniquement de la physico-chimie de la solution de tensioactifs employée, mais aussi de la dynamique du problème particulier considéré. Pour une élasticité donnée, la condition aux limites aux interfaces passe ici de rigide à partiellement rigide en augmentant la vitesse de génération du film.

Ces deux régimes, récapitulés sur la figure 4.4a, semblent en accord qualitatif avec les observations expérimentales faites au chapitre précédent (paragraphe 3.3.2). Les données de la figure 3.8 montrent en effet un bon accord avec la loi de Frankel pour $\text{Ca} < 5 \times 10^{-5}$ et semblent tendre, au-delà, vers un régime indépendant de la vitesse,

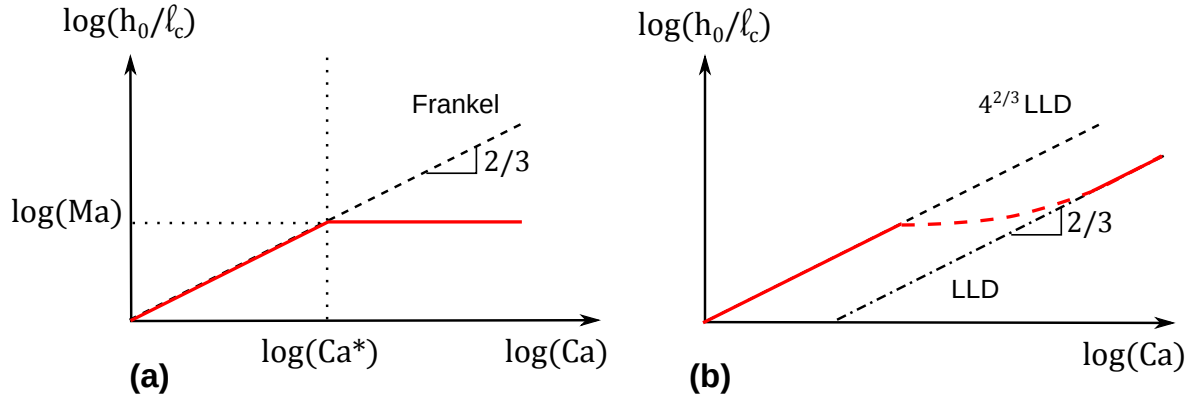


Figure 4.4 – Diagrammes log-log qualitatifs représentant les différents régimes déduits de l’analyse en loi d’échelle pour l’épaisseur d’un film libre (a) ou supporté (b) en fonction du nombre capillaire.

sans toutefois l’atteindre réellement. De la valeur $Ca^* \sim 5 \times 10^{-5}$, on peut estimer à l’aide de l’équation (4.12) l’ordre de grandeur $E \sim 0.05$ mN/m pour l’élasticité de Gibbs Marangoni des solutions de $C_{12}E_6$ testées. Cette valeur est cohérente avec les mesures d’élasticité qui seront présentées dans la section 4.4.

Films supportés

Dans la géométrie de LLD, la symétrie du film par rapport à l’axe vertical est brisée (voir figure 4.3), si bien que le terme $\partial_y u|_{y=0}$ dans l’équation (4.9) est non nul. Quelle que soit la condition aux limites à l’interface liquide air du film supporté, la condition de non-glissement $u = U$ au niveau de la paroi solide $y = 0$ assure cependant que U demeure la bonne échelle pour le champ de vitesse verticale u . Finalement, en utilisant l’expression $\ell \sim \sqrt{h_0 \ell_c}$ de la longueur du ménisque dynamique, nous pouvons estimer l’échelle des différents termes présents dans l’équation (4.9) :

$$\underbrace{-\eta \partial_y u|_{y=0}}_{\sim \frac{\eta U}{h_0}} + \underbrace{\partial_x \gamma}_{\sim \frac{E}{\sqrt{\ell_c h_0}}} = \underbrace{h(x) \partial_x P}_{\sim \gamma_0 \left(\frac{h_0}{\ell_c^3} \right)^{1/2}}. \quad (4.13)$$

L’équation (4.13) exprime l’équilibre entre les contraintes visqueuse et de Marangoni (termes de gauche) qui contribuent à l’entraînement du film supporté et la succion capillaire (terme de droite) qui y résiste.

Il existe deux limites dans lesquelles le membre de gauche de l’équation (4.13) est simplement d’ordre $\eta U/h_0$. La première est lorsque le gradient de tension de surface est négligeable devant la contrainte visqueuse : la contrainte tangentielle à l’interface est nulle et on retrouve alors la loi de Landau-Levich (2.27). À l’inverse, si la contrainte de Marangoni approche de sa valeur maximale (*i.e.* correspondant à une interface liquide/air rigide), elle devient de l’ordre de la contrainte visqueuse à la paroi solide et l’on obtient à nouveau la loi d’échelle $h_0 \propto \ell_c Ca^{2/3}$. Comme on l’a vu au paragraphe 2.2.2, le calcul complet nous apprend que le préfacteur numérique est k_{LLD} dans le premier cas et $4^{2/3} k_{LLD}$ dans le second.

Enfin, lorsque le gradient de tension de surface est plus petit mais comparable à la contrainte visqueuse, les deux termes doivent être conservés dans le membre de gauche de l’équation (4.13) et le régime correspondant ne peut pas être décrit simplement par une loi d’échelle.

Les expériences présentées dans le paragraphe 3.3.2 nous apprennent dans quel ordre, en terme du nombre capillaire Ca , ces différents régimes se manifestent. Ils sont représentés qualitativement sur la figure 4.4b.

Notons les limites rigide et de contrainte nulle n'ont jamais été observées ensemble pour une solution de tensioactifs de concentration donnée : les données du $C_{12}E_6$ et du $C_{10}TAB$ à basse concentration (figures 3.8b et 3.9) montrent la limite rigide et la début de la transition, tandis que les données du $C_{10}TAB$ à haute concentration donnent à voir la fin de la transition et le retour à la limite de contrainte nulle (figure 3.9). Comme nous le verrons plus loin, c'est la valeur de l'élasticité de surface qui détermine quelle portion de la courbe dessinée sur la figure 4.4b est observée expérimentalement dans l'intervalle de Ca où les hypothèses du modèle (pas de gravité, pas d'inertie) sont vérifiées.

4.2.2 Modèle complet

Hypothèse de tensioactifs insolubles

Comme évoqué à la fin du chapitre 1 (paragraphe 1.2.3), les échanges de tensioactifs entre surface et volume complexifient considérablement la réponse mécanique dilatationnelle des interfaces peuplées de tensioactifs solubles. Les cinétiques d'échanges ne sont pas toujours bien connues et constituent un sujet d'étude en elles-mêmes. Nous souhaitons dans un premier temps nous affranchir de cette complexité et construire un modèle « minimal » en considérant des tensioactifs *insolubles*. Nous discutons dans ce paragraphe l'applicabilité d'une telle hypothèse aux films de $C_{12}E_6$ étudiés dans les expériences introduites au paragraphe 3.3.2.

On peut définir l'échelle de temps typique τ dans les expériences de Frankel et de LLD comme le temps passé par les tensioactifs dans le ménisque dynamique, où l'interface subit un étirement, c'est-à-dire $\tau = \ell/U$. La longueur $\ell \sim \ell_c Ca^{1/3}$ du ménisque dynamique varie entre 20 et 200 μm pour la gamme de nombres capillaires ($Ca = 10^{-6} - 10^{-3}$) testée expérimentalement, de sorte que τ se trouve compris entre 3 et 600 ms. Ce temps doit à présent être comparé au temps caractéristique d'adsorption des tensioactifs à une interface liquide/air, noté τ_{ads} .

Pour le tensioactif non-ionique $C_{12}E_6$, l'adsorption est purement limitée par le transport diffusif des tensioactifs vers l'interface [6] et τ_{ads} a été trouvé expérimentalement [59] de l'ordre de 100 s pour une concentration de 10 cmc. On constate que $\tau \ll \tau_{ads}$ dans toute la gamme de nombres capillaires $Ca = 10^{-6} - 10^{-3}$, si bien que la contribution de l'adsorption aux variations de la concentration de surface Γ peut être considérée comme négligeable. Ceci justifie l'emploi d'une description insoluble pour le $C_{12}E_6$, tensioactif en réalité soluble dans l'eau, aux échelles de temps impliquées ici. Dans cette limite, l'élasticité de Gibbs-Marangoni (équation (1.36)) devient

$$E_{insol} = -\Gamma \frac{\partial \gamma}{\partial \Gamma} \quad \left(\frac{\tau}{\tau_{ads}} \rightarrow 0 \right). \quad (4.14)$$

Nous faisons l'hypothèse supplémentaire que E_{insol} est *constante* – en particulier, indépendante de la concentration de surface Γ . L'équation (4.14) peut alors être intégrée pour trouver l'équation d'état

$$\gamma(\Gamma) = \gamma_0 - E_{insol} \ln \left(\frac{\Gamma}{\Gamma_0} \right), \quad (4.15)$$

où Γ_0 est la concentration de surface du bain liquide, loin du film, et $\gamma_0 = \gamma(\Gamma_0)$ la tension de surface correspondante. Notons que cette équation d'état non-linéaire diffère de l'équation linéarisée (2.13), employée dans la plupart des modèles et en particulier dans les références [77, 96]. Les différences que cela implique, ainsi que les limites de validité de l'équation linéarisée, seront discutées dans la section 4.3.

Équations de base

Comme dans les approches de Landau, Levich et Derjaguin d'une part et de Frankel d'autre part, nous nous plaçons en régime stationnaire et supposons l'existence d'une région, loin du bain liquide, où l'épaisseur du film est uniforme et égale à h_0 (voir figure 4.3). Ainsi qu'il a été précisé au paragraphe précédent, les échanges de tensioactifs entre la surface et l'intérieur du film sont négligés, de même que la diffusion des tensioactifs en surface (la validité de cette dernière hypothèse sera vérifiée au paragraphe 4.3.2). Les équations de l'hydrodynamique présentées au paragraphe 2.1.2 sont écrites dans l'approximation de lubrification $\varepsilon = h_0/\ell \ll 1$, à l'ordre dominant en ε . Sous ces hypothèses, l'épaisseur $h(x)$ du film supporté – ou sa demi-épaisseur dans le cas d'un film libre –, la vitesse verticale $u(x, y)$, la vitesse verticale de surface $u_s(x) = u(x, h(x))$, la pression $P(x, y)$, la tension de surface $\gamma(x)$ et la concentration surfacique en tensioactifs $\Gamma(x)$ sont régies par le système d'équations différentielles couplées suivant :

- Équations de Stokes :

$$\begin{aligned}\partial_x P &= \eta \partial_{yy} u, \\ \partial_y P &= 0,\end{aligned}\tag{4.16}$$

- Équilibre des contraintes normales à l'interface liquide/air :

$$P|_{y=h(x)} = P_0 - \gamma \partial_{xx} h,\tag{4.17}$$

- Équilibre des contraintes tangentielles à l'interface liquide/air :

$$\eta \partial_y u|_{y=h(x)} = \partial_x \gamma,\tag{4.18}$$

- Équation de transport des tensioactifs à l'interface liquide/air :

$$\partial_x (u_s \Gamma) = 0,\tag{4.19}$$

- Conservation de la masse dans le film :

$$\partial_x (\bar{u} h) = 0,\tag{4.20}$$

où

$$\bar{u}(x) = \frac{1}{h(x)} \int_0^{h(x)} u(x, y) dy,\tag{4.21}$$

est la vitesse moyenne dans le film (ou la moitié du film pour un film libre) à une hauteur x .

- Équation d'état (4.15)

Équations adimensionnées

Les champs de tension de surface et de pression sont facilement éliminés du système, au moyen des équations (4.15) et (4.17) respectivement. Les équations de Stokes (4.16), assorties des conditions aux limites $u = u_s$ en $y = h$ et $\partial_x u = 0$ (film libre) ou $u = U$ (film supporté) en $y = 0$, permettent de calculer explicitement le champ de vitesse $u(x, y)$, parabolique selon y (voir figure 4.3). Finalement, seuls trois champs restent à déterminer : l'épaisseur $h(x)$, la vitesse de surface $u_s(x)$ et la concentration de surface $\Gamma(x)$.

Les équations sont adimensionnées comme suit : y et h sont normalisés par h_0 , x par ℓ , γ par γ_0 , u_s par U and Γ par Γ_0 . Comme dans l'approche de Landau, Levich et Derjaguin, le rapport d'aspect $\varepsilon = h_0/\ell \ll 1$ est pris égal à $\text{Ca}^{1/3}$, ce qui revient à considérer que l'équilibre dominant est toujours l'équilibre entre succion capillaire et entraînement visqueux.

Par souci de lisibilité, les variables adimensionnées seront dans la suite notées de la même manière que les grandeurs dimensionnées correspondantes. En cas d'ambiguïté, la nature dimensionnée ou adimensionnée d'une variable sera précisée dans le texte.

Films libres Le système d'équations adimensionnées à résoudre dans le cas d'un film libre est le suivant :

$$h''' = 3 \frac{(1 - u_s h)}{\gamma h^3} + \text{Ma} \frac{h''}{\gamma} \frac{\Gamma'}{\Gamma}, \quad (4.22a)$$

$$u'_s = -\frac{3}{\Lambda} \frac{u_s}{h^2} (1 - u_s h), \quad (4.22b)$$

$$\Gamma' = -\frac{\Gamma}{u_s} u'_s, \quad (4.22c)$$

où la tension de surface γ est donnée par l'équation d'état adimensionnée

$$\gamma(\Gamma) = 1 - \text{Ma} \ln(\Gamma). \quad (4.23)$$

Le système d'équations ci-dessus est contrôlé par deux paramètres sans dimension : le nombre de Marangoni

$$\text{Ma} = \frac{E_{\text{insol}}}{\gamma_0} \quad (4.24)$$

et le « paramètre de rigidité » Λ , défini par

$$\Lambda = \frac{\text{Ma}}{\text{Ca}^{2/3}}. \quad (4.25)$$

Remarquons que le nombre capillaire critique Ca^* identifié dans l'analyse en loi d'échelle (équation (4.12)) correspond à $\Lambda = 1$. Ceci montre que Λ est le paramètre naturel pour décrire la transition entre la limite d'interfaces liquide/air rigides, que l'on retrouve pour $\Lambda \gg 1$, et un régime d'interfaces partiellement rigides, obtenu pour $\Lambda \lesssim 1$.

Films supportés Le système d'équations adimensionnées à résoudre dans le cas d'un film supporté est le suivant :

$$h''' = 6 \frac{[2 - (1 + u_s)h]}{\gamma h^3} + \text{Ma} \frac{h''}{\gamma} \frac{\Gamma'}{\Gamma}, \quad (4.26a)$$

$$u_s' = -\frac{2}{\Lambda} \frac{u_s}{h^2} [3 - (1 + 2u_s)h], \quad (4.26b)$$

$$\Gamma' = -\frac{\Gamma}{u_s} u_s', \quad (4.26c)$$

où la tension de surface γ est toujours donnée par l'équation (4.23) et les paramètres de contrôle sont les mêmes que pour le film libre.

Approximation de faible élasticité

Les systèmes d'équations (4.22) et (4.26) sont pilotés par deux paramètres sans dimensions : le nombre de Marangoni Ma et le paramètre de rigidité Λ . Nous faisons dans la suite l'hypothèse d'une faible élasticité de surface $E \ll \gamma_0$, *i.e.* $\text{Ma} \ll 1$. Cette approximation a pour conséquence de faire disparaître la dépendance explicite en Ma des équations (4.22a) et (4.26a), qui deviennent respectivement

$$h''' = 3 \frac{(1 - u_s h)}{h^3} \quad (4.27)$$

pour les films libres et

$$h''' = 6 \frac{[2 - (1 + u_s)h]}{h^3}, \quad (4.28)$$

pour les films supportés. Les systèmes d'équations (4.22) et (4.26) ne sont alors plus régis que par le paramètre de rigidité Λ .

L'hypothèse $\text{Ma} \ll 1$ sera testée au paragraphe 4.3.2, où l'on comparera les solutions obtenues en résolvant les systèmes complets (4.22) et (4.26) aux solutions des systèmes approchés – c'est-à-dire en remplaçant les équations (4.22a) et (4.26a) par les équations (4.27) et (4.28) respectivement. Notons enfin que, même si la non-linéarité de l'équation d'état (4.15) a disparu des équations approchées (4.27) et (4.28), elle est toujours présente dans les équations (4.22b) et (4.26b).

Conditions aux limites

Les conditions aux limites à fournir pour résoudre des systèmes d'équations précédents sont au nombre de cinq (trois pour l'épaisseur h , une pour la vitesse surfacique u_s et une pour la concentration de surface Γ). Ces conditions sont fixées en une position $x = 0$ dans le film plat (loin du bain de liquide) et en une position $x = -L$, où le raccord entre les ménisques dynamique et statique est effectué (voir figure 4.3). Elles s'écrivent

$$h(0) = 1, \quad h'(0) = 0, \quad h''(0) = a, \quad (4.29a)$$

$$u_s(0) = 1, \quad (4.29b)$$

$$\Gamma(-L) = 1, \quad (4.29c)$$

où a est un petit paramètre égal à 10^{-3} . Notons que les résultats ne dépendent pas de la longueur L à partir du moment où celle-ci est suffisamment grande pour que la courbure $h''(-L)$ au pied du ménisque dynamique ait convergé vers une valeur constante, notée $h''(-\infty)$, comme on le verra au paragraphe 4.3.1.

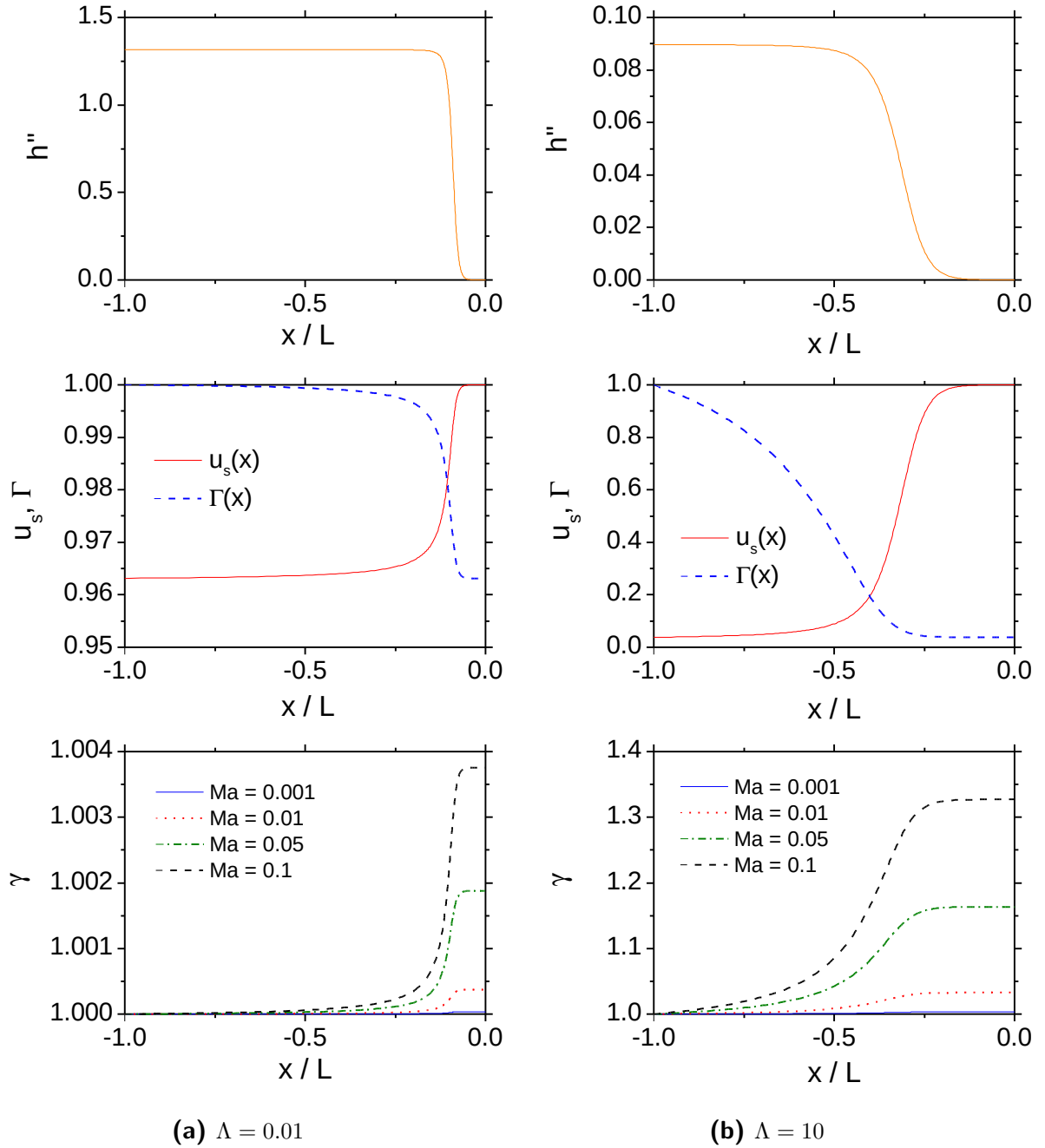


Figure 4.5 – Variations spatiales de la courbure h'' , de la vitesse interfaciale u_s , de la concentration de surface Γ et de la tension de surface γ dans le ménisque dynamique d'un film *libre*, calculées pour deux valeurs distinctes du paramètres de rigidité Λ . La position $x = 0$ se situe dans le film plat, tandis que $x = -L$ est la position du raccord entre ménisques dynamique et statique. Pour un nombre de Marangoni Ma fixé, les variations de γ ont été déduites de celles de Γ *via* l'équation d'état (4.23).

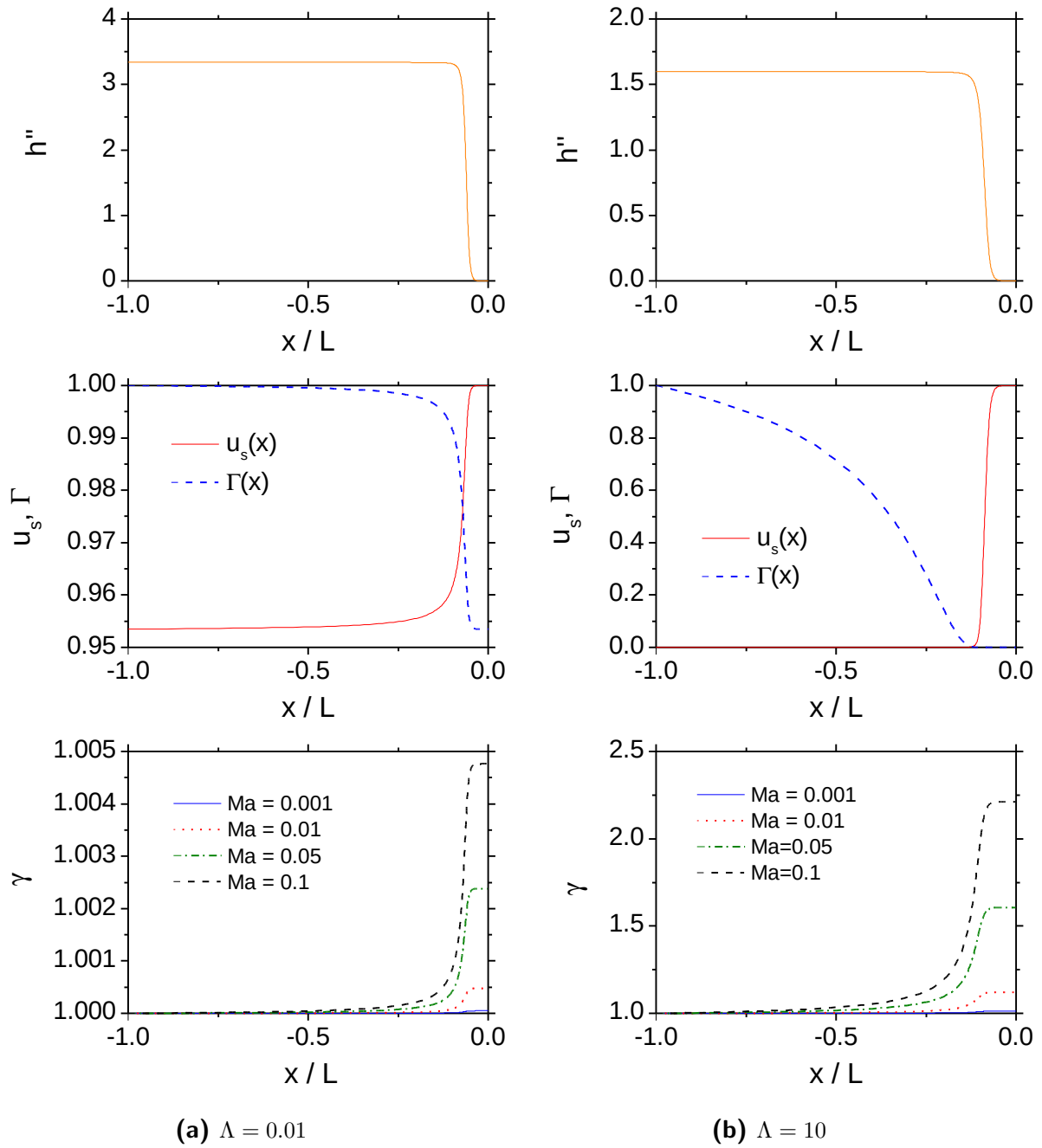


Figure 4.6 – Mêmes grandeurs que sur la figure 4.5, calculées cette fois dans le cas d'un film *supporté*.

4.3 Résultats du modèle et ajustement des données expérimentales

Les systèmes d'équations (4.22) et (4.26) sont résolus numériquement grâce au logiciel de continuation AUTO-07p [35]. Tous les résultats présentés dans cette section ont été obtenus dans le cadre de l'approximation $Ma \ll 1$ – *i.e.* en remplaçant les équations (4.22a) et (4.26a) par les équations (4.27) et (4.28) respectivement – à l'exception de certaines courbes de la figure 4.7, pour lesquelles les systèmes complets ont été résolus afin de tester l'approximation $Ma \ll 1$.

4.3.1 Variations spatiales dans le ménisque dynamique

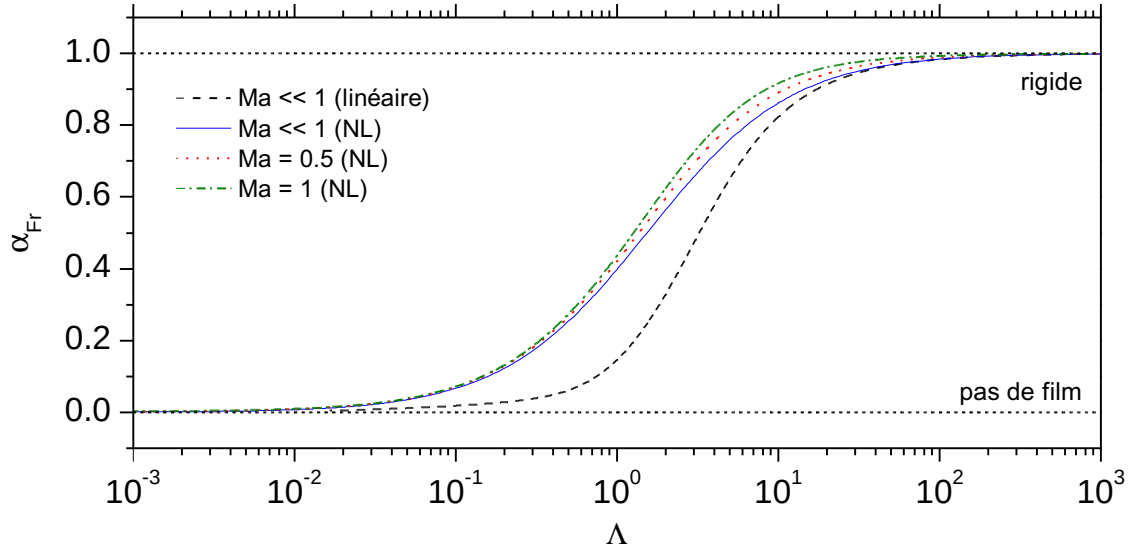
À Λ fixé, l'épaisseur h , la vitesse surfacique u_s et la concentration de surface Γ sont calculées en chaque point du ménisque dynamique. Dans le cas d'un film libre, la courbure h'' de l'interface (en haut), la vitesse u_s et la concentration Γ de surface (au milieu) et la tension de surface γ (en bas) sont représentées sur la figure 4.5 en fonction de la coordonnée verticale x , normalisée par la longueur L du domaine. Les profils de tension de surface sont calculés à partir de l'équation d'état (4.23) pour diverses valeurs du nombre de Marangoni Ma . Deux valeurs du paramètre de rigidité sont présentées : $\Lambda = 0.01$ (figure 4.5a), correspondant à une interface liquide/air de contrainte presque nulle, et $\Lambda = 10$ (figure 4.5b), correspondant à une interface pratiquement rigide. Les mêmes grandeurs (h'' , u_s , Γ et γ), calculées dans le cas d'un film supporté, sont montrées sur la figure 4.6.

Un premier résultat important à noter sur les figures 4.5 et 4.6 est que la courbure h'' tend vers une constante $h''(-\infty)$ à l'approche de la jonction avec le ménisque statique, en $x/L = -1$. Ceci nous permettra, en égalisant cette valeur asymptotique avec la courbure en haut du ménisque statique, d'obtenir l'épaisseur h_0 du film plat, comme nous le verrons au paragraphe 4.3.2. La vitesse interfaciale u_s converge également vers une valeur finie $u_s(-\infty)$ au niveau du ménisque statique $x/L = -1$. La concentration et la tension de surface, fixées à 1 en $x/L = -1$, tendent quant à elles vers des valeurs finies, respectivement notées $\Gamma(0)$ et $\gamma(0)$, à l'approche du film plat en $x/L = 0$. Les valeurs limites $h''(-\infty)$, $u_s(-\infty)$, $\Gamma(0)$ et $\gamma(0)$ sont bien définies car indépendantes de la longueur L du domaine de calcul.

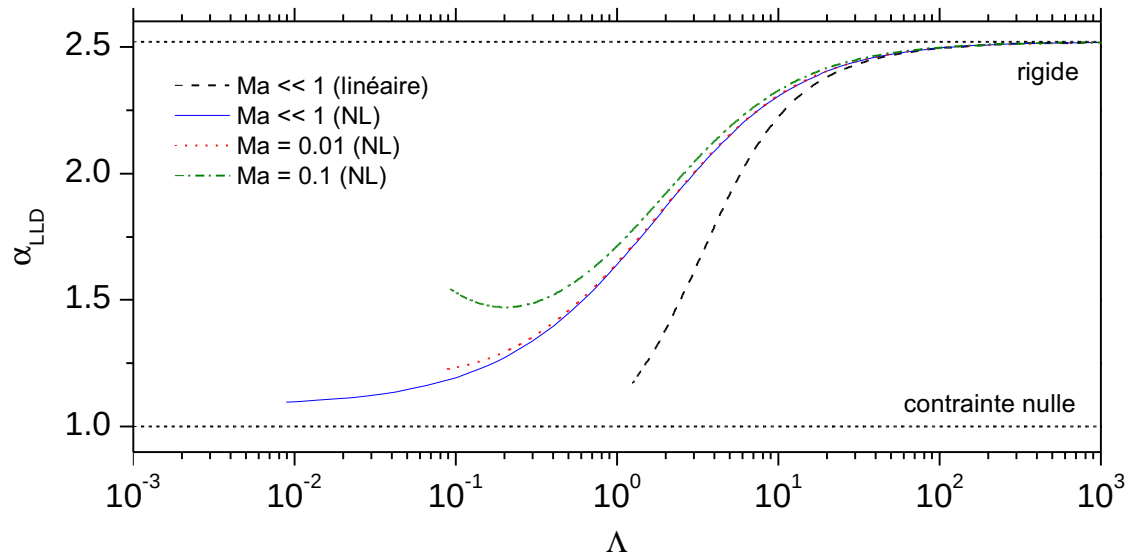
Notons enfin que la différence de tension de surface $\Delta\gamma \equiv \gamma(0) - 1$ de part et d'autre du ménisque dynamique est 100 à 1000 fois plus faible pour $\Lambda = 0.01$ que pour $\Lambda = 10$, ce qui est cohérent avec le passage d'une contrainte interfaciale pratiquement nulle pour $\Lambda \ll 1$ à une interface rigide pour $\Lambda \gg 1$. Conformément à l'intuition, $\Delta\gamma$ est d'autant plus grand, à Λ fixé, que le nombre de Marangoni est grand, c'est-à-dire que l'élasticité de surface est grande.

4.3.2 Courbes maîtresses pour l'épaisseur du film

L'épaisseur h_0 du film plat (ou sa demi-épaisseur dans le cas d'un film libre) est obtenue en raccordant la courbure $h''(-\infty)$ à la base du ménisque dynamique, déterminée numériquement, à la courbure en haut du ménisque statique. La condition de raccord des courbures (2.26), déjà rencontrée dans le cadre des modèles de Landau-



(a) Film libre



(b) Film supporté

Figure 4.7 – L'épaissement α_i ($i = \text{Fr}$ ou $i = \text{LLD}$) est tracé en fonction du paramètre de rigidité Λ pour (a) un film libre et (b) un film supporté. Les différentes courbes ont été obtenues sous différentes hypothèses : équation d'état *non-linéaire* et $\text{Ma} \ll 1$ (lignes en traits pleins), équation d'état *linéaire* et $\text{Ma} \ll 1$ (lignes en tirets), équation d'état non-linéaire et valeurs finies pour Ma (lignes en pointillés et en traits mixtes).

Levich-Derjaguin et de Frankel, s'écrit sous forme adimensionnée :

$$\frac{h_0}{\ell_c} = \frac{h''(-\infty)}{\sqrt{2}} \text{Ca}^{2/3}. \quad (4.30)$$

L'épaisseur h_0 est une fonction du paramètre de rigidité Λ , dont dépend la courbure $h''(-\infty)$, mais aussi explicitement du nombre de Marangoni car $\text{Ca}^{2/3} = \text{Ma}/\Lambda$. Une manière d'obtenir une courbe maîtresse dépendant uniquement de Λ consiste à considérer l'épaississement α_i ($i = \text{Fr}$ pour un film libre et $i = \text{LLD}$ pour un film supporté) défini par

$$\alpha_i \equiv \frac{h_0}{h_i} = \frac{h''(-\infty)}{\sqrt{2} k_{\text{LLD}}} \quad (i = \text{Fr} \quad \text{ou} \quad i = \text{LLD}), \quad (4.31)$$

où la courbure $h''(-\infty)$ est calculée dans le cas du film libre pour $i = \text{Fr}$ et dans le cas du film supporté pour $i = \text{LLD}$. L'épaississement α_i est simplement le rapport entre l'épaisseur calculée dans notre modèle avec interfaces élastiques (équation (4.30)) et l'épaisseur prédite dans le cadre des modèles historiques (h_{Fr} donnée par la loi de Frankel (2.30) pour les films libres avec interfaces rigides, h_{LLD} donnée par la loi de Landau-Levich (2.27) pour les films supportés avec interface liquide/air sans contrainte) et ne dépend plus que de Λ . Plusieurs courbes maîtresses $\alpha_i(\Lambda)$, obtenues sous différentes hypothèses, sont présentées sur la figure 4.7, à la fois dans le cas des films libres (figure 4.7a) et dans celui des films supportés (figure 4.7b).

Une différence importante entre notre modèle et ceux de la littérature est la non-linéarité de l'équation d'état. Les courbes bleues en traits pleins ont été obtenues avec l'équation d'état non-linéaire (4.15), tandis que les courbes en tirets noirs correspondent à l'équation d'état linéaire (2.13), utilisée notamment dans les références [77, 96]. Dans les deux cas, l'hypothèse de faible élasticité ($\text{Ma} \ll 1$) est faite. Enfin, les courbes en pointillés rouges et en traits mixtes verts ont été calculées avec les systèmes complets (4.22) et (4.26) (*i.e.* sans l'approximation $\text{Ma} \ll 1$) pour différentes valeurs du nombre de Marangoni. Toutes ces courbes, ainsi que les hypothèses qui les sous-tendent, sont discutées dans les paragraphes qui suivent.

Limites $\Lambda \ll 1$ et $\Lambda \gg 1$

Commençons par examiner le comportement asymptotique des courbes de la figure 4.7 dans les limites $\Lambda \ll 1$ et $\Lambda \gg 1$. Dans le cas des films libres (figure 4.7a), la limite rigide, correspondant à un épaississement de 1, est retrouvée pour $\Lambda \gg 1$, autrement dit à grand nombre de Marangoni ou encore à petit nombre capillaire. Lorsque Λ diminue – c'est-à-dire lorsque Ca augmente à Ma fixé ou bien lorsque Ma diminue à Ca fixé – l'épaississement α_{Fr} (donc l'épaisseur du film) décroît. Ces résultats sont en accord qualitatif avec les observations expérimentales décrites au paragraphe 3.3.2. Pour $\Lambda \ll 1$, l'épaississement tend vers 0, ce qui signifie en pratique l'absence de film. En effet, les contraintes tangentielles aux interfaces deviennent pratiquement nulles, si bien qu'il n'y a plus de moteur pour la formation du film. Notons enfin que les régimes asymptotiques $\Lambda \ll 1$ et $\Lambda \gg 1$ sont indépendants des hypothèses faites sur Ma et de l'équation d'état utilisée.

Dans le cas des films supportés (figure 4.7b), l'épaississement maximal $4^{2/3} \approx 2.52$, correspondant à la limite rigide, est atteint pour de grandes valeurs de Λ , quelles que soient les hypothèses et l'équation d'état. Comme dans le cas des films libres, l'épaississement décroît lorsque Λ diminue, ce qui est cohérent avec les résultats expérimentaux

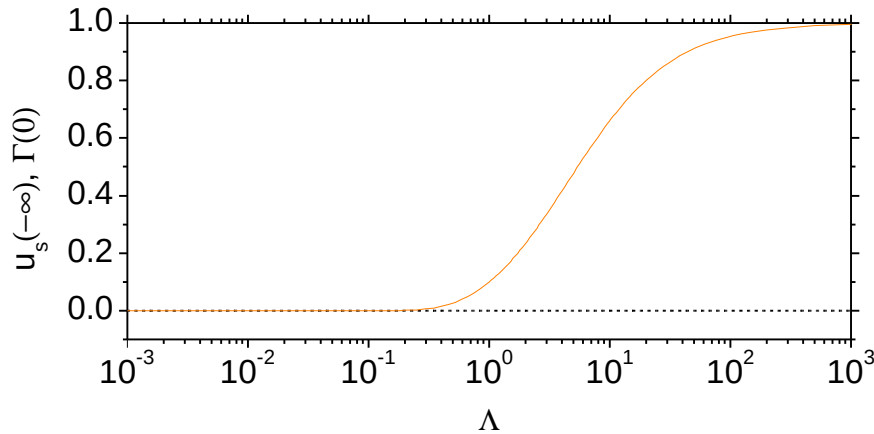


Figure 4.8 – La vitesse de surface $u_s(-\infty)$ au niveau du raccord entre les ménisques dynamique et statique est représentée en fonction du paramètre de rigidité Λ pour un film supporté. En raison de la conservation du nombre de tensioactifs à l'interface (équation (4.19)), $u_s(-\infty)$ est égale à la concentration de surface Γ_0 des tensioactifs dans le film plat.

du paragraphe 3.3.2. En revanche, la limite de contrainte nulle n'est pas retrouvée pour $\Lambda \ll 1$: toutes les courbes s'arrêtent avant d'avoir rejoint la limite $\alpha_{LLD} = 1$. Ceci est dû à une perte de convergence des solutions aux petites valeurs de Λ , liée à l'impossibilité pour la vitesse interfaciale de prendre des valeurs négatives dans le cadre d'une description de tensioactifs insolubles.

Pour des tensioactifs insolubles, la conservation de la matière à l'interface (équation (4.19)) relie étroitement la vitesse interfaciale u_s à la concentration de surface Γ . Elle impose en particulier $u_s(0)\Gamma(0) = u_s(-\infty)\Gamma(-\infty)$ (en notations dimensionnées), soit $\Gamma(0) = u_s(-\infty)$ (en notations adimensionnées). Comme illustré sur la figure 4.8 dans le cas d'un film supporté, la concentration $\Gamma(0)$ dans le film plat tends vers 0 quand Λ décroît, mais ne peut, physiquement, devenir négative. La vitesse de surface $u_s(-\infty)$ à la jonction avec le ménisque statique fait donc de même. Au contraire, Stebe *et al.* ont montré [100] que, dans le cas de tensioactifs solubles, l'équation (4.19) se trouve modifiée et autorise des vitesses interfaciales négatives, ce qui permet de retrouver la limite $\alpha_{LLD} = 1$ pour $\Lambda \ll 1$. Ainsi, les courbes présentées sur la figure 4.7b s'arrêtent lorsque $u_s(-\infty)$ s'annule et cette limite est intrinsèque à la description insoluble des tensioactifs.

Équation d'état linéaire vs non-linéaire

Dans le cadre de l'approximation $Ma \ll 1$, seules les équations (4.22b) et (4.26b) sont affectées par le choix de l'équation d'état. Ces équations proviennent en effet de l'équilibre des contraintes tangentielles, dans lequel le gradient de tension de surface s'écrit $\partial_x \gamma = -E_{insol} \Gamma' / \Gamma$ dans le cas non-linéaire, au lieu de $\partial_x \gamma = -E_{insol} \Gamma' / \Gamma_0$ dans le cas linéaire. En utilisant la conservation des tensioactifs à l'interface (équation (4.22c)), le gradient de tension de surface devient $\partial_x \gamma = E_{insol} u'_s / u_s$ dans le cas non-linéaire. Dans le cas linéaire, en revanche, il prend la forme $\partial_x \gamma = E_{insol} u_s^* u'_s / u_s^2$ faisant intervenir la vitesse interfaciale $u_s^* = u_s(-\infty)$ au raccord entre ménisque dynamique et statique, quantité devant être déterminée *a posteriori*.

Les courbes maîtresses $\alpha_i(\Lambda)$ obtenues avec l'équation d'état linéaire (en tirets sur la figure 4.7) correspondent aux résultats de Seiwert *et al.* [96] pour les films libres et à

ceux de Park [77] pour les films supportés. La comparaison avec les résultats de notre modèle incluant l'équation d'état non-linéaire (en traits pleins sur la figure 4.7) révèle les différences suivantes :

- i) L'équation d'état linéaire donne lieu à des transitions plus abruptes entre les limites rigides et de contrainte nulle : les transitions s'étendent sur deux décades en Λ , au lieu de trois pour l'équation d'état non-linéaire.
- ii) L'utilisation de l'équation d'état linéaire peut mener à une sous-estimation significative de l'épaisseur du film (jusqu'à un facteur 3 pour $\Lambda \sim 1$ dans le cas d'un film libre).

Validité de l'approximation $Ma \ll 1$

Le terme de Marangoni a été négligé dans les équations (4.22a), (4.26a) et (4.23) en faisant l'hypothèse que $Ma \ll 1$. La figure 4.7 permet de comparer les courbes $\alpha_i(\Lambda)$ obtenues en résolvant les systèmes complets pour des valeurs données de Ma (lignes en pointillés et en traits mixtes) aux courbes obtenues en résolvant les systèmes approchés (traits pleins).

Dans le cas des films libres, toutes les prédictions du modèle complet se superposent à la solution approchée tant que $Ma \lesssim 0.1$. Au-delà de cette valeur, la courbe $\alpha_{Fr}(\Lambda)$ dépend explicitement de Ma et s'écarte de la solution approchée. Dans le cas des films supportés, on constate que la limite de validité de l'approximation $Ma \ll 1$ se situe autour de $Ma \lesssim 0.01$. Numériquement, la limite de validité $Ma \lesssim 0.1$ pour les films libres correspond à des élasticités de surface $E_{insol} \lesssim 3$ mN/m, tandis que la limite $Ma \lesssim 0.01$ pour les films supportés requiert $E_{insol} \lesssim 0.3$ mN/m. Le domaine d'application de l'hypothèse $Ma \ll 1$ dépend ainsi de la configuration considérée (film libre ou film supporté).

Influence de la diffusion de surface

Examinons enfin un dernier effet, précédemment négligé dans notre modèle : la diffusion des tensioactifs au sein des interfaces liquide/air. L'influence de la diffusion de surface a déjà été étudiée par Park [77] pour les films déposés sur une plaque mais n'a pas été traitée, à notre connaissance, pour films libres. Si l'on autorise les tensioactifs à diffuser à l'interface avec un coefficient D_s , l'équation (dimensionnée) de conservation des tensioactifs (4.19) doit être remplacée par

$$\partial_x(u_s \Gamma) = D_s \partial_{xx} \Gamma. \quad (4.32)$$

Cette équation étant d'ordre 2 pour la concentration de surface Γ , il est nécessaire de rajouter une condition aux limites sur la dérivée de Γ , que nous supposons être une condition de flux nul au niveau du film plat, *i.e.* $\Gamma'(0) = 0$. Le nouveau système d'équations est explicité dans l'annexe A dans le cas des films libres ; son adimensionnement fait apparaître le nombre de Péclet, défini par

$$Pe \equiv \frac{U\ell}{D_s}. \quad (4.33)$$

Dans l'approximation des faibles élasticités $Ma \ll 1$, on obtient une famille de courbes $\alpha_{Fr}(\Lambda)$ paramétrée par Pe , dont certaines sont présentées sur la figure 4.9. La courbe noire en trait plein représente la solution en l'absence de diffusion de surface ($D_s = 0$,

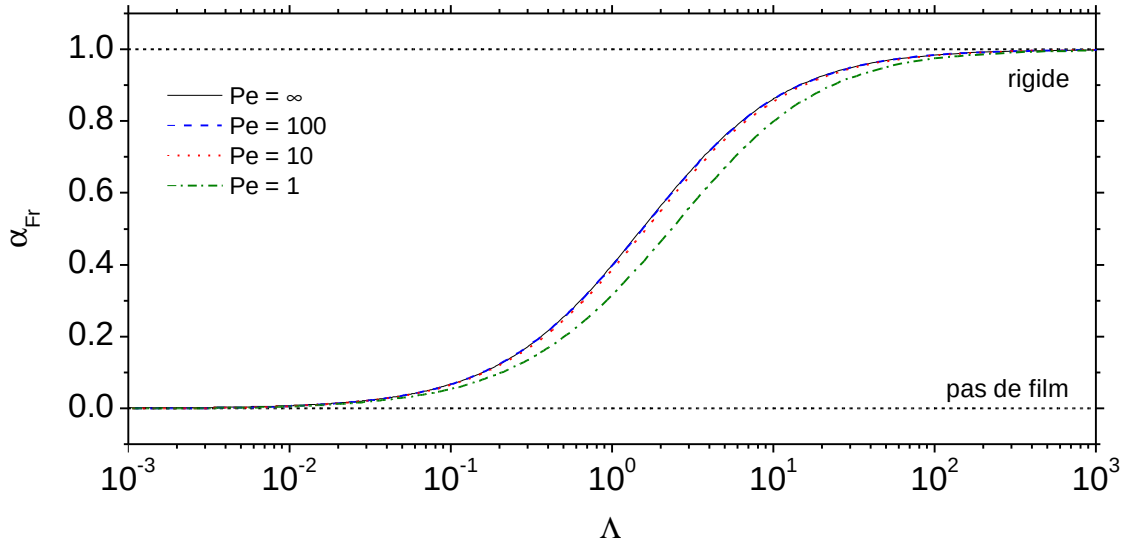


Figure 4.9 – L'épaissement α_{Fr} est tracé en fonction du paramètre de rigidité Λ pour un film libre, en présence de diffusion des tensioactifs aux interfaces liquide/air. Les différentes courbes ont été obtenues pour différentes valeurs du nombre de Péclet Pe ; la solution pour $Pe = \infty$ correspond à la courbe en trait plein de la figure 4.7a.

$Pe = \infty$), tandis que les courbes en tirets, pointillés et trait mixte ont été obtenues pour les valeurs finies du nombre de Péclet données dans la légende. On constate que les courbes à Pe fini se superposent à la limite $Pe = \infty$ tant que $Pe \gtrsim 100$ et commencent à s'en démarquer seulement pour $Pe \lesssim 10$. L'épaisseur du film entraîné est alors inférieure à celle prédite dans la limite $Pe = \infty$ et l'effet est maximal pour $\Lambda \sim 1 - 10$.

Il peut être commode de réécrire le nombre de Péclet comme $Pe = Pe' Ca^{4/3}$ avec $Pe' \equiv \gamma \ell_c / D_s \eta$ un nombre adimensionné ne dépendant cette fois que des propriétés des tensioactifs. Pour le $C_{12}E_6$, le coefficient de diffusion de surface est $D_s = 3.8 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ [43], d'où un nombre de Péclet modifié $Pe' \approx 10^8$. Pour la gamme de nombres capillaires testée expérimentalement $Ca = 10^{-6} - 10^{-3}$, le nombre de Péclet varie donc entre 1 et 10^4 . L'approximation $Pe = \infty$ est donc pleinement valide pour $Ca > 10^{-5}$, mais on peut s'attendre à observer expérimentalement l'effet de la diffusion de surface pour $Ca \sim 10^{-6}$, ce qui semble être le cas sur la figure 3.8.

4.3.3 Comparaison aux données expérimentales

Nous souhaitons à présent confronter les prédictions de nos modèles aux données expérimentales sur l'épaisseur des films en fonction du nombre capillaire (paragraphe 3.3.2). En fixant une valeur pour le nombre de Marangoni Ma , les courbes maîtresses $\alpha_i(\Lambda)$ permettent de prédire l'épaisseur h_0 en fonction du nombre capillaire Ca . La combinaison des équations (4.30) et (4.31) conduit en effet à

$$h_0(Ca) = k_{LLD} \ell_c Ca^{2/3} \times \alpha_i \left(\frac{Ma}{Ca^{2/3}} \right) \quad (i = Fr \quad \text{ou} \quad i = LLD), \quad (4.34)$$

où l'on a remplacé Λ par sa définition en fonction de Ma et Ca (équation (4.25)). On obtient ainsi une famille de courbes théoriques $h_0(Ca)$ paramétrées par le nombre de Marangoni Ma , comme l'illustre la figure 4.10.

Pour les films libres (figure 4.10a) comme pour les films supportés (figure 4.10b), les

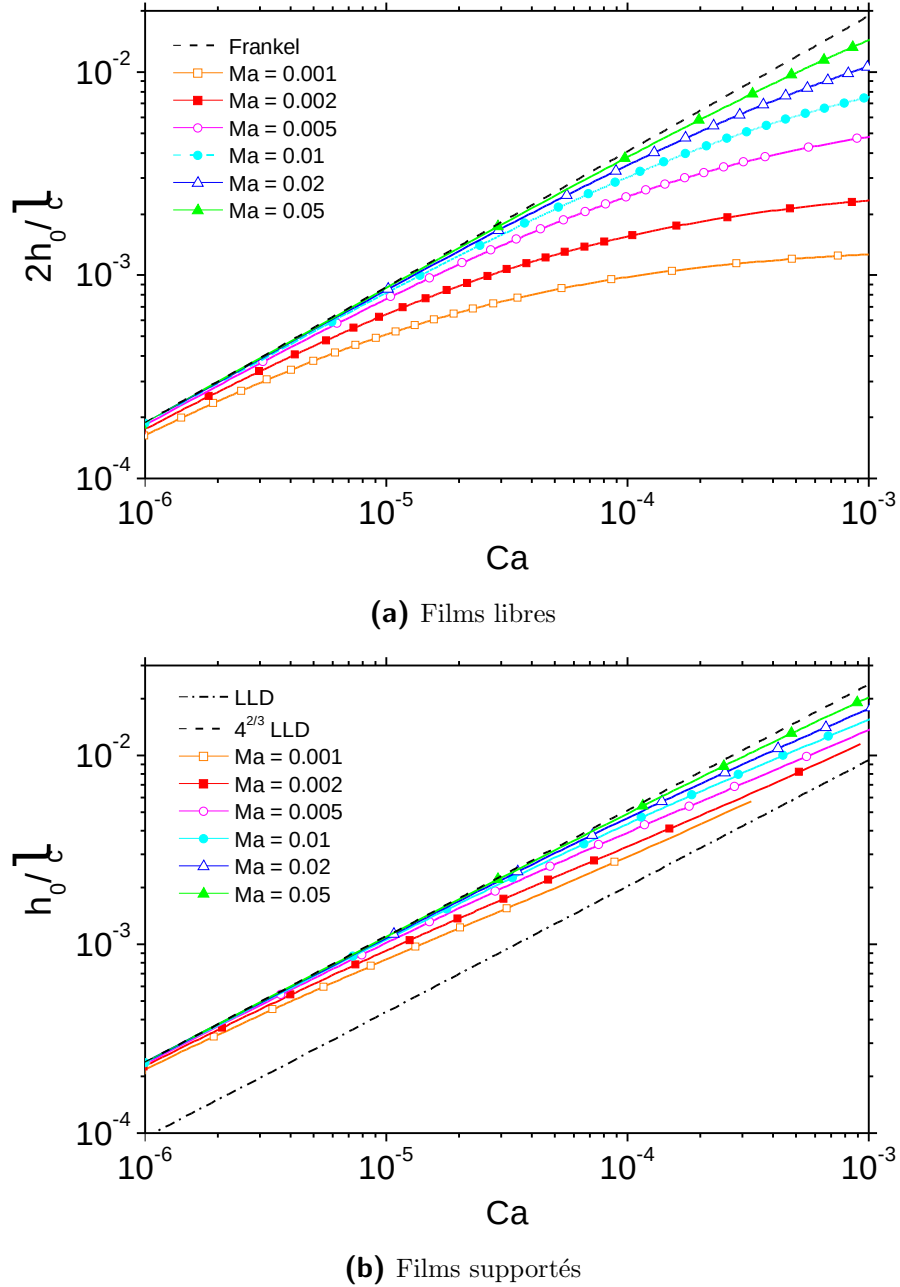


Figure 4.10 – La demi-épaisseur (respectivement l'épaisseur) h_0 du film plat prédite par l'équation (4.34), normalisée par la longueur capillaire ℓ_c , est tracée en fonction du nombre capillaire Ca pour des films libres (a) (respectivement supportés (b)). Les différents symboles/couleurs correspondent à différentes valeurs du nombre de Marangoni Ma . Les lignes en tirets matérialisent la limite des interfaces liquide/air rigides (loi de Frankel (2.30) pour les films libres, loi de LLD (2.27) avec préfacteur $4^{2/3}$ pour les films supportés), tandis que la ligne en trait mixte est la loi de LLD (2.27), *i.e.* la limite d'une contrainte nulle à l'interface liquide/air d'un film supporté.

	$C_{12}E_6$	3 cmc	10 cmc
Films libres	$Ma \times 10^3$	16^{+2}_{-3}	$5.0^{+1.5}_{-1.0}$
	$E_{\text{insol}} \text{ (mN/m)}$	$0.54^{+0.08}_{-0.09}$	$0.17^{+0.05}_{-0.03}$
Films supportés	$Ma \times 10^3$	18^{+7}_{-8}	$4.7^{+1.3}_{-1.9}$
	$E_{\text{insol}} \text{ (mN/m)}$	$0.59^{+0.21}_{-0.27}$	$0.15^{+0.04}_{-0.06}$

Table 4.1 – Nombres de Marangoni Ma obtenus par ajustement des données expérimentales pour des films libres et supportés, générés à partir de solutions de $C_{12}E_6$ de concentrations égales à 3 cmc et 10 cmc (voir figure 4.11). L'élasticité de surface correspondante $E_{\text{insol}} = \gamma_0 Ma$ a été déduite en prenant les valeurs expérimentales de la tension de surface $\gamma_0 = 34.5 \text{ mN/m}$ à 22°C pour les films libres [89] et $\gamma_0 = 32.3 \text{ mN/m}$ à 25°C pour les films supportés [33].

courbes théoriques $h_0(\text{Ca})$ se superposent à la limite rigide (tirets) à petits nombres capillaires et s'en éloignent progressivement lorsque Ca augmente ; cette déviation survient d'autant plus tôt que le nombre de Marangoni est faible. Toutes ces observations sont cohérentes avec les comportements qualitatifs prédits par l'analyse en lois d'échelles (figure 4.4). Notons que, dans le cas des films libres (figure 4.10a), les courbes $h_0(\text{Ca})$ n'atteignent pas véritablement un régime indépendant de la vitesse aux grands Ca dans la gamme de paramètres pertinente pour les expériences. De plus, comme évoqué au paragraphe 4.3.2, la limite de contrainte nulle n'est pas retrouvée aux grands Ca pour les films supportés : les courbes $h_0(\text{Ca})$ s'arrêtent lorsque la vitesse en surface s'annule en raison de l'insolubilité des tensioactifs.

Ajustement des données expérimentales

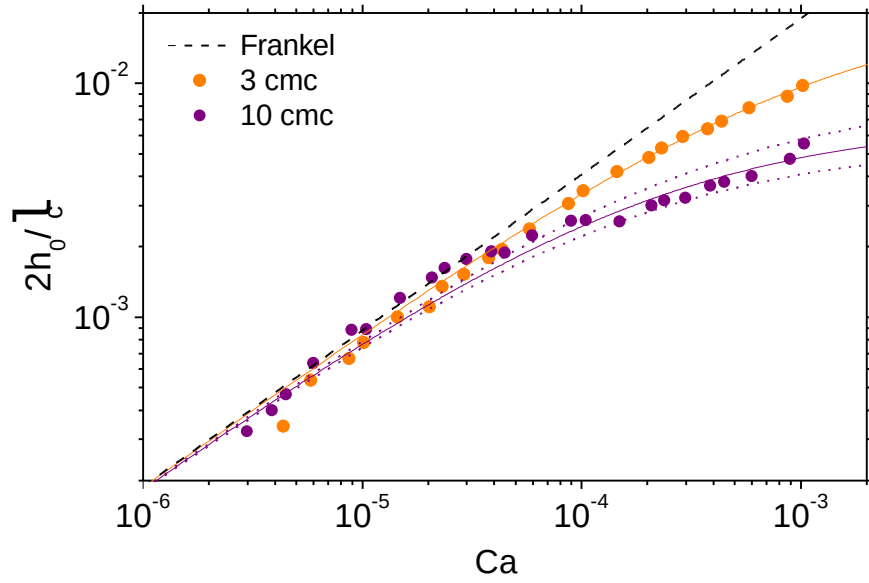
Afin de pouvoir ajuster les données expérimentales avec les courbes théoriques données par l'équation (4.34), il est nécessaire d'avoir une expression analytique des courbes maîtresses $\alpha_i(\Lambda)$. Ces expressions, obtenues en ajustant sur les courbes $\alpha_i(\Lambda)$ des fonctions de forme adéquate avec quatre paramètres, sont les suivantes :

$$\alpha_{\text{Fr}}(\Lambda) \approx \frac{1}{2} \left[1 - \tanh \left(186.3 - 186.1 \Lambda^{0.002601} \right) \right], \quad (4.35)$$

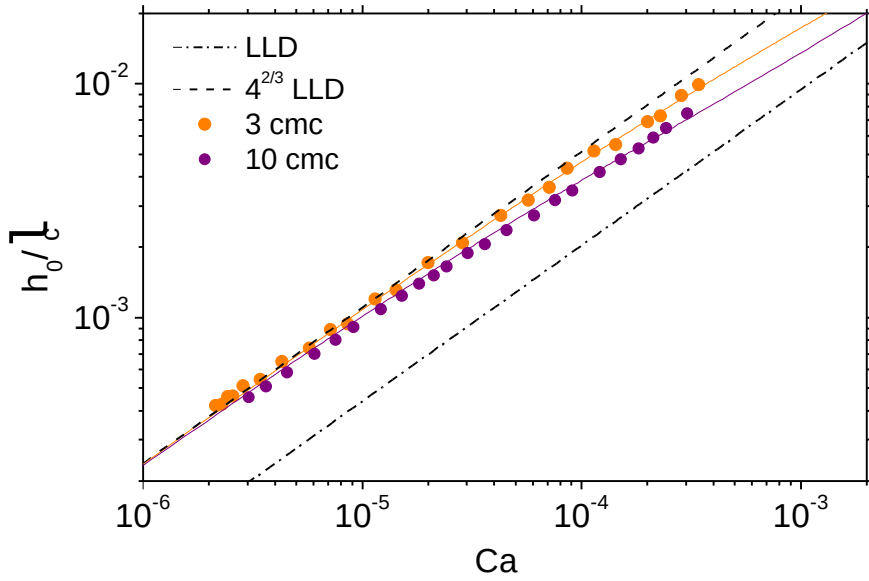
$$\alpha_{\text{LLD}}(\Lambda) \approx \frac{1}{2} \left[3.603 - 1.436 \tanh \left(15.75 - 15.52 \Lambda^{0.02958} \right) \right]. \quad (4.36)$$

L'expression analytique (4.34) de l'épaisseur h_0 en fonction du nombre capillaire Ca est ajustée aux données expérimentales sur les films de $C_{12}E_6$ (figure 3.8) en utilisant le nombre de Marangoni Ma comme paramètre ajustable. Les ajustements sont présentés sur la figure 4.11 (lignes en traits pleins) pour deux concentrations en $C_{12}E_6$: 3 cmc et 10 cmc. Les valeurs du nombre de Marangoni extraites, ainsi que les élasticités de surface E_{insol} correspondantes, sont données dans la table 4.1. L'intervalle de confiance sur le nombre de Marangoni correspond aux valeurs hautes et basses associées à des courbes théoriques encadrant « raisonnablement » bien les données (lignes en pointillés sur la figure 4.11).

Comme on le voit sur la figure 4.11, les courbes théoriques s'ajustent bien aux données expérimentales, ce qui étaye notre hypothèse forte d'une élasticité de surface constante (en particulier indépendante de l'épaisseur du film). La table 4.1 montre en outre que, pour une concentration en tensioactifs donnée, les données relatives aux films libres et supportés sont décrites par la *même* valeur d'élasticité de surface E_{insol} . Ceci met en



(a) Films libres



(b) Films supportés

Figure 4.11 – La demi-épaisseur (respectivement l'épaisseur) h_0 , normalisée par la longueur capillaire ℓ_c , est tracée en fonction du nombre capillaire Ca pour des films libres (a) (respectivement supportés (b)). Les symboles correspondent aux données expérimentales de la figure 3.8 pour des solutions de $C_{12}E_6$ de concentrations égales à 3 cmc et 10 cmc. Les lignes pleines sont des ajustements à l'aide de l'expression (4.34) tirée de notre modèle et les lignes en pointillés donnent une estimation de l'erreur maximale sur le paramètre d'ajustement Ma . Finalement, les lignes en tirets matérialisent la limite des interfaces liquide/air rigides, tandis que la ligne en trait mixte est la loi de LLD (2.27), correspondant à une contrainte nulle à l'interface liquide/air d'un film supporté.

évidence que l'élasticité de surface – dans la limite insoluble considérée ici – est une propriété inhérente à une solution de tensioactifs. Notons enfin que les valeurs de E_{insol} que nous trouvons sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par Prins *et al.* ($E = 0.45 - 1.2$ mN/m) [83] par mesures directes dans des films minces de SDS à une concentration de 3 cmc.

Gradients de concentration et de tension de surface

À présent que les nombres de Marangoni Ma , *i.e.* les élasticités de surface, correspondant aux expériences ont été déterminés, le paramètre de rigidité Λ peut être directement converti en nombre capillaire Ca . En particulier, on peut obtenir la dépendance de la concentration de surface $\Gamma(0)$ dans le film plat, et donc la tension de surface $\gamma(0)$ *via* l'équation d'état, en fonction de Ca .

Pour les valeurs particulières de Ma présentées dans la table 4.1, la différence de concentration de surface (adimensionnée) de part et d'autre du ménisque dynamique, définie comme $\Delta\Gamma \equiv 1 - \Gamma(0)$, est tracée sur la figure 4.12 en fonction du nombre capillaire (graphes de gauche). Pour les films libres (figure 4.12a) comme pour les films suportés (figure 4.12b), la variation de concentration de surface $\Delta\Gamma$ augmente avec Ca , jusqu'à devenir de l'ordre de l'unité. La linéarisation de l'équation d'état (4.15) pour de petites variations de la concentration de surface n'est donc plus justifiée pour $Ca \gtrsim 10^{-4}$ et introduit les biais discutés précédemment dans le paragraphe 4.3.2.

À partir de l'équation d'état (4.23), on peut déduire la différence de tension de surface (adimensionnée) de part et d'autre du ménisque dynamique, définie comme $\Delta\gamma \equiv \gamma(0) - 1$, en fonction du nombre capillaire (figure 4.12, graphes de droite) pour les valeurs particulières de Ma données dans la table 4.1. La variation de tension de surface $\Delta\gamma$ augmente avec Ca mais ne dépasse pas quelques pourcents dans l'intervalle de nombres capillaires exploré expérimentalement.

Numériquement, la différence de tension de surface entre une solution de $C_{12}E_6$ de concentration 3 cmc ($Ma \approx 0.018$) et le film libre généré à partir de ce bain à une vitesse $U \approx 2$ mm/s ($Ca \approx 6 \times 10^{-5}$) est $\Delta\gamma \approx 0.2$ mN/m. Nous verrons au chapitre 7 que cette valeur, combinée à une estimation du gradient de tension de surface dans la partie supérieure du film (non-stationnaire et donc pas décrite par le présent modèle, voir paragraphe 3.3.1), conduit à des gradients de tension de surface globaux en accord avec les mesures expérimentales récentes de Caps *et al.* [1].

4.4 Mesures indépendantes de l'élasticité de surface

L'ajustement des données expérimentales $h_0(Ca)$ (figure 4.11) a permis de déterminer des valeurs pour l'élasticité de surface E_{insol} – dans la limite insoluble – de solutions de $C_{12}E_6$ de concentration 3 cmc et 10 cmc (table 4.1). Étant données les hypothèses fortes du modèle (tensioactifs insolubles, élasticité de surface constante) il semble nécessaire de confronter les valeurs de E_{insol} ainsi extraites à des valeurs mesurées de manière indépendante.

À notre connaissance, il n'existe pas, pour le $C_{12}E_6$, de mesures directes de l'élasticité de surface dans les films minces, comme celles que Prins *et al.* [83] ont réalisées sur des films de SDS. Les élasticités de surface de solutions de $C_{12}E_6$ ont été mesurées dans un tensiomètre à goutte pendante [62], mais seulement à des concentrations inférieures

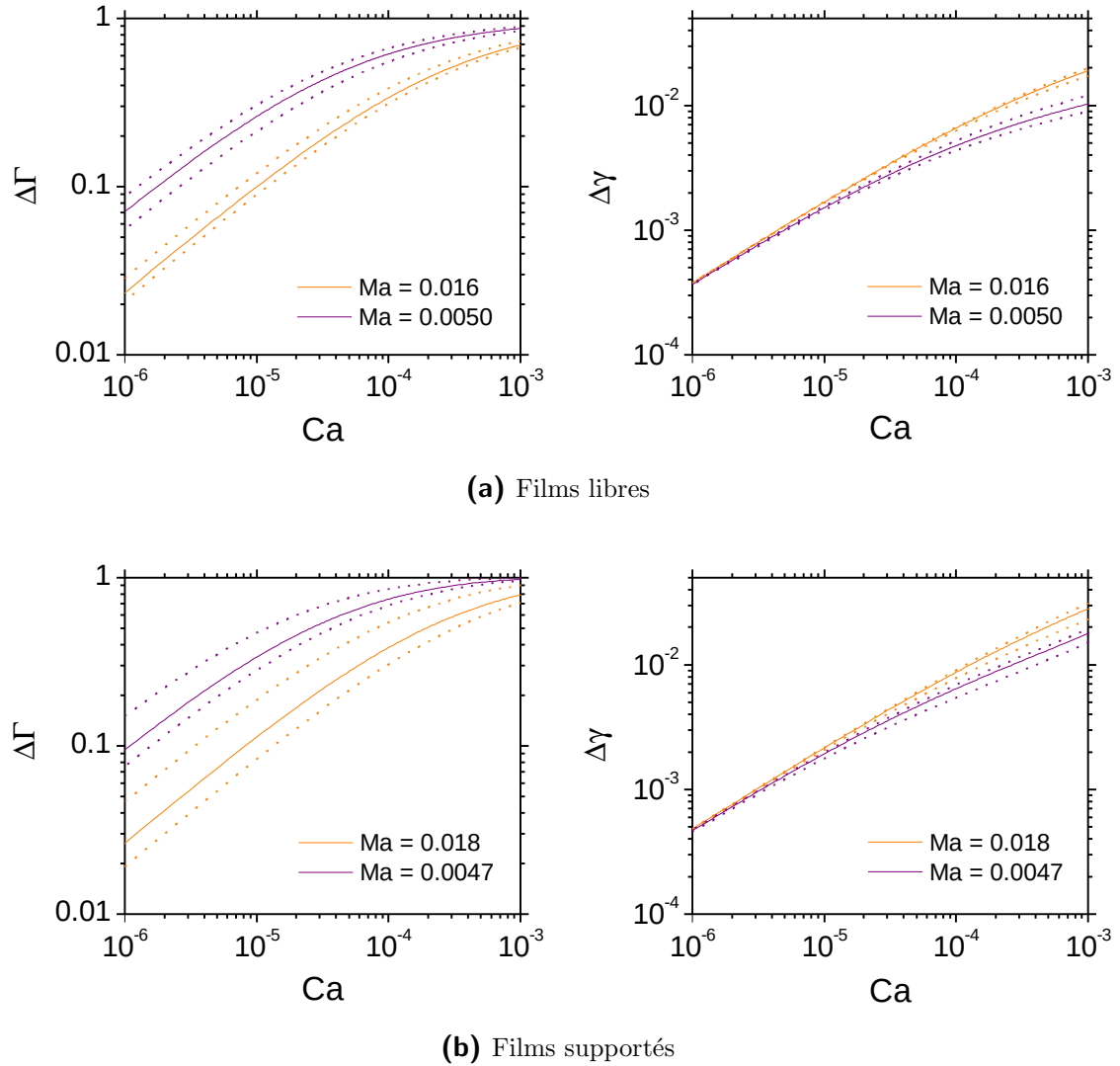


Figure 4.12 – Les différences (adimensionnées) de concentration de surface $\Delta\Gamma$ et de tension de surface $\Delta\gamma$ entre le bain liquide et le film plat sont tracées en fonction du nombre capillaire dans le cas de films libres (a) et dans le cas des films supportés (b). Le nombre de Marangoni a été pris égal aux valeurs extraites des ajustements des données expérimentales (voir table 4.1). Les lignes en pointillés matérialisent les intervalles de confiance sur $\Delta\Gamma$ et $\Delta\gamma$ déduits des intervalles de confiance sur la valeur de l'élasticité de surface.

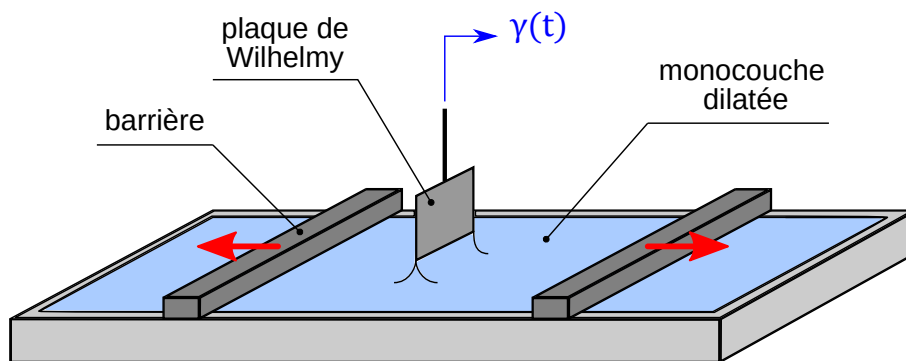


Figure 4.13 – Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures d'élasticité de surface. La cuve de Langmuir est remplie de la solution savonneuse d'intérêt, dont l'interface liquide/air est compressée ou dilatée à une vitesse U_b donnée à l'aide de barrières mobiles symétriques. La tension de surface γ de la monocouche ainsi sollicitée est suivie en fonction du temps à l'aide d'une plaque de Wilhelmy (voir figure 1.2b).

ou égales à la concentration micellaire critique. Dans cette section, nous présentons de nouvelles mesures d'élasticité de surface, réalisées dans une cuve de Langmuir, pour des solutions de $C_{12}E_6$ de concentrations supérieures à la cmc et comparons les valeurs obtenues à celles extraites du modèle (paragraphe 4.3.3). Ces mesures ont été faites à l'ETH de Zürich, en collaboration avec Jan Vermant.

4.4.1 Matériaux et méthodes

Les mesures d'élasticités de surface sont réalisées à l'aide d'un dispositif classique de cuve de Langmuir (KSV Nima Langmuir trough, Medium). La cuve en téflon, de surface $75 \times 364 \text{ mm}^2$ et de profondeur égale à 4 mm, est remplie avec environ 100 mL de la solution savonneuse d'intérêt. Deux barrières en téflon, de largeur 20 mm, sont disposées comme représenté sur la figure 4.13 de manière à affleurer à la surface. Ces barrières, mues de façon symétrique par un moteur, peuvent comprimer ou dilater la surface du bain savonneux – et donc la monocouche de tensioactifs s'y trouvant – à une vitesse donnée U_b . Dans nos expériences, la vitesse U_b varie entre 1 et 120 mm/min, valeur maximale autorisée par le dispositif. La tension de surface de l'interface comprise entre les barrières est mesurée à l'aide de la technique de Wilhelmy (voir figure 1.2b).

Cinq solutions de $C_{12}E_6$, de concentrations égales à 3, 5, 10, 20 et 50 fois la cmc ($\text{cmc} = 0.07 \text{ mM}$) sont préparées selon le protocole décrit au paragraphe 3.2.2. Avant le début de l'expérience et à chaque fois que la solution est changée, la cuve de Langmuir et les barrières sont abondamment rincées à l'éthanol et à l'eau ultra-pure (*i.e.* distillée deux fois). La plaque de Wilhelmy en platine utilisée pour les mesures de tension de surface est rincée à l'éthanol, puis à l'eau ultra-pure et enfin passée à la flamme d'un bec Bensen. Elle est disposée parallèlement aux barrières, comme représenté sur la figure 4.13. L'intégralité du dispositif est enfermée dans une boîte, au sein de laquelle l'atmosphère est humidifiée à environ 80 % pour réduire l'évaporation du liquide contenu dans la cuve de Langmuir. La cuve elle-même est maintenue à une température constante de 23°C par un bain thermostaté à circulation externe.

Une mesure se déroule de la manière suivante : les barrières se trouvent initialement à une position donnée et délimitent une aire $A_0 \equiv A(t = 0)$. Au temps $t = 0$, les barrières sont mises en mouvement à une vitesse constante U_b , dilatant l'aire $A(t)$

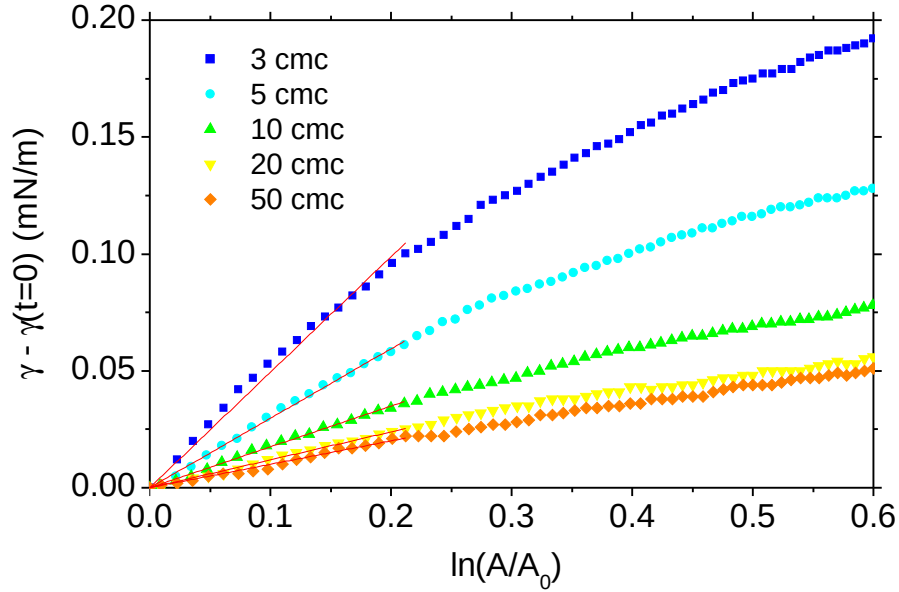


Figure 4.14 – La variation de tension de surface $\gamma - \gamma(t = 0)$ est tracée en fonction de l'aire entre les barrières pendant la dilatation de l'interface à une vitesse $U_b = 30$ mm/min pour des solutions de $C_{12}E_6$ de concentrations variées. Les lignes rouges correspondent à des ajustements linéaires des données avec l'équation (4.37) dans la gamme d'aires correspondant à un déplacement de barrière de 1 cm. La pente de ces droites donne directement la valeur de l'élasticité de surface.

entre elles jusqu'à une position maximale fixée par l'utilisateur, où elles s'immobilisent. Le signal de tension de surface $\gamma(t)$ est enregistré durant toute la durée de la dilatation. Connaissant la variation d'aire au cours du temps $A(t)$, la dépendance $\gamma(A)$ peut être déduite, ce qui permet de remonter à la valeur de l'élasticité de surface.

4.4.2 Résultats et discussion

Résultats expérimentaux

La figure 4.14 montre la différence entre la tension de surface mesurée durant la dilatation et sa valeur initiale, $\gamma(t = 0)$, en fonction du logarithme de l'aire entre les barrières, normalisée par sa valeur initiale A_0 . Les différentes courbes ont été obtenues pour différentes concentrations en $C_{12}E_6$, mais toujours pour la même vitesse des barrières $U_b = 30$ mm/min. Sous l'hypothèse d'une élasticité de surface E constante, l'intégration de la définition (1.36) prédit la dépendance

$$\gamma - \gamma(t = 0) = E \ln \left(\frac{A}{A_0} \right) \quad (4.37)$$

pour la tension de surface en fonction de l'aire entre les barrières. En s'attendrait donc à ce que les courbes présentées que la figure 4.14 soient des droites, ce qui n'est manifestement pas le cas. L'adsorption de nouveaux tensioactifs à l'interface au cours de la dilatation ralentit l'augmentation de la tension de surface, autrement dit fait diminuer la valeur de l'élasticité de surface (qui est simplement la pente des courbes de la figure 4.14).

Rappelons-nous cependant que nous cherchons à comparer la mesure en cuve de Langmuir avec la situation pratique d'un film savonneux généré à vitesse constante. Il faut donc évaluer le taux de dilatation subi par l'interface lors du tirage du film afin de

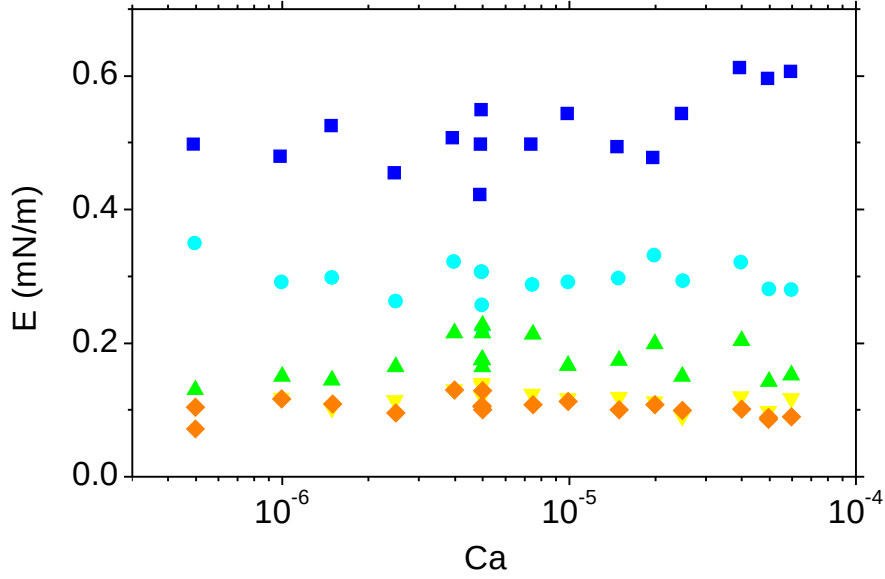


Figure 4.15 – L'élasticité de surface mesurée dans la cuve de Langmuir est tracée en fonction du nombre capillaire $Ca = \eta U_b / \gamma(t = 0)$ construit avec la vitesse U_b de déplacement des barrières. Les différents symboles/couleurs correspondent à des solutions de $C_{12}E_6$ de concentrations différentes, explicitées dans la légende de la figure 4.14.

déterminer quelle portion des courbes de la figure 4.14 est pertinente pour le problème qui nous occupe. L'aire $\Delta A \equiv A - A_0$ créée dans le ménisque dynamique, où se produit la dilatation de l'interface lors du tirage du film, est proportionnelle à la différence de vitesse interfaciale (dimensionnée) Δu_s de part et d'autre du ménisque dynamique, multipliée par le temps ℓ/U passé par les éléments fluides dans cette zone. En considérant que l'aire initiale A_0 est l'aire du ménisque statique (i.e. de l'ordre de la longueur capillaire ℓ_c fois la largeur du film) et en exprimant la longueur du ménisque dynamique comme $\ell \sim \ell_c Ca^{1/3}$, on aboutit au taux de dilatation

$$\left(\frac{A}{A_0} \right)_{\text{exp}} \sim 1 + \frac{\Delta u_s}{U} Ca^{1/3}. \quad (4.38)$$

Pour un nombre de Marangoni donné, la variation de vitesse interfaciale Δu_s peut être calculée en fonction de Ca à partir de la figure 4.8. L'équation (4.38) mène alors à des taux de dilatation

$$10^{-4} < \ln \left(\frac{A}{A_0} \right)_{\text{exp}} < 0.1 \quad (4.39)$$

dans les gammes de paramètres sondées expérimentalement, à savoir $10^{-6} < Ca < 10^{-3}$ et $Ma \sim 0.01$. Ceci justifie l'ajustement linéaire des données par l'équation (4.37) (droites rouges sur la figure 4.14) aux petites valeurs du taux de dilatation, en dépit de la variation globalement non-linéaire de $\gamma - \gamma(t = 0)$ avec $\ln(A/A_0)$, et était donc l'hypothèse d'une élasticité de surface constante dans le cadre de la formation des films liquides minces.

En répétant l'expérience de dilatation de la monocouche interfaciale pour différentes vitesses U_b des barrières, l'élasticité de surface E peut être déterminée en fonction du nombre capillaire $Ca = \eta U_b / \gamma(t = 0)$. Les résultats présentés sur la figure 4.15 montrent que l'élasticité de surface mesurée en cuve de Langmuir est indépendante de

$C_{12}E_6$	3 cmc	5 cmc	10 cmc	20 cmc	50 cmc
E (mN/m)	0.52 ± 0.05	0.29 ± 0.03	0.18 ± 0.03	0.12 ± 0.01	0.10 ± 0.01

Table 4.2 – Élasticités de surface E mesurées en cuve de Langmuir pour des solutions de $C_{12}E_6$ de différentes concentrations. Ces valeurs des moyennes réalisées sur tous les nombres capillaires testés dans l'expérience $Ca = \eta U_b / \gamma(t = 0) = 5 \times 10^{-7} - 6 \times 10^{-5}$ et l'erreur donnée correspond à l'écart-type.

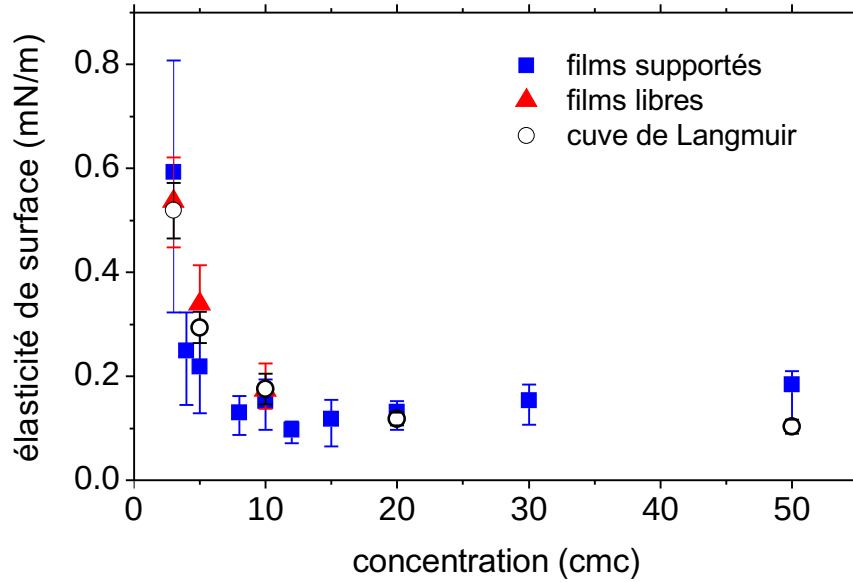


Figure 4.16 – L'élasticité de surface est tracée en fonction de la concentration en $C_{12}E_6$, exprimée en nombre de cmc. Les carrés bleus et les triangles rouges représentent les valeurs de E_{insol} obtenues par ajustement des courbes expérimentales $h_0(Ca)$ correspondantes à l'aide de notre modèle, respectivement pour les films supportés et les films libres. Les cercles vides sont les mesures indépendantes de l'élasticité de surface E réalisées en cuve de Langmuir (voir table 4.2).

Ca dans la gamme de vitesses accessible expérimentalement, ce qui permet de calculer l'élasticité de surface *moyenne* pour chaque concentration en tensioactifs. Les valeurs obtenues sont reportées dans la table 4.2 et peuvent à présent être comparées aux élasticités tirées, à l'aide de notre modèle, des expériences sur les films minces libres ou supportés.

Par souci de lisibilité, seules deux concentrations en $C_{12}E_6$ ont été présentées lors de l'ajustement des données au paragraphe 4.3.3. Nous avons également ajusté des données expérimentales $h_0(Ca)$ existant à d'autres concentrations pour les films libres [89] comme pour les films supportés [33]. La figure 4.16 rassemble toutes les élasticités de surface extraites en fonction de la concentration en $C_{12}E_6$, ainsi que les valeurs de la table 4.2, mesurées indépendamment en cuve de Langmuir.

Discussion des résultats

Les valeurs d'élasticité de surface E mesurées en cuve de Langmuir se révèlent en très bon accord avec les valeurs de E_{insol} extraites des expériences sur les films minces (voir figure 4.16). Ce résultat peut être mis en perspective avec les travaux de Prins *et al.* [83], qui ont montré que l'élasticité de surface de films minces de SDS dépend de l'épaisseur du film. Cette observation a été attribuée à l'effet de confinement évoqué aux paragraphes 1.2.3 et 3.3.2 : les films très minces soumis à un étirement manquent

de tensioactifs pour repeupler leurs interfaces, ce qui préserve les gradients de tension de surface, d'où une valeur de E plus élevée. Nos résultats indiquent que cet effet de confinement ne contribue pas significativement à l'élasticité de surface des films de $C_{12}E_6$ étudiés ici car les valeurs obtenues dans les films minces sont égales à celles mesurées en cuve de Langmuir, où le réservoir de tensioactifs peut être considéré comme infini.

Il peut sembler surprenant que l'élasticité de surface que nous mesurons dans les films dépende de la concentration de volume en tensioactifs, alors que les tensioactifs peuvent être considérés comme insolubles puisque le temps caractéristique de déformation de l'interface est petit devant le temps d'adsorption (voir paragraphe 4.2.2). On peut cependant se convaincre que cette contradiction n'en est pas vraiment une en revenant à la thermodynamique des interfaces liquide/air. On a vu au premier chapitre (paragraphe 1.1.3) que la tension de surface est fixée par l'équilibre des potentiels chimiques du volume et de la surface : la tension de surface et les concentrations en tensioactifs dans le volume et à l'interface sont donc reliées (par la relation de Gibbs, pour des concentrations inférieures à la cmc), même en l'absence d'un flux global de tensioactifs du volume vers la surface. Ainsi l'élasticité de surface, qui correspond à la dérivée spatiale de la tension de surface (équation (1.36)) est *a priori* une fonction de la concentration de volume, même dans la limite insoluble (équation (1.39)).

Finalement, le fait que l'élasticité de surface soit indépendante de la configuration expérimentale – cuve de Langmuir, films libres ou supportés – confirme que cette quantité est une propriété inhérente à une solution de tensioactifs, au moins dans les gammes de paramètres explorées et pour des déformations plus rapides que l'inverse du temps d'adsorption des tensioactifs.

4.4.3 Conclusions et perspectives

Nous avons présenté deux modèles jumeaux, décrivant respectivement la génération stationnaire des films libres et supportés, qui prennent en compte la compressibilité finie des interfaces liquide/air sous la forme du paramètre d'élasticité de surface. Les modèles supposent l'insolubilité des tensioactifs, c'est-à-dire l'absence d'échange de tensioactifs entre le volume et la surface, hypothèse raisonnable pour le tensioactif non-ionique $C_{12}E_6$ dont le temps caractéristique d'adsorption est suffisamment long. Les données expérimentales sur des films libres ou supportés sont bien ajustées par les modèles, ce qui permet d'en extraire des valeurs numériques pour l'élasticité de surface, confirmées par des mesures indépendantes en cuve de Langmuir.

Il ressort également de notre étude que le paramètre important régissant la rigidité des interfaces liquide/air est $\Lambda = Ma/Ca^{2/3}$. La nature de la condition aux limites aux interfaces dépend donc non seulement de la physico-chimie du tensioactif employé (par l'intermédiaire de l'élasticité de surface, contenue dans la nombre de Marangoni Ma), mais aussi de la dynamique du film (ici quantifiée par la vitesse de tirage U , contenue dans le nombre capillaire Ca). Nous avons ainsi montré que, pour une solution de tensioactifs donnée, le comportement mécanique des interfaces liquide/air du film passe de rigide à partiellement rigide en augmentant la vitesse de génération.

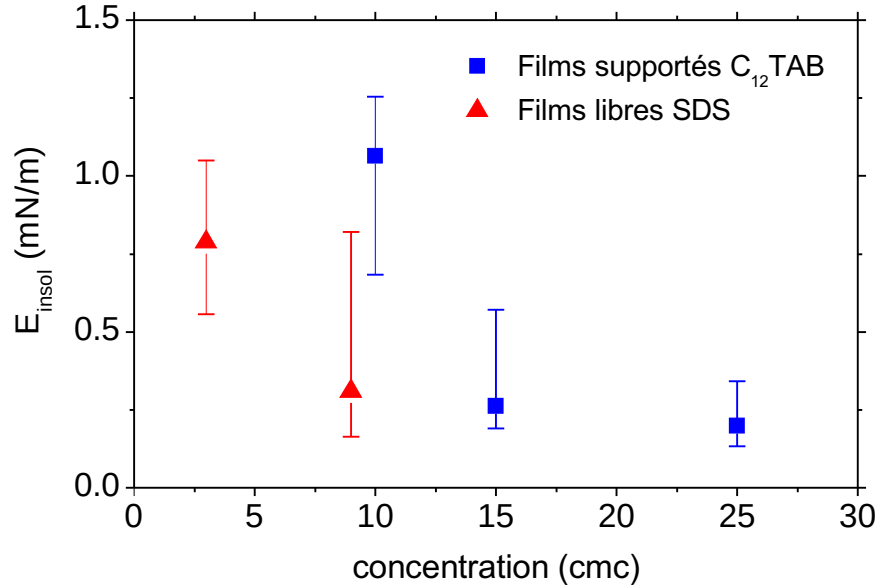


Figure 4.17 – L'élasticité de surface, obtenue par ajustement des courbes expérimentales $h_0(\text{Ca})$, est tracée en fonction de la concentration en tensioactifs ioniques, exprimée en nombre de cmc. Les carrés bleus représentent les valeurs de E_{insol} correspondant à des données [33] sur des films supportés stabilisés par le tensioactif cationique $C_{12}\text{TAB}$ (cmc = 15 mmol/L). Les triangles rouges ont été extraits à partir de données [60, 87] sur des films libres stabilisés par le tensioactif anionique SDS (cmc = 8 mmol/L).

Une dernière remarque sur le confinement

Nos observations – à savoir qu'une élasticité constante ajuste bien les données expérimentales et que l'élasticité mesurée dans les films est la même que celle trouvée en cuve de Langmuir – ne sont pas nécessairement en contradiction avec la présence d'un effet de confinement aux faibles épaisseurs. En effet, nous avons montré que c'est le paramètre $\Lambda = \text{Ma}/\text{Ca}^{2/3}$ qui contrôle la rigidité des interfaces liquide/air lors de la génération des films. L'observation expérimentale que les films les plus minces possèdent des interfaces rigides (voir figure 4.11) est due au fait que $\Lambda \gg 1$, mais ne permet pas, *a priori*, de séparer les contributions respectives de Ma et Ca. Il est donc possible qu'une augmentation de l'élasticité (donc du nombre de Marangoni Ma) aux petites épaisseurs de films soit masquée par la faible valeur de Ca, qui implique déjà que $\Lambda \gg 1$.

En toute rigueur, on ne peut donc pas conclure que l'effet de confinement est absent dans les films de $C_{12}\text{E}_6$ étudiés ici, mais seulement que l'on ne peut pas le voir dans notre expérience et que les valeurs d'élasticité que nous avons extraites des données ne sont pas affectées par cet effet.

Questions ouvertes

Le principal point d'interrogation qui subsiste concerne la dépendance des élasticités mesurées en fonction de la concentration en tensioactifs. Si l'on peut se convaincre qu'une telle dépendance n'est pas incompatible avec l'hypothèse de tensioactifs insolubles (voir la discussion dans le paragraphe 4.4.2), son origine est loin d'être claire. Dans le ménisque dynamique, les interfaces liquide/air sont hors d'équilibre thermodynamique avec l'intérieur du film à cause de la dilatation rapide qu'elles subissent, ce qui rend délicat l'établissement d'une prédiction théorique pour la variation de l'élasticité

de surface avec la concentration.

Une autre hypothèse peut être envisagée pour expliquer la diminution de l'élasticité de surface avec la concentration. Si les molécules de $C_{12}E_6$ n'ont pas le temps de *diffuser* jusqu'à l'interface fraîchement créée dans le ménisque dynamique, on peut imaginer qu'elles soient *advectées* à cette interface, simplement en raison de l'incompressibilité du liquide. Ainsi, l'interface étirée contient plus de tensioactifs si la solution en-dessous est plus concentrée et se trouve donc plus près de sa concentration d'équilibre, d'où une valeur d'élasticité plus faible. Cette explication rentre cependant en contradiction avec la conservation du nombre de tensioactifs à l'interface, supposée dans nos modèles.

Extensions possibles

Une extension possible des modèles stationnaires développés consisterait à passer à une description de tensioactifs solubles, piste que nous avons commencé à explorer de manière très préliminaire. L'équation de transport des tensioactifs en volume (équation (2.11)) doit alors être rajoutée au système, ainsi qu'une isotherme d'adsorption, reliant la concentration de volume c à la concentration de surface Γ . Une telle description présente l'inconvénient de rajouter au modèle un, voire plusieurs paramètres, qui ne sont pas forcément bien connus expérimentalement et devront donc être ajustés.

De plus, les modèles que nous avons présentés pour une géométrie plane pourraient en principe être étendus à d'autres géométries étudiées dans la littérature, comme les films supportés par des fibres tirées verticalement hors d'un bain savonneux [84] ou les films déposés sur la paroi d'un tube au passage de bulles [13]. Dans l'équation de raccord des courbures, il faudrait alors remplacer la courbure $\sqrt{2}/2\ell_c$ du ménisque statique par $1/2r$, r étant le rayon de la fibre ou de la bulle.

Du point de vue expérimental, une extension naturelle de ce travail consisterait à tester expérimentalement la robustesse de l'hypothèse d'insolubilité avec d'autres systèmes que le $C_{12}E_6$, en particulier des tensioactifs ioniques. Ces espèces ont en effet des temps d'adsorption généralement plus courts que les tensioactifs non-ioniques, mais leur cinétique d'adsorption est aussi plus complexe, avec plusieurs échelles de temps, notamment à cause de la présence de barrières électrostatiques. Il n'est donc pas évident *a priori* de prédire si l'hypothèse d'insolubilité va être mise en défaut pour ces systèmes. Nous avons d'ores et déjà pu ajuster correctement des données de la littérature sur des films supportés stabilisés par le tensioactif cationique $C_{12}TAB$ [33], ainsi que des données sur des films libres stabilisés par le tensioactif anionique SDS [60, 87]. Les valeurs d'élasticité de surface E_{insol} déduites sont présentées dans la figure 4.17.

Une approche complémentaire pourrait être de s'intéresser à des films stabilisés par des tensioactifs *réellement* insolubles dans l'eau. Un avantage notable est alors que l'élasticité de surface, donnée par l'équation (1.39), peut être directement mesurée à partir de l'isotherme de compression de la monocouche (voir paragraphe 1.1.3). La réalisation expérimentale de tels films est toutefois assez complexe, comme on le verra dans les travaux préliminaires présentés au chapitre suivant.

Chapitre 5

Films libres stabilisés par des tensioactifs insolubles

Les tensioactifs insolubles dans l'eau, introduits dans le paragraphe 1.1.3, constituent des systèmes de choix pour la comparaison avec les modèles de films savonneux, puisque la complexité liée aux échanges surface/volume est complètement supprimée. Pourtant, les films libres stabilisés par des tensioactifs insolubles n'ont jamais été étudiés dans la littérature, à la seule exception du travail de Lal & di Meglio [53], qui ont examiné l'influence de la solubilité des tensioactifs (contrôlée *via* le pH) sur l'épaisseur de film entraînée.

Dans ce court chapitre est présenté un montage expérimental original permettant de générer de manière contrôlée et d'étudier des films fibres *libres* stabilisés par des tensioactifs insolubles dans l'eau. Nous décrivons dans la section 5.1 le dispositif et le protocole expérimentaux employés, avant de présenter quelques résultats préliminaires (section 5.2). Nous montrons en particulier qu'un contrôle fin de la condition aux limites au niveau du bain est primordial, ce qui nous a mené à revoir la conception du dispositif, actuellement en cours de ré-instrumentation.

5.1 Matériaux et méthodes expérimentales

5.1.1 Dispositif expérimental

Dans ce paragraphe, nous décrivons comment nous avons adapté un dispositif de Langmuir-Blodgett – initialement conçu pour la déposition d'une monocouche de tensioactifs insolubles sur un substrat solide – à la génération et à la caractérisation de films libres stabilisés par ces mêmes tensioactifs.

Génération des films

Le dispositif commercial qui nous a servi de point de départ pour ce montage est une cuve de Langmuir-Blodgett (KN 2003, KSV NIMA), proche de la cuve de Langmuir utilisée au chapitre précédent (figure 4.13). La partie du montage relative à la génération du film est représentée sur la figure 5.1. Une monocouche de tensioactifs insolubles est déposée à la surface d'un bain d'eau pure, contenu dans une cuve en téflon de dimensions $580 \times 145 \times 4$ mm. Deux barrières symétriques rasant la surface permettent de comprimer ou de dilater l'espace entre elles – où se trouve la monocouche

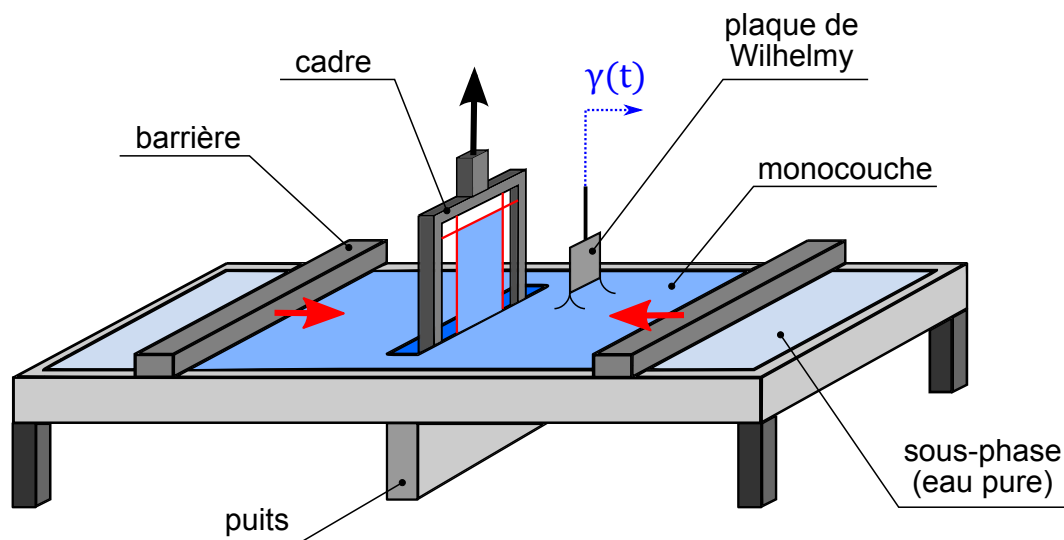


Figure 5.1 – Montage expérimental utilisé pour la génération de films libres stabilisés par des tensioactifs insolubles. La taille du cadre n'est pas à l'échelle avec le reste du dispositif : sa largeur représente en réalité environ un septième de celle de la cuve.

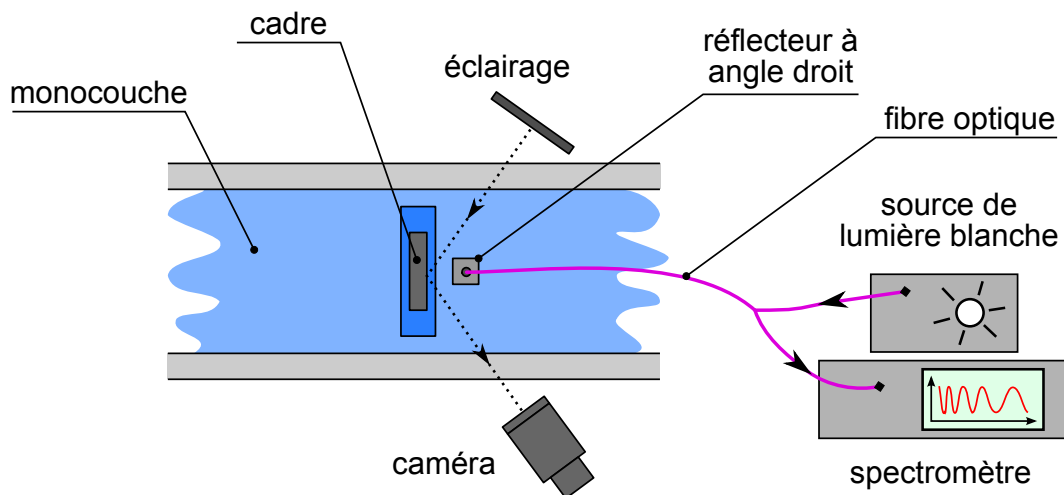


Figure 5.2 – Schéma, en vue de dessus, du dispositif expérimental permettant de caractériser les films de tensioactifs insolubles et, en particulier, de mesurer leur épaisseur.

– à une vitesse U_b allant de 0.1 à 270 mm/min. La pression de surface $\pi(t) \equiv \gamma_{\text{eau}} - \gamma(t)$ de la monocouche est mesurée par une plaque de Wilhelmy en papier absorbant reliée à un capteur de force.

Au centre de la cuve est creusé un puits rectangulaire de section 110×20 mm et de profondeur 110 mm. Une platine de translation verticale motorisée permet de plonger un cadre dans le puits, et de le remonter à travers l'interface liquide/air couverte de tensioactifs à une vitesse U comprise entre 0.1 et 120 mm/min. Le cadre lui-même, de 20 mm de large par 90 mm de haut environ, est fait en ABS et garni de trois fils de pêche en nylon de diamètre 140 μm (en rouge sur la figure 5.1), délimitant un espace rectangulaire dans lequel se trouve le film d'intérêt. Notons qu'à la différence du montage utilisé pour les films de tensioactifs solubles (paragraphe 3.2.1), le cadre est ici mobile dans le référentiel du laboratoire, alors que la surface du bain reste fixe. La température de la cuve est contrôlée à l'aide d'un bain thermostaté à circulation externe (F12-ED, Julabo). L'ensemble du montage expérimental est enfermé dans une boîte, dans laquelle l'humidité est maintenue à 70 – 80 % à l'aide d'un humidificateur à vapeur froide (Bionaïre).

Caractérisation des films

Notre apport essentiel au montage de Langmuir-Blodgett commercial utilisé pour la génération a consisté à lui ajouter un système permettant de caractériser *in situ* les films libres produits. Deux types de mesures sont prévus : d'une part une observation globale du film et d'autre part une mesure locale de son épaisseur. Une vue de dessus du montage expérimental correspondant est schématisée sur la figure 5.2, où seuls les éléments relatifs à la caractérisation du film ont été représentés.

Le film est éclairé à l'aide d'une source lumineuse mono- ou polychromatique et visualisé à l'aide d'une caméra couleur (U-Eye), positionnée de manière à recevoir la lumière réfléchie par le film. La source lumineuse et la caméra sont toutes deux montées sur des rotules (série 057, Manfrotto), permettant un positionnement précis pour l'observation des franges d'interférences.

L'épaisseur du film est mesurée localement par la méthode interférométrique décrite aux paragraphes 3.2.1 et 3.2.3. Pour des raisons d'encombrement, la fibre optique servant à éclairer le film en un point et à recueillir le spectre réfléchi n'est pas placée directement en regard du film. Elle est positionnée verticalement et terminée par un réflecteur à angle droit (74-90-UV, IDIL), ajouté derrière la lentille de focalisation, qui permet de réorienter le faisceau perpendiculairement au film. L'ensemble peut être déplacé verticalement à l'aide d'une platine de translation micrométrique, de manière à modifier la position du point sondé dans le film.

Tous les dispositifs d'observation décrits ci-dessus (la caméra et sa source lumineuse, la fibre optique et sa platine de translation) sont fixés sur une structure en profilés d'aluminium constituant une « arche » au-dessus de la cuve. Cette arche est elle-même montée sur des rails fixés le long de la cuve, ce qui permet de déplacer l'ensemble du bloc d'observation lors du nettoyage de la cuve.

5.1.2 Systèmes d'étude

Les résultats préliminaires présentés dans la section suivante ont été obtenus avec deux tensioactifs insolubles différents. Nous avons dans un premier temps utilisé l'hexadécanol, un alcool gras possédant une chaîne carbonée de 16 carbones de long (figure

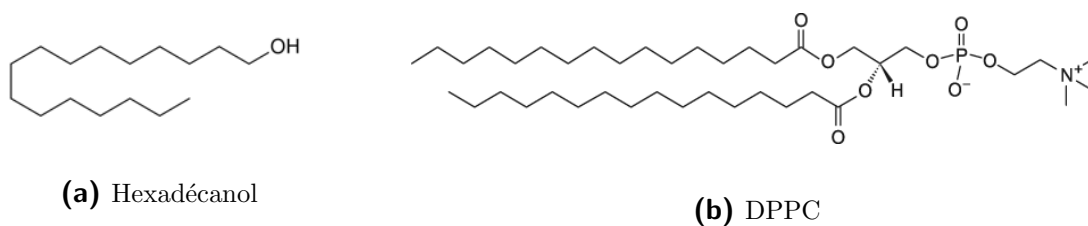


Figure 5.3 – Structures moléculaires des tensioactifs insolubles étudiés : l’hexadécanol (alcool gras) et le DPPC (phospholipide).

	c^* (nmol/L)	M (g/mol)	$\bar{a}_{\pi \neq 0}$ ($\text{\AA}^2/\text{moléc.}$)
Hexadécanol	55 [45]	242.44	21.8 – 24.0 [38, 70]
DPPC	0.46 [98]	734.04	92 [48]

Table 5.1 – Quelques propriétés physico-chimiques de l’hexadécanol et du DPPC : la limite de solubilité c^* (donnée à 25 °C pour l’hexadécanol et à 20 °C pour le DPPC), la masse molaire moléculaire M et l’aire moyenne par molécule $\bar{a}_{\pi \neq 0}$ en dessous de laquelle la pression de surface devient non-nulle.

5.3a). La solubilité de ce tensioactif dans l’eau, bien que très faible, s’est cependant révélée suffisante pour être observée (on a pu constater que la pression de surface de la monocouche au repos diminuait doucement avec le temps).

Nous nous sommes donc tournés vers un tensioactif encore plus insoluble que l’hexadécanol (voir table 5.1) : le 1,2-dipalmitoylphosphatidylcholine, couramment appelé DPPC. Ce phospholipide, dont la structure chimique est représentée sur la figure 5.3b, possède deux chaînes carbonées de 16 carbones de long chacune. Les monocouches insolubles formées par le DPPC ont été abondamment étudiées dans la littérature en raison de leur implication dans les systèmes biologiques¹.

La table 5.1 présente quelques propriétés physico-chimiques de l’hexadécanol et du DPPC, en particulier l’aire moyenne par molécule $\bar{a}_{\pi \neq 0}$ en dessous de laquelle la pression de surface devient non nulle. Cette valeur est importante à connaître en pratique pour la déposition des monocouches, comme nous le verrons au paragraphe suivant.

5.1.3 Protocole expérimental

Protocole pré-expérimental

Avant le début de chaque expérience, la cuve et les barrières doivent être nettoyées avec le plus grand soin. Elles sont tout d’abord rincées à l’éthanol tout en balayant les surfaces de téflon avec un pinceau. La cuve est ensuite remplie d’eau ultra-pure (de résistivité supérieure à 18.2 M Ω ·cm, obtenue avec un système Millipore Simplicity 185), puis vidée à l’aide d’un aspirateur à eau. Cette étape est répétée deux fois en tout, tandis que les barrières sont elles aussi abondamment rincées à l’eau ultra-pure. Une fois que la cuve et les barrières sont propres, la sous-phase d’eau est préparée en remplissant la cuve d’eau ultra-pure. La plaque de Wilhelmy reliée au capteur de force est mise en place à proximité du centre de la cuve et le zéro de la tension de surface est fait, de sorte que le tensiomètre indique à présent la pression de surface $\pi = \gamma_{\text{eau}} - \gamma$. Les

1. Le DPPC est en effet naturellement présent dans les alvéoles pulmonaires, où il joue un rôle fondamental dans la respiration [40], et sert également de système modèle pour l’étude des bicouches lipidiques présentes dans les membranes cellulaires [4].

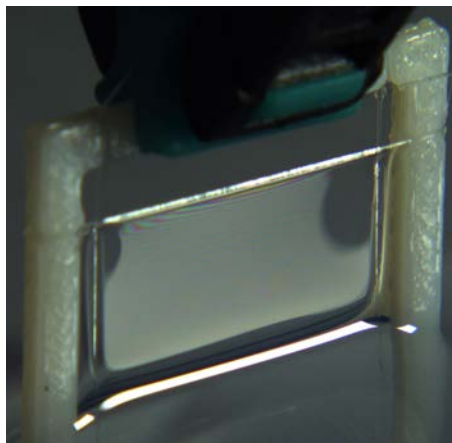


Figure 5.4 – Film libre généré par traction d'un cadre à travers une monocouche d'hexadécanol.

barrières, initialement complètement ouvertes, sont refermées au maximum de manière à comprimer la surface. En général, il reste toujours des impuretés à la surface de l'eau, si bien que la pression de surface mesurée alors que les barrières sont fermées est en général non-nulle. La surface est alors aspirée à l'aide de l'aspirateur à eau muni d'un embout fin (une pipette Pasteur en verre) jusqu'à ce que la pression de surface retombe à zéro. Cette opération est répétée jusqu'à ce que la pression de surface obtenue lorsque les barrières sont complètement fermées soit inférieure à 0.3 mN/m . Le zéro de la tension de surface est alors fait une dernière fois et la sous-phase d'eau est prête à recevoir la monocouche.

Déposition de la monocouche

Les tensioactifs sont préalablement mis en solution dans du chloroforme (pureté $\geq 99 \%$, Sigma-Aldrich), à raison d'environ $1 - 2 \text{ g/L}$. Le chloroforme étant volatil et non-miscible avec l'eau, il va pouvoir servir à déposer les tensioactifs à la surface de l'eau sans affecter la suite de l'expérience.

Un volume donné de cette solution – typiquement $30 - 70 \mu\text{L}$ – est prélevé à l'aide d'une seringue en verre (Hamilton) terminée par une aiguille. Ce volume définit le nombre de tensioactifs déposés à la surface de l'eau et doit être choisi de manière à ce que la pression de surface initiale de la monocouche soit nulle lorsque les barrières sont complètement ouvertes, donc tel que l'aire moyenne par molécule soit initialement supérieure à $\bar{a}_{\pi \neq 0}$.

Le volume de solution prélevé est déposé goutte à goutte en quadrillant la surface de l'eau. Chaque goutte est délicatement amenée en contact avec la surface ; les tensioactifs contenus dans la goutte se répartissent rapidement à l'interface par effet Marangoni et l'on attend que la pression de surface soit revenue à zéro pour déposer la goutte suivante. Cette précaution est importante pour éviter que ne se forment des bicouches ou multicouches insolubles à la surface de l'eau. Lorsque tout le volume de solution a été déposé, le chloroforme est laissé évaporer pendant 15 à 20 minutes.

Déroulement d'une expérience

Une fois la monocouche déposée, une première étape consiste à réaliser une isotherme de pression de surface π en fonction de l'aire moléculaire moyenne $\bar{a}$, semblable

à celle schématisée sur la figure 1.9. Pour cela, les barrières, initialement à leur écartement maximal, sont fermées à vitesse constante U_b , de manière à comprimer progressivement la monocouche. La pression de surface est enregistrée à chaque instant au cours de la compression. En connaissant la géométrie de la cuve et le nombre de tensioactifs à la surface, on obtient l'isotherme $\pi(\bar{a})$, dont la dérivée donne directement accès à l'élasticité de Gibbs-Marangoni (équation (1.36)) *via* la relation

$$E = -\bar{a} \frac{\partial \pi}{\partial \bar{a}}. \quad (5.1)$$

Notons qu'il est préférable d'arrêter la compression lorsque la pression de surface atteint environ 50 mN/m car au-delà la monocouche risque de se déformer hors du plan et de former des multicouches. De plus, les fortes pressions de surface favorisent probablement la solubilisation des tensioactifs ou leur adsorption sur les barrières et les parois de la cuve. Ces altérations de la monocouche ne sont pas nécessairement réversibles une fois que les barrières ont été rouvertes.

La génération d'un film stabilisé par des tensioactifs insolubles se déroule de la façon suivante. Le cadre, fixé à la platine de translation verticale, est tout d'abord plongé à faible vitesse dans le puits, de manière à ce que le fil de pêche horizontal soit situé à environ 2 mm sous la surface. Les barrières, initialement ouvertes, compriment ensuite la monocouche à une vitesse U_b (typiquement 20 mm/min) jusqu'à atteindre une pression de surface cible π_c choisie. La compression cesse et une boucle de rétroaction pilote alors le mouvement des barrières de manière à garder la pression de surface égale à π_c . Les vitesses maximales de compression u_+ et de dilatation u_- pendant la rétroaction sont typiquement de l'ordre de 3 – 5 mm/min.

Après un temps d'attente de 3 – 4 minutes permettant à la rétroaction de se stabiliser, la montée du cadre à vitesse U à travers la monocouche est démarrée et le film est généré. La diminution de la pression de surface engendrée par la création du film doit être compensée par une compression des barrières, pilotée par la rétroaction qui cherche à garder la pression de surface égale à π_c . La fibre optique enregistre le spectre réfléchi par le film à une position fixée au-dessus du bain pendant toute la durée du tirage, ce qui permettra d'obtenir l'épaisseur locale. En parallèle, l'ensemble du film peut également être observé par la caméra couleur, comme le montre la figure 5.4. Une fois que le film a éclaté, les barrières sont rouvertes, la pression de surface retombe à zéro et le cadre est replongé dans le puits jusqu'à sa position initiale : l'expérience peut alors recommencer.

Les passages répétés du cadre à travers l'interface, ainsi que les compressions et dilations successives, finissent cependant par détériorer la monocouche : des tensioactifs se solubilisent dans la sous-phase, s'adsorbent sur les barrières et les bords de la cuve, ou forment des multicouches. En pratique, le nombre de films que l'on peut réaliser avec une monocouche donnée est ainsi limité à six à huit.

Une fois les expériences terminées, la monocouche et la sous-phase sont retirées de la cuve à l'aide de l'aspirateur à eau. Le cadre et les barrières sont rincés à l'éthanol, puis à l'eau ultra-pure et finalement laissés à sécher sur du papier absorbant sans poussière (KimTech).

5.2 Résultats préliminaires

Dans cette section, nous présentons quelques résultats préliminaires obtenus avec le montage expérimental décrit précédemment, dont nous mettons en évidence certaines limites. Le paragraphe 5.2.1 se concentre sur la monocouche insoluble elle-même, tandis que les résultats concernant la génération de films libres à partir de cette monocouche se trouvent dans le paragraphe 5.2.2.

5.2.1 Caractérisation de la monocouche

L'isotherme de compression $\pi(\bar{a})$ caractérise une monocouche de tensioactifs et contient notamment la signature des éventuelles transitions de phases pouvant se produire dans la monocouche lorsque la pression de surface varie (voir figure 1.9). Dans le contexte de la génération de films libres à partir d'une monocouche, l'objectif n'est pas, dans un premier temps, d'étudier en détails la forme des isothermes mais plutôt de s'en servir comme d'un indicateur d'éventuels changements que la monocouche pourrait subir au cours de nos expériences.

Une première vérification à effectuer consiste à tester la dépendance de l'isotherme vis-à-vis de la vitesse à laquelle les barrières compriment la monocouche. La figure 5.5 présente les isothermes de compression obtenues pour une monocouche d'hexadécanol compressée à différentes vitesses U_b . Aucune dépendance nette n'est visible pour les vitesses de compression testées, allant de 2 à 50 mm/min, soit de 0.28 à 7.1 Å²/moléc./min. Un résultat semblable a été obtenu par Jyoti *et al.* [48] sur des monocouches de DPPC pour des vitesses de compression dans l'intervalle 1.6 – 371 Å²/moléc./min. Dans la suite, la vitesse de compression pour la réalisation des isothermes sera fixée à $U_b = 20$ mm/min.

Pour l'expérience qui nous intéresse, à savoir la génération de films libres stabilisés par des tensioactifs insolubles, il paraît important d'examiner comment les passages répétés du cadre à travers l'interface altèrent la monocouche. La figure 5.6 montre les isothermes d'une monocouche de DPPC obtenus après la génération d'un nombre n de films ($0 \leq n \leq 6$), soit un nombre $2n$ de passages du cadre à travers l'interface.

On constate que la conséquence principale de la formation de films à partir de la monocouche est un décalage de l'isotherme vers les plus petites aires moyennes par molécules. En d'autres termes, il faut comprimer de plus en plus la monocouche pour atteindre une pression de surface donnée, ce qui signale que le nombre de tensioactifs présents à l'interface a diminué. Les tensioactifs manquants ont pu être adsorbés sur les bords de la cuve, les barrières et le cadre, éjectés lors de l'éclatement du film précédent ou solubilisés dans la sous-phase.

La forme de l'isotherme est globalement préservée, à l'exception du plateau visible sur les isothermes entre 65 et 85 Å²/moléc., qui s'estompe au fur et à mesure des traversées de l'interface. S'il semble établi que ce plateau correspond à la zone de coexistence entre deux phases de la monocouche, sa nature exacte fait débat dans la littérature, en particulier parce qu'il n'est pas systématiquement observé dans les expériences. Jyoti *et al.* [49] ont montré que la manifestation du plateau de transition de phase dépend de la manière dont la monocouche est formée et, en particulier, que la présence de molécules de DPPC dans la sous-phase tend à le faire disparaître. La déformation du plateau de transition de phase que nous observons suggère donc que la formation répétée de films

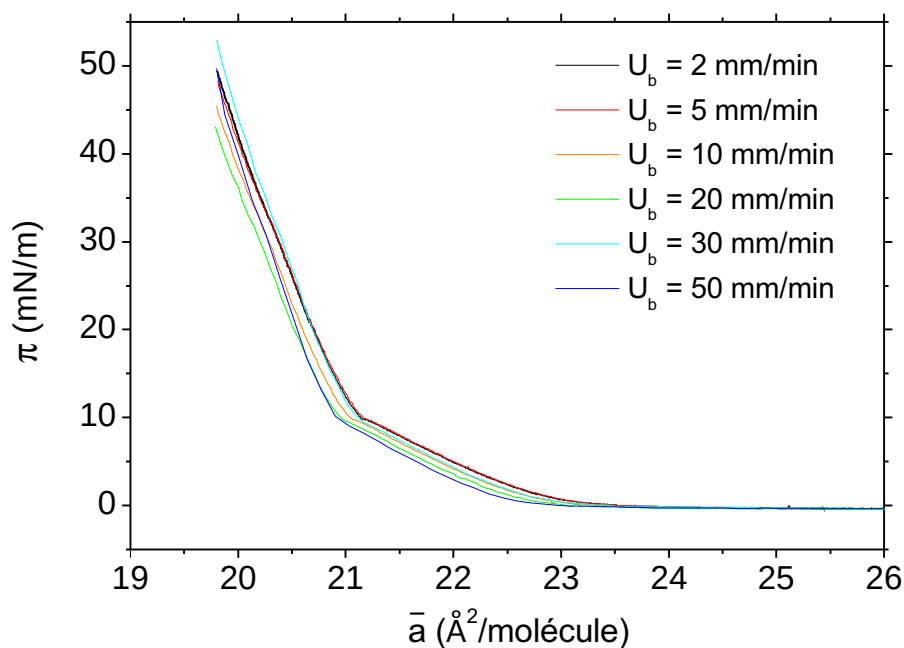


Figure 5.5 – Isothermes de compression d’une monocouche d’hexadécanol à température ambiante, pour différentes vitesses de compression U_b . Un temps d’attente de 15 minutes est respecté entre chaque isotherme. La monocouche a été obtenue par déposition d’un volume $V = 35 \mu\text{L}$ d’une solution d’hexadécanol dans du chloroforme à une concentration $c = 2.36 \text{ g/L}$.

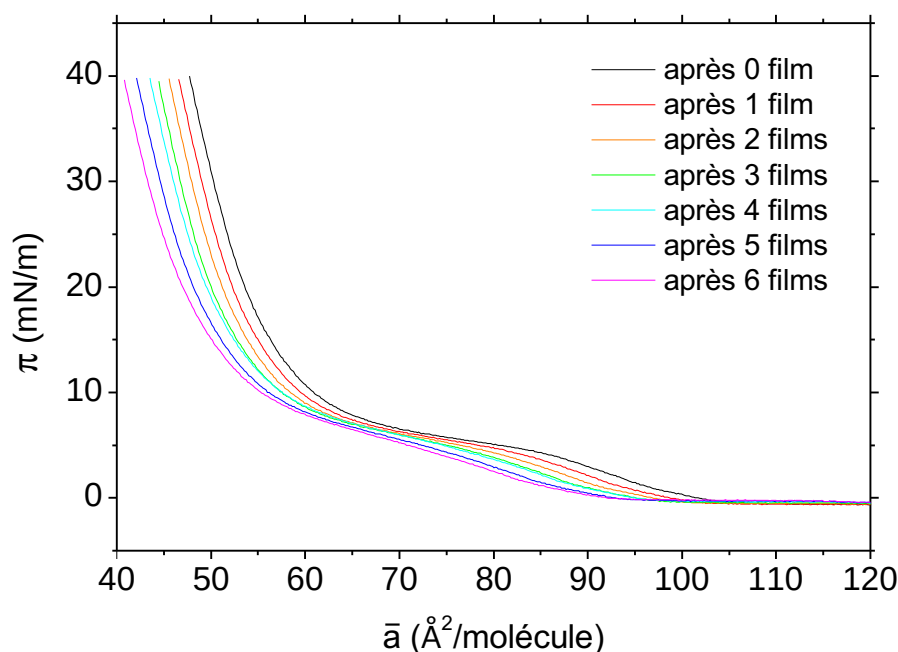


Figure 5.6 – Isothermes de compression d’une monocouche de DPPC à 20 °C pour une vitesse de compression fixée $U_b = 20 \text{ mm/min}$. Chaque isotherme a été obtenue après la génération d’un certain nombre de films. La monocouche a été obtenue par déposition d’un volume $V = 100 \mu\text{L}$ d’une solution de DPPC dans du chloroforme à une concentration $c = 0.79 \text{ g/L}$.

à partir de la monocouche entraîne une solubilisation (partielle) des tensioactifs dans la sous-phase, probablement sous forme de micelles.

5.2.2 Génération de films libres

L'intérêt principal du dispositif de génération présenté dans le paragraphe 5.1.1 consiste à pouvoir contrôler la pression de surface de la monocouche pendant la création du film. Nous cherchons en particulier à la garder constante et égale à une valeur de consigne π_c , de sorte que chaque nouvelle portion de film générée le soit dans les mêmes conditions que les précédentes, ce qui correspond à une condition aux limites $\Gamma = \text{cte}$ pour la concentration de surface au niveau du bain.

Dans le logiciel commercial pilotant le dispositif, seuls deux paramètres gouvernant la boucle de rétroaction sur la pression de surface nous sont accessibles : les vitesses maximales de compression u_+ et de dilatation u_- . Nous commençons donc par tester la qualité de la rétroaction pour différentes valeurs de u_+ , tandis que u_- est prise égale à zéro. Les résultats obtenus sont montrés sur la figure 5.7, où la pression de surface est représentée en fonction du temps pendant la création de films libres de DPPC (et au-delà). Toutes les courbes de la figure 5.7 correspondent à des films générés à une vitesse $U = 2 \text{ mm/s}$ et les étoiles blanches indiquent pour chaque film l'instant de rupture approximatif.

Pour les vitesses $u_+ \leq 17 \text{ mm/min}$, la compression des barrières n'est pas suffisante pour compenser la dilatation de la surface liée à la création du film et le film éclate avant même que la pression de surface cible – qui vaut ici $\pi_c = 40 \text{ mN/m}$, matérialisée par la ligne en pointillés – n'ait pu être rejointe. Pour $u_+ > 17 \text{ mm/min}$, la compression des barrières est suffisante pour que π_c soit atteinte avant la rupture du film, mais la pression de surface oscille significativement autour de sa consigne, avec une amplitude pouvant aller jusqu'à $\pm 2 \text{ mN/m}$. D'autres tests, avec des vitesses de génération du film plus faibles ou des valeurs non nulles pour u_- , n'ont pas permis d'obtenir des oscillations de pression de surface inférieures à $\pm 1 \text{ mN/m}$ pendant le tirage du film.

Remarquons que pour les vitesses de compression les plus grandes ($u_+ = 45 \text{ mm/min}$ et 60 mm/min), le temps de vie du film se trouve augmenté d'un facteur 2 par rapport aux vitesses $u_+ < 45 \text{ mm/min}$. Ceci suggère que l'appauvrissement en tensioactifs de la monocouche lors du tirage du film, s'il n'est pas compensé par la compression des barrières, a tendance à déstabiliser prématurément le film.

La figure 5.7 indique que le choix d'une grande vitesse de compression ($u_+ = 45 \text{ mm/min}$ ou 60 mm/min) permet de garder la pression de surface de la monocouche à une valeur proche de la consigne π_c . Reste à présent à déterminer les conséquences des oscillations autour de la valeur cible sur le film généré. Sur la figure 5.8 est à nouveau représentée la variation de pression de surface durant le tirage d'un film de DPPC à $U = 2 \text{ mm/s}$ pour $u_+ = 45 \text{ mm/min}$ (ce sont les mêmes données que sur la figure 5.7). On a superposé en bleu l'épaisseur h du film, mesurée à environ 8 mm au dessus de la surface du bain, pendant ce même tirage.

La figure 5.8 montre que l'épaisseur du film ne diminue pas de manière monotone au cours de temps, comme on pourrait l'attendre d'un film qui draine, mais oscille de manière synchronisée avec la pression de surface. Ceci montre clairement que le contrôle de la pression de surface de la monocouche à $\pm 1 \text{ mN/m}$ n'est pas suffisamment fin pour

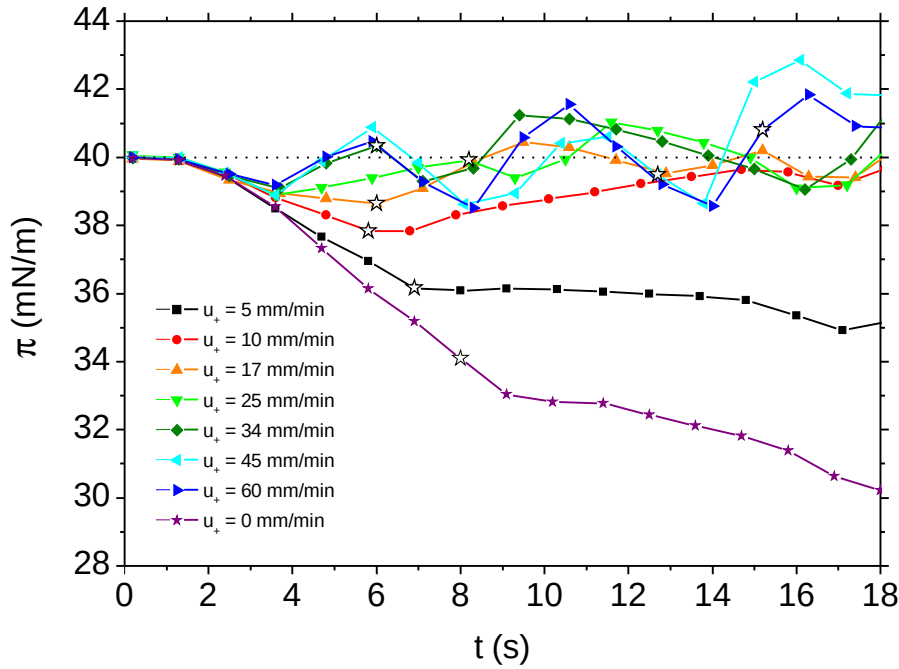


Figure 5.7 – Variation temporelle de la pression de surface π d'une monocouche de DPPC à 20 °C, pendant le tirage de films libres à une vitesse $U = 2$ mm/s. Les différentes courbes correspondent à différentes valeurs de la vitesse de compression maximale u_+ autorisée pour la rétroaction, tandis que la vitesse maximale de dilatation u_- reste nulle. Les étoiles blanches indiquent l'instant de rupture du film et la ligne en pointillés matérialise la pression de surface cible $\pi_c = 40$ mN/m. La monocouche a été obtenue par dépôt d'un volume $V = 70$ μ L d'une solution de DPPC dans du chloroforme à une concentration $c = 1.18$ g/L.

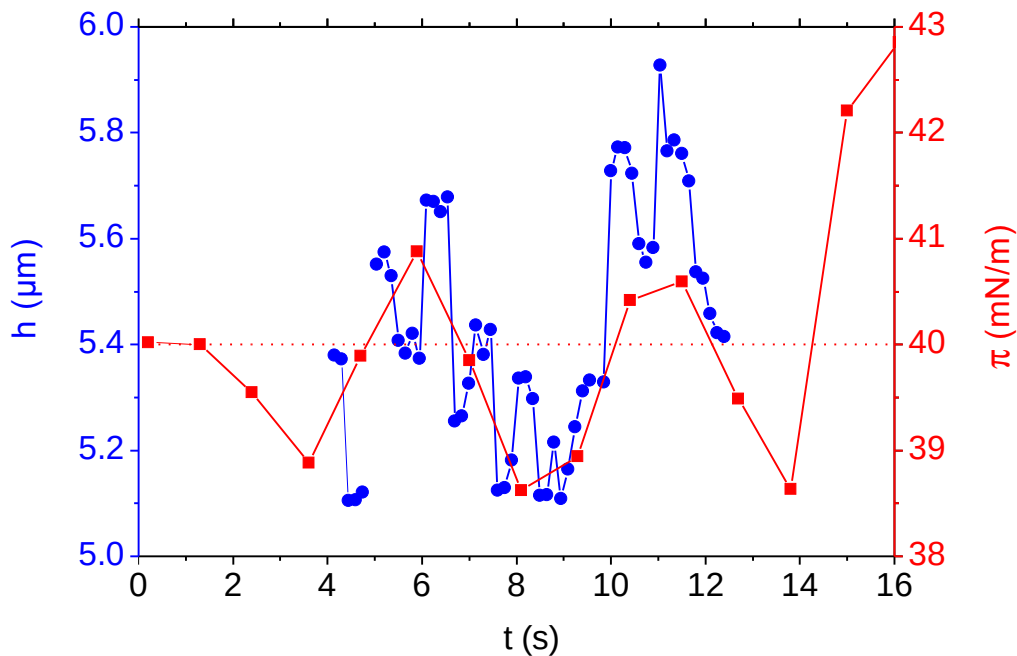


Figure 5.8 – Variation temporelle de l'épaisseur h (en bleu) pendant la génération d'un film libre à une vitesse $U = 2$ mm/s, à partir de la même monocouche de DPPC que la figure 5.7. Le point de mesure de l'épaisseur se trouve à 7.7 mm au dessus de la surface du bain. Sur le même graphe est représentée la variation de pression de surface π mesurée pendant ce même tirage (en rouge), ainsi que sa valeur de consigne $\pi_c = 40$ mN/m. Les vitesses maximales de compression et dilatation autorisées pour la rétroaction sont respectivement $u_+ = 45$ mm/min et $u_- = 0$ mm/min.

que l'on puisse considérer que $\Gamma = \text{cte}$ au niveau du bain. Cette observation est cohérente avec la petitesse des gradients de tension de surface mis en jeu dans la génération des films, de l'ordre de quelques dixièmes de mN/m (voir figure 4.12). Notons enfin que la variation temporelle de l'épaisseur du film semble comporter des oscillations à plus haute fréquence, peut-être dues à des vibrations mécaniques dans le montage expérimental.

5.2.3 Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons introduits en détails un montage expérimental, adapté d'un dispositif commercial de Langmuir-Blodgett, permettant de générer et de caractériser des films libres stabilisés par des tensioactifs insolubles. Les résultats préliminaires présentés mettent en lumière certaines limites du montage. Nous avons notamment montré que le passage répété du cadre à travers la surface du bain altère la monocouche insoluble qui s'y trouve, si bien que le nombre de films pouvant être générés avec une monocouche donnée est limité à une huitaine. Nous avons également mis en évidence la sensibilité du film – à la fois en ce qui concerne le temps de vie et l'épaisseur – au contrôle de la pression de surface de la monocouche pendant la génération, qui doit être meilleur que ± 1 mN/m.

La mauvaise qualité de la rétroaction sur la pression de surface vient principalement du fait que le dispositif commercial de Langmuir-Blodgett est conçu pour la déposition de monocouches sur des substrats solides à des vitesses de l'ordre du millimètre par minute, bien plus faibles que nos vitesses de génération, de l'ordre du millimètre par seconde. La fréquence d'acquisition du signal de pression de surface (un point par seconde, ne pouvant être augmentée dans le logiciel commercial) est alors trop faible pour pouvoir obtenir une rétroaction efficace à de telles vitesses.

Nous avons donc entrepris, en collaboration avec le service instrumentation du laboratoire, de ré-instrumenter entièrement le dispositif expérimental, en ne conservant du montage commercial que la cuve et les barrières. En particulier la platine de translation verticale, qui était limitée à une vitesse maximale de génération de 2 mm/s, est changée. Un algorithme PID dont nous pouvons contrôler les différents coefficients est mis en place pour la rétroaction sur la pression de surface. L'ensemble du nouveau dispositif – y compris le spectromètre – est piloté par un code Labview « maison » permettant une grande flexibilité et est, à l'heure où nous écrivons ces lignes, proche d'être achevé.

Troisième partie

Films liquides minces en régime non-stationnaire

Chapitre 6

Rupture de films minces de liquide pur en génération continue

En pratique, les modèles stationnaires, comme celui présenté dans le chapitre 4, décrivent l'épaisseur d'une portion de film uniquement juste après sa création. En réalité, l'essentiel de la vie d'un film liquide mince se fait en régime non-stationnaire : l'épaisseur du film diminue avec le temps, comme on peut le voir sur les profils de la figure 3.7a, notamment en raison du drainage gravitaire. Dans cette troisième et dernière partie, nous nous intéressons aux aspects non-stationnaires de la vie des films *libres* – à savoir leur drainage et leur rupture – avec ou sans tensioactifs.

Dans le présent chapitre, nous commençons par étudier le cas de films de liquide pur verticaux en génération continue, situation dans laquelle la contrainte tangentielle aux interfaces liquide/air est nulle. Nous construisons une modélisation non-stationnaire permettant de décrire toute la vie de tels films, depuis leur génération à partir d'un ménisque statique jusqu'à leur rupture sous l'effet des interactions attractives de van der Waals. Nous réalisons ensuite une étude expérimentale du temps de vie de films de liquide pur, et confrontons les résultats obtenus aux prédictions du modèle. Ce travail a bénéficié de nombreuses discussions avec Wiebke Drenckhan et Thibaut Gaillard.

Dans le chapitre 7, nous présenterons des résultats expérimentaux concernant le drainage et la rupture de films savonneux verticaux en génération continue, dont nous proposons une interprétation qualitative. Nous introduirons également quelques résultats préliminaires obtenus avec un modèle de film non-stationnaire incluant la présence de tensioactifs aux interfaces. Enfin, le chapitre 8 sera consacré à une étude du drainage et de la rupture de bulles posées à la surface d'un bain savonneux.

6.1 Tour d'horizon de la littérature

Bien qu'ils soient en principe plus simples, les modèles non-stationnaires décrivant des films libres de liquide pur (*i.e.* avec contrainte tangentielle nulle aux interfaces) se font plus rares dans la littérature que leurs homologues avec tensioactifs. On peut notamment citer les travaux de Breward & Howell [14] et de Howell & Stone [46] sur le drainage d'une lamelle liquide horizontale au voisinage d'un bord de Plateau. Nous présentons dans la suite deux études plus proches du problème que nous cherchons à traiter, à savoir la génération à vitesse constante de films de liquide pur verticaux, et qui nous ont servi de base pour construire le modèle présenté dans la section 6.2.

6.1.1 Films verticaux 2D en génération continue

Un modèle non-stationnaire *en deux dimensions* – *i.e.* sans faire l'approximation de lubrification – du tirage de films verticaux a été développé par Martin Heller au cours de sa thèse [44]. Le modèle que nous allons développer dans la section 6.2 étant unidimensionnel, l'étude de Heller nous servira de point de comparaison pour tester la validité de l'approche lubrifiée. Nous résumons ici certains résultats qu'il a obtenus en les exprimant dans nos notations, introduites sur la figure 6.3.

Ménisque statique

Heller commence par étudier la forme du ménisque statique reliant une fibre horizontale de demi-épaisseur H , située à la position $L_0 > 0$ (adimensionnée par la longueur capillaire ℓ_c), au bain de liquide en $x = 0$. Cette forme résulte de l'équilibre entre le gradient de pression capillaire $\gamma \partial_x K$ et le gradient de pression hydrostatique ρg , qui s'écrit sous forme adimensionnée (avec $\varepsilon = H/\ell_c$)

$$\partial_x K = \frac{1}{2\varepsilon}, \quad (6.1)$$

où la courbure K est définie par l'équation (1.7). Cette équation peut être intégrée analytiquement pour obtenir le profil d'épaisseur $h_{\text{stat}}(x)$ (adimensionné par H) du ménisque statique

$$h_{\text{stat}}(x) = 1 + \frac{1}{\varepsilon} \left[\text{Argch} \left(\frac{2}{x} \right) - \text{Argch} \left(\frac{2}{L_0} \right) + \sqrt{4 - L_0^2} - \sqrt{4 - x^2} \right], \quad (6.2)$$

où l'on a pris comme conditions aux limites $K(0) = 0$, $h' \rightarrow -\infty$ lorsque $x \rightarrow 0^+$ et $h_{\text{stat}}(L_0) = 1$. L'équation (6.2) montre que la condition d'existence d'un ménisque statique joignant la fibre au bain est $L_0 \leq 2$.

Grâce à l'expression analytique (6.2) du profil d'épaisseur du ménisque statique, Heller montre que le point d'épaisseur minimale dans un film statique se trouve à la position

$$x_{\min} = L_0 \quad \text{pour} \quad 0 \leq L_0 \leq \sqrt{2}, \quad (6.3a)$$

$$x_{\min} = \sqrt{2} \quad \text{pour} \quad \sqrt{2} \leq L_0 \leq 2. \quad (6.3b)$$

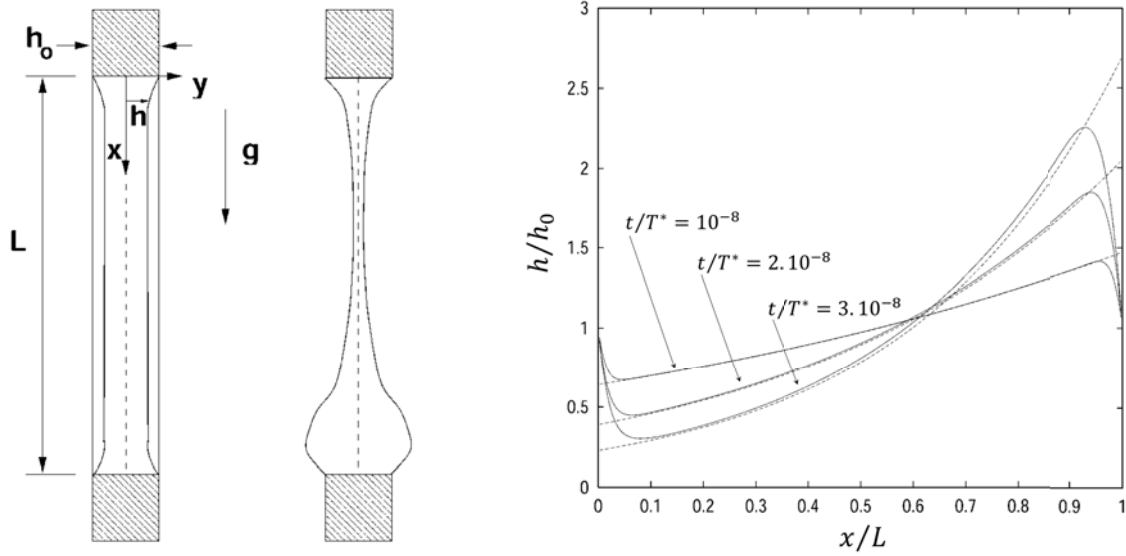
La longueur maximale adimensionnée L_0^* d'un film statique est alors obtenue pour $h_{\text{stat}}(\sqrt{2}) = 0$, ce qui donne l'expression implicite suivante :

$$\varepsilon = \sqrt{2} - \sqrt{4 - (L_0^*)^2} - \ln \left(\frac{(1 + \sqrt{2})L_0^*}{2 + \sqrt{4 - (L_0^*)^2}} \right). \quad (6.4)$$

Notons que, comme la valeur maximale de L_0^* est 2, il existe aussi une valeur limite correspondante pour l'épaisseur adimensionnée ε d'une fibre sur laquelle s'appuie un ménisque statique. Cette valeur limite vaut $\varepsilon \approx 0.53$.

Tirage de film quasi-statique et dynamique

Heller s'intéresse ensuite au tirage *quasi-statique* de films liquides, c'est-à-dire au cas où le nombre capillaire $\text{Ca} = \eta U/\gamma$ vérifie $\text{Ca} \ll \varepsilon$. En particulier, il montre que, dans cette limite, l'écoulement au sein du film est extensionnel, *i.e.* que la vitesse verticale



(a) Les films modélisés par Schwartz & Roy, de longueur L fixée, sont tenus entre deux supports immobiles d'épaisseur h_0 . Le film est supposé initialement plat (schéma de gauche) et draine sous l'effet de la gravité (schéma de droite).

(b) Profils d'épaisseur adimensionnés obtenus numériquement par Schwartz & Roy en l'absence de tensioactifs (lignes en traits pleins) et comparaison à la solution analytique (6.7) pour un écoulement purement extensionnel (lignes en tirets). L'échelle de temps caractéristique est donnée par $T^* \equiv 3\eta L^4 / \gamma h_0^3$.

Figure 6.1 – Films libres décrits par le modèle de Schwartz & Roy. Figures adaptées de [94].

est uniforme dans une section du film à x fixé.

Heller étudie enfin le tirage de films en régime dynamique, c'est-à-dire pour des valeurs quelconques du nombre capillaire. Il obtient en particulier la variation de l'épaisseur minimale au cours du temps pour différentes valeurs du nombre capillaire, données auxquelles nous comparerons nos propres résultats.

6.1.2 Drainage de films verticaux immobiles

Films déposés sur un cadre entièrement sorti du bain

Schwartz & Roy [94] cherchent à modéliser le drainage d'un film liquide déposé sur un cadre vertical *immobile*. Le film est soutenu en haut et en bas par un support (un fil par exemple) d'épaisseur h_0 et il est supposé uniformément plat (éventuellement avec un raccord exponentiel au support) à l'instant $t = 0$, comme représenté sur la figure 6.1a à gauche. Sous l'effet de la gravité, le film draine au cours du temps et le liquide s'accumule dans sa partie basse, formant un bourrelet (voir figure 6.1a à droite).

Afin de décrire l'écoulement dans un tel film, Schwartz & Roy combinent les approches extensionnelle et cisailée (voir paragraphe 2.1.3) en écrivant le champ de vitesse verticale $u(x, y, t)$ comme

$$u(x, y, t) = u_0(x, t) + u_1(x, y, t). \quad (6.5)$$

La vitesse verticale $u(x, y, t)$ est la somme d'une composante « bouchon » $u_0(x, t)$, uniforme dans l'épaisseur du film, et d'une composante cisailée $u_1(x, y, t)$, pour laquelle la condition de non-glissement $u_1(x, h(x), t) = 0$ est imposée à l'interface liquide/air. Ces

deux composantes sont supposées contribuer au même ordre au gradient de pression, c'est-à-dire

$$\partial_x P \sim \eta \partial_{xx} u_0 \sim \eta \partial_{yy} u_1. \quad (6.6)$$

En l'absence de tensioactifs, Schwartz & Roy observent un écoulement essentiellement extensionnel et calculent dans ce cas une solution analytique pour l'épaisseur h du film soumis au drainage gravitaire. L'axe des x étant ici orienté vers le bas, le profil d'épaisseur du film a la forme auto-similaire

$$\frac{h}{h_0} = f(t) \exp\left(\frac{\rho g t}{4\eta} x\right), \quad (6.7)$$

où la fonction $f(t)$ dépend de la condition aux limites prise en bas du film (épaisseur fixée, libre ou raccord à un bain de liquide). La figure 6.1b montre que cette solution analytique (lignes en pointillés) reproduit bien les résultats du modèle complet (lignes en traits pleins) en l'absence de tensioactifs, sauf au voisinage des supports en $x = 0$ et $x = L$.

Finalement, l'approche combinée de Schwartz & Roy leur permet de décrire non seulement des situations où les contributions extensionnelle et cisailée sont du même ordre, mais reste valable dans les deux cas limites (écoulement purement extensionnel ou purement cisailé). Leur formalisme permet donc de traiter toute la palette des comportements interfaciaux, d'une contrainte nulle dans le cas des films de liquide pur à une condition aux limites rigide, observée dans certains films savonneux. C'est la raison pour laquelle nous adopterons leur approche pour modéliser la génération de films liquides, d'abord sans tensioactifs (section 6.2) puis avec (chapitre 7).

Films en contact avec le bain de liquide

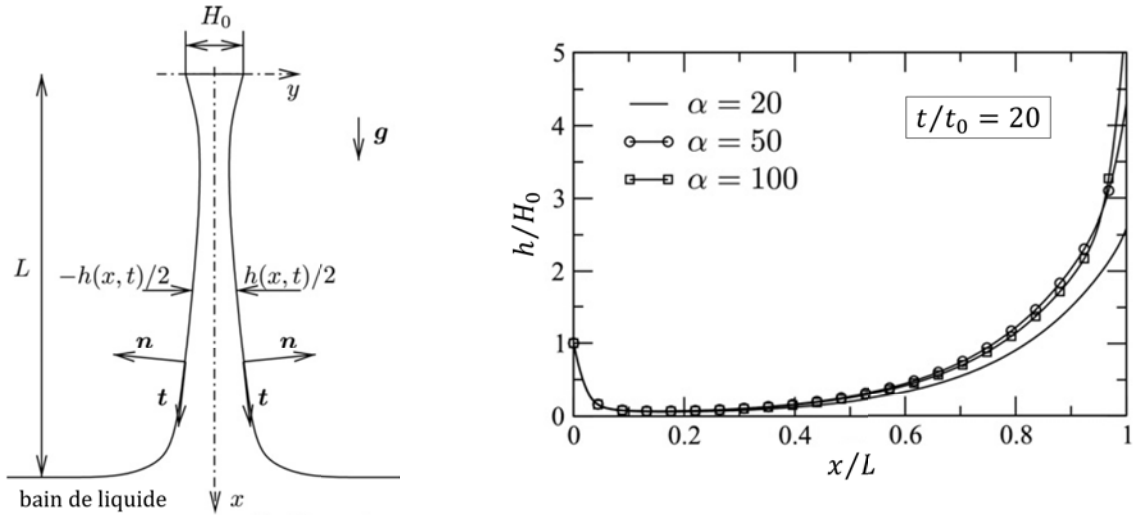
Pigeonneau *et al.* [81] cherchent à décrire le drainage d'un film vertical de verre fondu *immobile*, tenu par le haut par une fibre de diamètre H_0 et connecté en bas au bain de liquide par un ménisque statique (voir figure 6.2a). Ils adoptent une approche extensionnelle et examinent dans un premier temps la situation où aucun gradient de tension de surface n'est présent aux interfaces liquide/air.

Une particularité de leur modèle qui nous intéressera par la suite est le raccord du film au bain *via* un ménisque statique, implémenté dans les conditions aux limites au niveau du bain de liquide en $x = L$. Ce raccord est opéré en fixant la pente $\partial_x h(L, t) \equiv \alpha$ au niveau du bain de liquide. La dérivée seconde de l'épaisseur $\partial_{xx} h(L, t) \equiv \beta$ est alors obtenue en fonction de α en intégrant l'équation du ménisque statique¹ (dimensionnée)

$$\partial_x K = \frac{1}{\ell_c^2}. \quad (6.8)$$

Notons que le choix d'une pente α finie en $x = L$ rend le raccord au bain asymptotique, dans le sens où il s'effectue à une distance finie, mais petite devant la longueur du film, au-dessus du bain. Les autres conditions aux limites, imposées au niveau de la fibre, sont $h(0, t) = H_0$ et $u(0, t) = 0$, où u est la vitesse verticale dans le film (uniforme selon y dans le cadre de la description extensionnelle). À l'instant initial, l'épaisseur du film

1. Notons que la définition de la courbure employée ici par Pigeonneau *et al.* diffère de la nôtre (équation (2.6)) par un facteur 2 et un signe moins.



(a) Les films modélisés par Pigeonneau *et al.*, de longueur L fixée, sont accrochés en haut à un support immobile d'épaisseur H_0 et en contact, en bas, avec le bain de liquide. Le film est supposé initialement pratiquement plat et draine sous l'effet de la gravité.

(b) Profils d'épaisseur adimensionnés obtenus numériquement par Pigeonneau *et al.*, en l'absence de gradients de tension de surface pour différentes valeurs de la pente α au point de raccord avec le ménisque statique. Les profils ont été obtenus à un instant donné t/t_0 durant le drainage, où l'échelle de temps caractéristique est donnée par $t_0 \equiv \eta/\rho g L$.

Figure 6.2 – Films libres décrits par le modèle de Pigeonneau *et al.* Figures adaptées de [81].

est supposée uniformément égale à H_0 , sauf au voisinage du bain où elle adopte un profil parabolique $h(x, 0)$, construit de manière à satisfaire les conditions aux limites $\partial_x h(L, 0) = \alpha$ et $\partial_{xx} h(L, 0) = \beta$ en $x = L$.

L'impact du choix de la pente α au niveau du raccord au bain est montré sur la figure 6.2b, où sont représentés les profils d'épaisseur obtenus à un instant t donné au cours du drainage pour trois valeurs différentes de α . Les profils correspondant aux valeurs de α les plus élevées ($\alpha = 50$ et 100) sont semblables, mais différent de celui obtenu pour $\alpha = 20$, en particulier à proximité du bain. Ceci donne une idée de la limite de validité du raccord asymptotique, puisque le point auquel s'effectue le raccord est d'autant plus loin de la surface réelle du bain que la valeur de la pente α est petite.

Dans notre modèle pour la génération des films, décrit dans la section suivante, il nous faudra, comme Pigeonneau *et al.*, raccorder le film au ménisque statique. Comme nous le verrons, ce raccord sera cependant non-asymptotique puisqu'introduit dans les conditions aux limites à une position *finie* x_0 au-dessus du bain.

6.2 Modèle non-stationnaire pour la génération de films de liquide pur

Nous cherchons à décrire l'évolution temporelle du film liquide mince qui est créé lorsqu'une fibre horizontale parfaitement mouillante, de demi-épaisseur H , est tirée verticalement hors d'un bain de *liquide pur* à une vitesse constante U . Le liquide est supposé incompressible et newtonien, de viscosité dynamique η , de masse volumique ρ et de tension de surface γ . Comme représenté sur la figure 6.3, le film est supposé

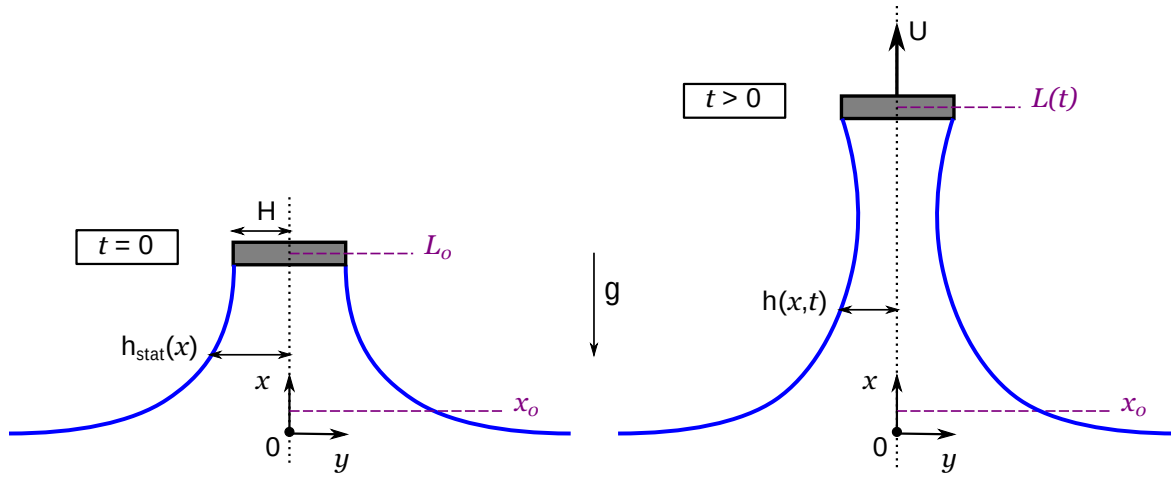


Figure 6.3 – Schémas du film liquide considéré ici, définissant les notations et en particulier les positions x_0 et $L(t)$ où l'on impose les conditions aux limites. La configuration initiale est présentée sur le schéma de gauche : un ménisque statique connecte la fibre horizontale, initialement à la position L_0 , au bain de liquide, dont la surface est située en $x = 0$. Le schéma de droite montre le film à un instant t ultérieur, pendant le tirage à une vitesse constante U .

symétrique par rapport à l'axe vertical, si bien que seule la demi-épaisseur $h(x, t)$ sera considérée dans la suite.

6.2.1 Problème dimensionné

Équations gouvernant le système

Au cours de la génération du film, les champs de vitesse verticale et horizontale, notés respectivement $u(x, y, t)$ et $v(x, y, t)$, et le champ de pression $P(x, y, t)$ sont régis par les équations de Navier-Stokes (2.1), l'équation de continuité (2.2), l'équation de conservation de la masse (2.3) et l'équilibre des contraintes aux interfaces liquide/air

$$\left(\bar{\bar{P}}_v - \bar{\bar{P}}_\ell\right) \cdot \mathbf{n} + \mathbf{f}_{\text{vdW}} + \nabla_s \cdot \bar{\bar{P}}_s = \mathbf{0}, \quad (6.9)$$

dans les notations de la section 1.2. Cette dernière équation fait apparaître un terme de supplémentaire de force surfacique $\mathbf{f}_{\text{vdW}}$, correspondant aux interactions de van der Waals. En vertu des équations (2.36) et (2.37), ce terme s'exprime pour un film mince d'épaisseur $2h$ comme

$$\mathbf{f}_{\text{vdW}} \equiv \Pi_{\text{vdW}}(h) \mathbf{n} = -\frac{A_H}{48\pi h^3} \mathbf{n}, \quad (6.10)$$

où A_H est la constante de Hamaker. En projection sur la normale et la tangente à l'interface, l'équilibre mécanique (6.9) s'écrit (en $y = h(x, t)$)

$$P_{\text{atm}} - P + \mathbf{n} \cdot \bar{\bar{\sigma}}_\ell \cdot \mathbf{n} - \Pi_{\text{vdW}} = 2\gamma K, \quad (6.11a)$$

$$\mathbf{t} \cdot \bar{\bar{\sigma}}_\ell \cdot \mathbf{n} = 0, \quad (6.11b)$$

où P_{atm} est la pression atmosphérique et K la courbure de l'interface, donnée par l'équation (2.6). On rappelle enfin que les contraintes visqueuses normale et tangentielle, $\mathbf{n} \cdot \bar{\bar{\sigma}}_\ell \cdot \mathbf{n}$ et $\mathbf{t} \cdot \bar{\bar{\sigma}}_\ell \cdot \mathbf{n}$, s'expriment en fonction des champs de vitesses et d'épaisseur à l'aide des équations (2.9).

Échelles caractéristiques et approximation de lubrification

En supposant que les longueurs caractéristiques dans les directions x et y sont respectivement la longueur capillaire $\ell_c = \sqrt{\gamma/\rho g}$ et l'épaisseur de la fibre H , le rapport d'aspect ε est défini comme

$$\varepsilon = \frac{H}{\ell_c}. \quad (6.12)$$

On se place dans le cadre de l'approximation de lubrification en considérant que $\varepsilon \ll 1$. La demi-épaisseur h du film est normalisée par H et le temps t par ℓ_c/U . L'échelle typique de pression est prise égale à $\eta U/\ell_c$, ce qui correspond à une description de type extensionnel.

En suivant l'approche de Schwartz & Roy (voir paragraphe 6.1.2), nous décomposons le champ de vitesse verticale $u(x, y, t)$ en une contribution d'écoulement bouchon $u_0(x, t)$ et une contribution cisailée $u_1(x, y, t)$, de sorte que $u(x, y, t) = u_0(x, t) + u_1(x, y, t)$. Dans le contexte des films savonneux, la condition de non-glissement $u_1(x, h(x), t) = 0$ est imposée à l'interface liquide/air pour la composante cisailée u_1 [94], si bien que la vitesse interfaciale est égale à u_0 . Il s'agit d'un choix commode en présence de tensioactifs, où la vitesse interfaciale intervient dans l'équation de transport des tensioactifs et dans l'équilibre des contraintes à l'interface. Dans le cas présent des films de liquide pur, la vitesse à l'interface n'a pas besoin d'être égale à u_0 et nous sommes libres d'imposer une condition de flux nul pour la contribution cisailée u_1 , c'est-à-dire

$$\int_0^{h(x)} u_1(x, y, t) dy = 0, \quad (6.13)$$

de sorte que la vitesse verticale moyenne $\bar{u}$ dans le film est égale à u_0 .

En l'absence de contrainte tangentielle à l'interface, on s'attend à ce que la contribution bouchon u_0 soit la contribution dominante à la vitesse verticale u ; u_0 est donc normalisée par la vitesse de tirage U . La contribution cisailée u_1 à la vitesse verticale est traitée comme une correction à l'écoulement bouchon et supposée d'ordre $\varepsilon^2 U$. Finalement, l'équation de continuité impose que la vitesse horizontale v varie comme εU . Sous ces hypothèses, les équations (2.1) à (2.9) sont adimensionnées à l'aide des échelles données au début de ce paragraphe. Dans le cadre de l'approximation de lubrification, les équations sans dimension obtenues sont tronquées à l'ordre 2 en ε , à l'exception de la courbure K , dont on conserve la forme complète pour pouvoir effectuer le raccord avec le ménisque statique au niveau du bain (voir paragraphe 6.2.3). En remettant les dimensions, les équations gouvernant le système deviennent

- Équations de Navier-Stokes :

$$\rho (\partial_t u_0 + u_0 \partial_x u_0) = -\partial_x P + \eta (\partial_{xx} u_0 + \partial_{yy} u_1) - \rho g, \quad (6.14a)$$

$$0 = -\partial_y P + \eta \partial_{yy} v, \quad (6.14b)$$

- Équation de continuité :

$$\partial_x u_0 + \partial_y v = 0, \quad (6.15)$$

- Conservation de la masse :

$$\partial_t h + \partial_x (u_0 h) = 0, \quad (6.16)$$

- Équilibre des contraintes à l'interface liquide/air en $y = h(x, t)$

$$P_{\text{atm}} - P - 2\eta \partial_x u_0 - \Pi_{\text{vdW}} = 2\gamma K, \quad (6.17a)$$

$$\partial_y u_1 + \partial_x v - 4\partial_x h \partial_x u_0 = 0. \quad (6.17b)$$

En utilisant l'équation de continuité (6.15) et la condition de symétrie $v(x, y = 0, t) = 0$, la vitesse horizontale s'exprime en fonction de u_0 comme $v(x, y, t) = -\partial_x u_0 y$ et peut donc être éliminée du système. De plus, la contribution cisailée u_1 à la vitesse verticale s'obtient par intégration de l'équation (6.14a) et s'écrit

$$u_1(x, y, t) = \frac{1}{2\eta} [\partial_x P + \rho g - \eta \partial_{xx} u_0 + \rho(\partial_t u_0 + u_0 \partial_x u_0)] \left(y^2 - \frac{h^2}{3} \right), \quad (6.18)$$

où le gradient de pression est donné par l'équilibre des contraintes normales (6.17a). La correction cisailée u_1 peut ainsi être éliminée de l'équilibre des contraintes tangentielles (6.17b), qui devient

$$\rho h(\partial_t u_0 + u_0 \partial_x u_0) - (2\gamma \partial_x K - \rho g - \partial_x \Pi_{\text{vdW}}) h - 4\eta \partial_x (h \partial_x u_0) = 0. \quad (6.19)$$

Le système d'équations dimensionnées à résoudre est finalement constitué de trois équations – la conservation de la masse (6.16) et l'équilibre des contraintes tangentielles (6.19), complétées par la définition de la courbure (2.6) – pour trois champs inconnus : l'épaisseur h , la vitesse moyenne u_0 et la courbure K .

6.2.2 Problème sans dimension

Nombres adimensionnés

En utilisant les échelles définies dans le paragraphe 6.2.1 pour adimensionner les équations (6.16) et (6.19), le système d'équations devient

$$\partial_t h + \partial_x (u_0 h) = 0, \quad (6.20a)$$

$$\text{We} (\partial_t u_0 + u_0 \partial_x u_0) h - \left(2\varepsilon \partial_x K - 1 + \mathcal{A} \frac{\partial_{xx} h}{h^4} \right) h - 4\text{Ca} \partial_x (h \partial_x u_0) = 0, \quad (6.20b)$$

où apparaît la courbure sans dimension

$$K(x, t) = \frac{1}{2} \frac{\partial_{xx} h}{[1 + (\varepsilon \partial_x h)^2]^{3/2}}. \quad (6.21)$$

Le système (6.20) est gouverné par quatre paramètres sans dimension : ε , Ca , We et $\mathcal{A}$. Nous avons déjà rencontré le rapport d'aspect ε , défini par l'équation (6.12), et le nombre capillaire $\text{Ca} = \eta U / \gamma$. Le nombre de Weber

$$\text{We} \equiv \frac{\rho U^2 \ell_c}{\gamma} \quad (6.22)$$

quantifie l'importance relative des effets inertiels par rapport aux effets capillaires. Enfin, le nombre de Hamaker $\mathcal{A}$, défini par

$$\mathcal{A} = \frac{A_H \ell_c}{16\pi \gamma H^3}, \quad (6.23)$$

pilote les interactions de van der Waals, attractives, qui vont mener à la rupture du film lorsque celui-ci sera devenu suffisamment mince (*i.e.* d'épaisseur typiquement inférieure à une centaine de nanomètres).

Ordres de grandeur

Les paramètres physico-chimiques dimensionnés que nous implémentons dans la simulation sont ceux de l'huile silicone V1000 qui sera utilisée dans l'étude expérimentale de la section 6.4, à savoir $\eta = 1.00 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $\rho = 970 \text{ kg/m}^3$, $\gamma = 21.1 \text{ mN/m}$ et $A_H = 4.4 \times 10^{-20} \text{ J}$, ce qui donne une longueur capillaire $\ell_c = 1.49 \text{ mm}$.

Pour un liquide donné, les paramètres qui peuvent être changés expérimentalement sont la vitesse de tirage U et l'épaisseur H de la fibre. Dans la simulation, ces grandeurs seront variées dans les gammes $0.001 \text{ mm/s} \leq U \leq 30 \text{ mm/s}$ et $1 \text{ }\mu\text{m} \leq H \leq 150 \text{ }\mu\text{m}$, proches des expériences. En conséquence, les paramètres sans dimension introduits au paragraphe précédent varient dans les intervalles suivants :

$$5 \times 10^{-5} \leq \text{Ca} \leq 1, \quad (6.24a)$$

$$7 \times 10^{-11} \leq \text{We} \leq 0.06, \quad (6.24b)$$

$$6 \times 10^{-11} \leq \mathcal{A} \leq 6 \times 10^{-5}, \quad (6.24c)$$

$$7 \times 10^{-4} \leq \varepsilon \leq 0.1. \quad (6.24d)$$

Il est utile de noter que le nombre de Weber We et le nombre de Hamaker $\mathcal{A}$ peuvent respectivement être réécrits en fonction de Ca et ε comme

$$\text{We} = \left(\frac{\text{Ca}}{\text{Oh}} \right)^2 \quad \text{avec} \quad \text{Oh} \equiv \frac{\eta}{\sqrt{\rho\gamma\ell_c}} \quad (6.25)$$

et

$$\mathcal{A} = \frac{\mathcal{A}'}{\varepsilon^3} \quad \text{avec} \quad \mathcal{A}' \equiv \frac{A_H}{16\pi\gamma\ell_c^2}. \quad (6.26)$$

Le nombre de Ohnesorge Oh et la constante de Hamaker adimensionnée $\mathcal{A}'$ ne dépendent que des propriétés du liquide. Ainsi, pour un liquide donné, les seuls nombres sans dimension indépendants sont Ca et ε .

6.2.3 Conditions initiales et aux limites

Conditions initiales

Nous considérons la configuration initiale représentée sur le panneau de gauche de la figure 6.3, où le fil se trouve à $t = 0$ à une position (adimensionnée) L_0 au-dessus de la surface du bain de liquide. Il a été montré [44] (voir paragraphe 6.1.1) qu'un ménisque statique peut exister entre la fibre et le bain pour $L_0 \leq 2$ et que son profil d'épaisseur est donné par l'expression analytique (6.2).

Les conditions initiales sans dimension correspondant au ménisque statique s'écrivent alors

$$h(0, x) = h_{\text{stat}}(x), \quad (6.27a)$$

$$u_0(0, x) = 0. \quad (6.27b)$$

Même si aucune dérivée temporelle de la pente h' et la courbure K n'apparaissent dans les équations, nous imposons également les conditions initiales $h'(0, x) = h'_{\text{stat}}(x)$ et $K(0, x) = x/2\varepsilon$ afin d'aider la convergence vers la solution initiale.

Conditions aux limites

Cinq conditions aux limites doivent être fournies : trois sur l'épaisseur h (ou, de manière équivalente, deux sur h et une sur la courbure K) et deux sur la vitesse verticale moyenne u_0 . Nous choisissons une position x_0 dans le ménisque statique, proche de la surface du bain de liquide en $x = 0$ et telle que $0 < x_0 < L_0$, comme schématisé sur la figure 6.3. Les conditions aux limites adimensionnées suivantes sont alors imposées à cette position :

$$\partial_x h(t, x_0) = h'_{\text{stat}}(x_0), \quad (6.28a)$$

$$K(t, x_0) = \frac{x_0}{2\varepsilon}, \quad (6.28b)$$

$$\partial_x u_0(t, x_0) = 0, \quad (6.28c)$$

où le prime symbolise la dérivée par rapport à la coordonnée verticale x . Les conditions aux limites restantes sont fixées au niveau de la fibre, qui se déplace vers le haut à une vitesse constante U et a donc pour position adimensionnée $L(t) = L_0 + t$:

$$h(t, L(t)) = 1, \quad (6.29a)$$

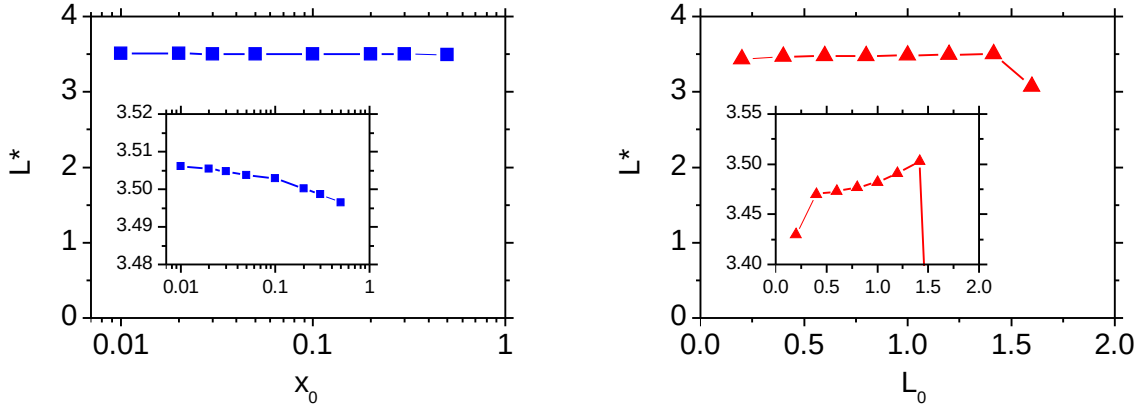
$$u_0(t, L(t)) = 1. \quad (6.29b)$$

Les résultats du modèle doivent être indépendants de la position arbitraire x_0 choisie dans le ménisque statique, ainsi que de la position initiale de la fibre L_0 . Nous avons donc vérifié que notre observable d'intérêt, la longueur L^* du film au moment de sa rupture, ne varie pas de plus de 0.3% pour $0.01 \leq x_0 \leq 0.5$ (voir figure 6.4a). Nous fixons pour la suite $x_0 = 0.1$, valeur intermédiaire permettant d'éviter les grands gradients d'épaisseur au voisinage de la surface du bain $x = 0$, tout en conservant un domaine initial de taille raisonnable. Il est en effet avantageux d'avoir le plus grand domaine initial possible – donc le plus grand nombre de mailles embarquées – de manière à ce que la simulation conserve une bonne résolution spatiale quand le réseau de mailles est étiré lors du tirage du film.

Nous avons également vérifié que la position initiale L_0 de la fibre ne change pas la longueur maximale du film de plus de 1% tant que $x_0 \ll L_0 \leq \sqrt{2}$ (voir figure 6.4b). La position initiale de la fibre est dorénavant fixée à sa valeur la plus grande possible dans cet intervalle, à savoir $L_0 = \sqrt{2}$. Cette valeur a le double intérêt de maximiser la taille du domaine initial et d'être celle utilisée dans le travail de M. Heller [44], auquel nous souhaitons comparer nos résultats.

Résolution du modèle

Le système d'équations différentielles aux dérivées partielles (6.20) et (6.21), assorti des conditions initiales et aux limites données dans le paragraphe 6.2.3, est résolu en utilisant le solver direct MUMPS de COMSOL 5.0. Comme le problème comprend une condition aux limites mobile – la fibre qui monte à vitesse constante pour créer le film – la longueur du domaine de résolution change avec le temps. La déformation du réseau de mailles est alors prescrite par un algorithme Arbitrary Lagrangian Eulerian (ALE).



(a) Influence de la position x_0 choisie dans le ménisque statique, pour $L_0 = \sqrt{2}$ fixée.

(b) Influence de la hauteur L_0 du ménisque statique initial, pour $x_0 = 0.1$ fixée.

Figure 6.4 – Influence de (a) la position dans la ménisque statique x_0 et de (b) la hauteur initiale L_0 du ménisque sur la longueur L^* du film liquide au moment de sa rupture. La vitesse de génération U et l'épaisseur H de la fibre sont ici respectivement égales à 1 mm/s et 50 μm .

6.2.4 Validations du modèle

Limite statique

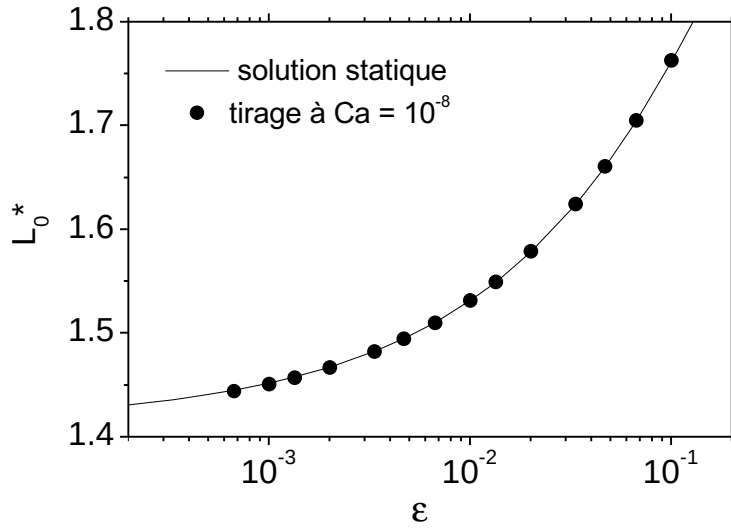
Nous commençons par vérifier que notre modèle permet bien de retrouver, pour de très petites valeurs du nombre capillaire, la limite de stabilité d'un ménisque *statique* donnée par l'expression implicite (6.4). La figure 6.5a compare la longueur maximale L_0^* d'un film statique déduite de l'équation (6.4) à celle de films quasi-statiques générés à $\text{Ca} = 10^{-8}$ par notre modèle, pour différentes valeurs de ε . Les résultats de notre simulation en régime quasi-statique (symboles) se superposent bien à la prédiction statique (ligne en trait plein) dans toute la gamme de rapports d'aspect ε explorée.

Comparaison au cas 2D

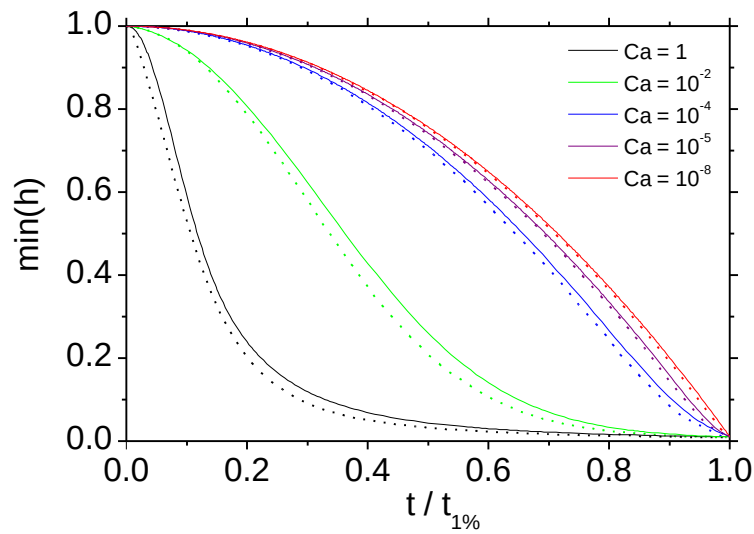
Nous comparons à présent les résultats de notre modèle, construit dans l'approximation de lubrification, à la simulation en deux dimensions du tirage d'un film de liquide pur développée par Martin Heller [44] (voir paragraphe 6.1.1). Notons que, comme l'inertie a été négligée dans la simulation de Heller, nous supposons temporairement $\text{We} = 0$ dans nos équations par souci de cohérence.

La figure 6.5b compare les dynamiques de drainage de films générés à divers nombres capillaires Ca , pour un rapport d'aspect donné $\varepsilon = 0.01$, obtenues avec notre modèle (lignes en trait plein) ou résultant de la simulation complète de Heller (lignes en pointillés). L'épaisseur minimale du film $\min(h)$ est tracée en fonction du temps normalisé par le temps $t_{1\%}$ auquel l'épaisseur minimale atteint 0.01, c'est-à-dire 1% de sa valeur initiale. Cette normalisation permet de comparer les dynamiques de drainage pour différentes valeurs du nombre capillaire.

La comparaison présentée sur la figure 6.5b montre que notre approche dans l'approximation de lubrification est en bon accord avec les simulations en 2D, en particulier à petits nombres capillaires $\text{Ca} \leq 10^{-4}$. Un petit écart (inférieur à 10%) apparaît aux nombres capillaires $\text{Ca} \geq 10^{-2}$, où notre modèle prédit un drainage légèrement plus rapide que les simulations en deux dimensions, mais la forme générale de la courbe reste préservée.



(a) La longueur maximale adimensionnée L_0^* d'un film *statique* est tracée en fonction du rapport d'aspect $\varepsilon = H/\ell_c$. La ligne en trait plein est la prédiction analytique de l'équation (6.4), tandis que les points ont été obtenus avec notre modèle en fixant le nombre capillaire à $Ca = 10^{-8}$, ce qui correspond à un régime quasi-statique.



(b) L'épaisseur minimale du film $\min(h)$ est représentée en fonction du temps t , normalisé par sa valeur $t_{1\%}$, défini comme l'instant auquel $\min(h)$ atteint 1% de sa valeur initiale. Pour un nombre capillaire donné, la ligne en trait plein est la courbe de drainage obtenue avec notre modèle dans l'approximation de lubrification, tandis que la ligne en pointillés est la prédiction de la simulation en deux dimensions présentée dans la référence [44]. Dans les deux cas, le rapport d'aspect est fixé à $\varepsilon = 0.01$ et l'inertie est négligée.

Figure 6.5 – Comparaison des résultats de notre modèle à ceux de M. Heller [44].

6.3 Résultats du modèle

Nous présentons ici les résultats numériques obtenus avec le modèle décrit dans la section 6.2. Nous montrons en particulier que la rupture du film est bien définie, à la fois dans l'espace et dans le temps. Ceci permet d'introduire l'épaisseur critique de rupture et le temps de vie du film (ou, de manière équivalente, sa longueur maximale), que nous déterminons en fonction du rapport d'aspect ε et du nombre capillaire Ca .

6.3.1 Définition de la rupture du film

Variations spatiales de l'épaisseur et de la vitesse

La variation typique de l'épaisseur sans dimension h avec la coordonnée verticale x est représentée sur la figure 6.6 en échelle linéaire (figure 6.6a) et logarithmique (figure 6.6b), à différents instants t au cours du tirage du film. Un ménisque statique (courbe noire) relie initialement la surface du bain liquide en $x = 0$ à la fibre, située à la position $L_0 = \sqrt{2}$. À l'instant $t = 0$, la fibre est mise en mouvement dans la direction des x croissantes à une vitesse constante U ($U = 1$ mm/s sur les figures 6.6a et 6.6b).

À mesure que la fibre s'élève, un film liquide grandit, tout en s'amincissant rapidement au cours du temps, comme le montre la figure 6.6b où l'épaisseur est représentée en échelle logarithmique. Lorsque le film est devenu suffisamment mince (nous verrons au paragraphe suivant ce que cela signifie plus quantitativement), le terme de van der Waals $\mathcal{A} \partial_x h / h^3$ rentre en jeu dans l'équation (6.20b) et provoque une diminution abrupte et localisée de l'épaisseur (courbe magenta sur la figure 6.6b) : c'est la rupture.

La figure 6.6c montre la variation de la vitesse moyenne u_0 en fonction de la coordonnée verticale x aux mêmes instants que sur les figures 6.6a et 6.6b. Pour $x \lesssim \sqrt{2}$, u_0 devient presque uniformément nulle dès que $t > 0.4$: c'est le ménisque statique. Pour $t > 0$, la vitesse moyenne u_0 est négative dans la partie inférieure du film et positive dans sa partie supérieure. Il existe donc une position dans le film telle que $u_0 = 0$, qui correspond pratiquement au minimum du profil d'épaisseur. Le liquide est chassé du minimum d'autant plus rapidement que la dérivée $\partial_x u_0$ est grande, dérivée qui semble d'ailleurs diverger au point de rupture (courbe magenta sur la figure 6.6c).

Drainage et rupture du film

Plaçons-nous à présent au minimum du profil d'épaisseur, $\min(h)$, et suivons sa valeur au cours du temps t . Les courbes de drainage obtenues pour différentes vitesses de génération U sont présentées sur la figure 6.7 (lignes en traits pleins). Pour des vitesses supérieures à 0.1 mm/s, la dynamique d'amincissement du film se décompose en deux étapes : un régime de drainage, où l'épaisseur diminue doucement avec le temps, et un régime de rupture, où l'épaisseur plonge quasi-instantanément vers zéro. En pratique, la simulation est stoppée lorsque $\min(h)$ atteint 10^{-6} , ce qui correspond numériquement à une épaisseur inférieure à l'Ångström pour l'exemple de la figure 6.7, où $H = 50$ μm . Le temps de vie τ du film est alors défini comme l'instant auquel $\min(h) = 10^{-6}$ et la longueur maximale du film est donnée par $L^* \equiv U\tau$. Notons que cette définition est indépendante de la valeur 10^{-6} choisie à partir du moment où le régime de rupture a été atteint, puisque la pente de la courbe $\min(h)(t)$ devient verticale. La longueur maximale L^* du film constitue donc une observable, qui sera étudiée en détails dans le paragraphe 6.3.3.

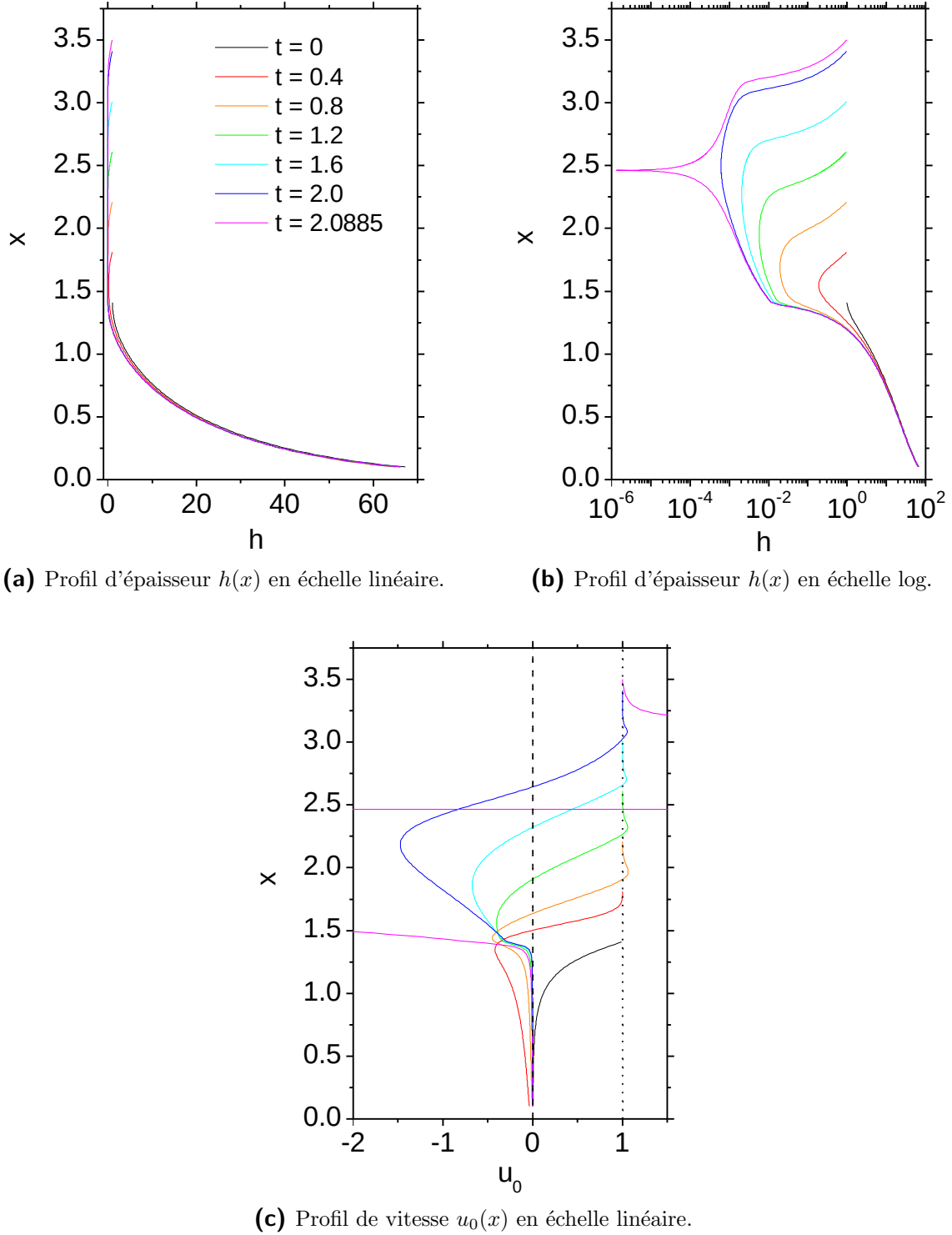


Figure 6.6 – Profils d'épaisseur $h(x)$ en échelles (a) linéaire ou (b) logarithmique, et (c) profils de vitesse moyenne $u_0(x)$ à différents instants durant la génération du film. Ces profils ont été obtenus par résolution du modèle décrit dans la section 6.2 avec une vitesse de tirage $U = 1$ mm/s et une épaisseur de fibre $H = 50$ μ m. La rupture du film, définie comme le moment où l'épaisseur minimale du film atteint 10^{-6} , se produit ici pour $t = 2.0885 \approx 3$ s. On rappelle que la position verticale x est adimensionnée par la longueur capillaire ℓ_c , l'épaisseur h par l'épaisseur H de la fibre et la vitesse moyenne u_0 par la vitesse de tirage U . La ligne verticale en pointillés à $u_0 = 1$ correspond donc à une vitesse moyenne (dimensionnée) égale à la vitesse de tirage U , tandis que la ligne en tirets matérialise la valeur $u_0 = 0$.

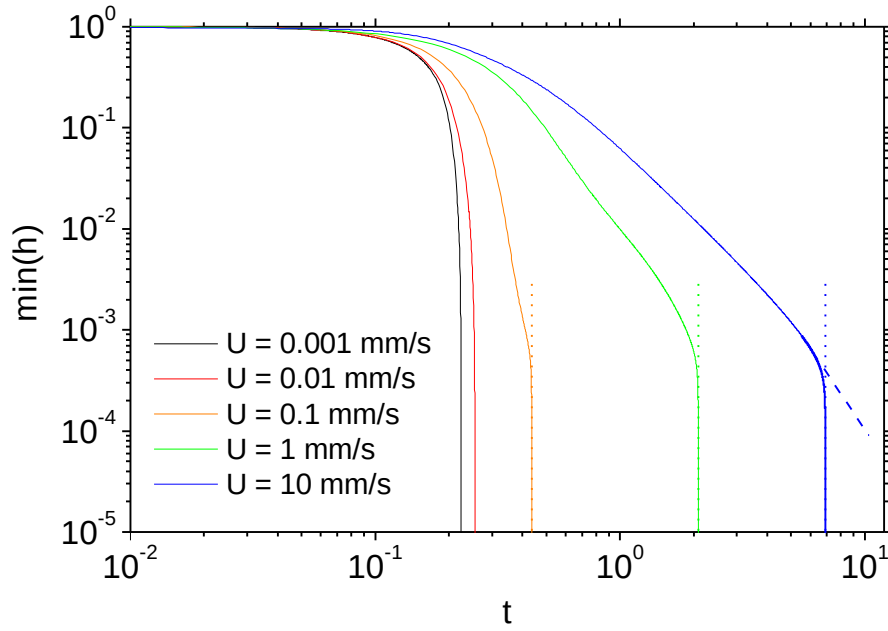


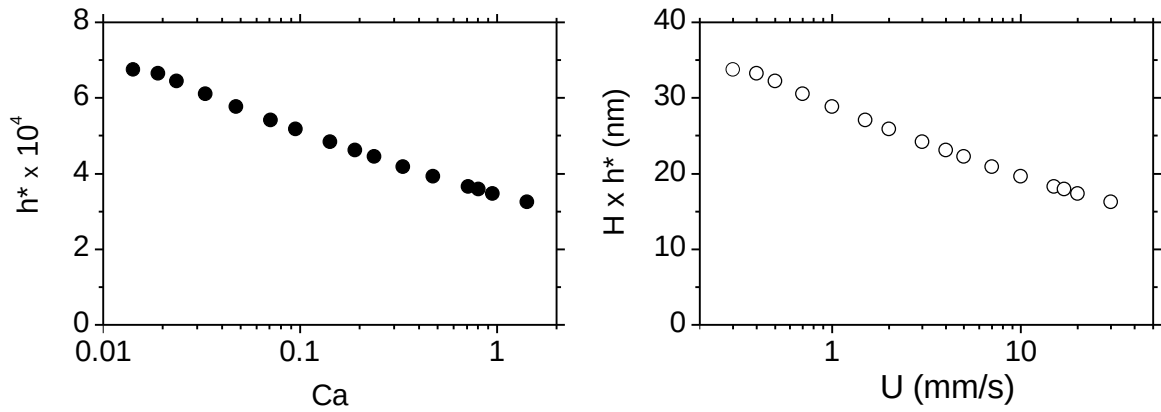
Figure 6.7 – L'épaisseur minimale $\min(h)$ est tracée en fonction du temps en grandeurs adimensionnées, pour différentes valeurs de la vitesse de tirage U (lignes en traits pleins). Pour $U \geq 0.1$ mm/s, on observe d'abord un régime de drainage « lent », puis une diminution très rapide de l'épaisseur, correspondant à la rupture du film. La transition entre le régime de drainage et le régime de rupture se produit au voisinage d'une épaisseur critique, que l'on définit comme l'intersection entre l'ajustement en loi de puissance entre la fin du régime de drainage (ligne en tirets) et le temps de rupture (ligne en pointillés).

6.3.2 Épaisseur critique de rupture

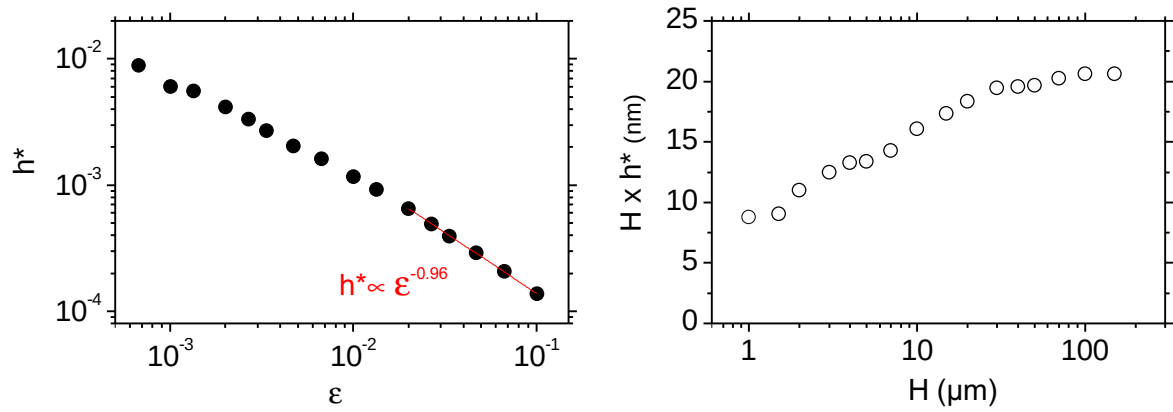
Sur la figure 6.7, la transition entre le régime de drainage et le régime de rupture semble se produire au voisinage d'une épaisseur critique, à laquelle les interactions de van der Waals, attractives, entrent en jeu. Nous définissons l'épaisseur critique de rupture (adimensionnée), notée h^* , comme l'intersection entre un ajustement en loi de puissance de la fin du régime de drainage (ligne en tirets sur la figure 6.7) et l'instant de rupture (pointillés sur la figure 6.7). Les variations de h^* avec le nombre capillaire Ca , le rapport d'aspect ε et la constante de Hamaker adimensionnée $\mathcal{A}' = A_H/16\pi\gamma\ell_c^2$ sont présentées sur la figure 6.8 (graphes de gauche). Le volet de droite de la figure 6.8 présente les mêmes données que celui de gauche, mais dimensionnées, soit l'épaisseur critique dimensionnée en fonction de la vitesse de tirage U , de l'épaisseur de la fibre H et de la constante de Hamaker A_0 .

La figure 6.8a montre que l'épaisseur critique h^* diminue avec la vitesse de génération U dans la gamme de nombres capillaires $0.01 \lesssim Ca \lesssim 1$ où la distinction entre régime de drainage et régime de rupture existe (voir figure 6.7). Pour $Ca \lesssim 0.01$, l'épaisseur critique n'est pas définie dans notre approche car les régimes de drainage et de rupture se confondent. La diminution de h^* avec le nombre capillaire indique que l'entraînement rapide du film a un effet stabilisant, au sens où l'effet déstabilisant des forces de van der Waals est retardé – *i.e.* intervient lorsque le film est plus mince. Cet effet est plutôt faible dans la mesure où l'épaisseur critique diminue d'un facteur 2 alors que le nombre capillaire varie sur deux décades.

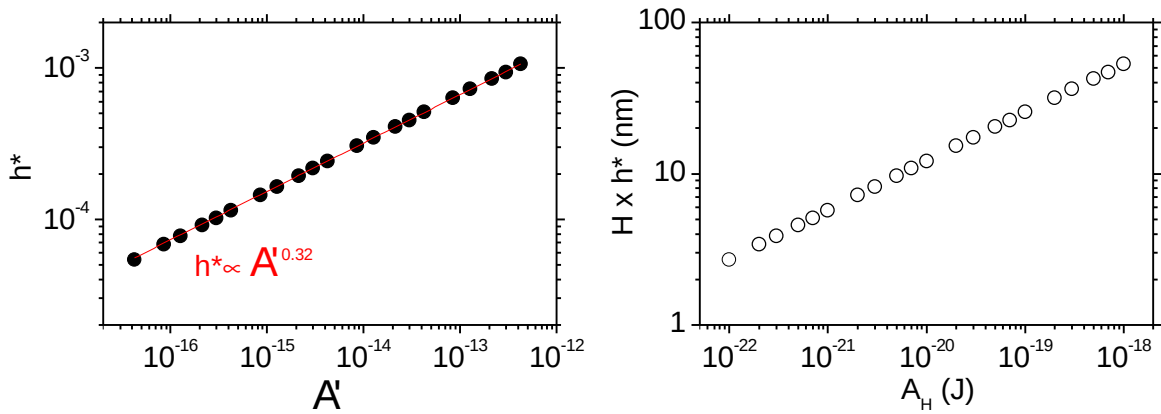
La figure 6.8b indique que l'épaisseur critique adimensionnée diminue avec le rapport



(a) Effet du nombre capillaire Ca (à gauche) ou de la vitesse de tirage dimensionnée U (à droite) sur l'épaisseur critique h^* .



(b) Effet du rapport d'aspect ε (à gauche) ou de l'épaisseur de la fibre dimensionnée H (à droite) sur l'épaisseur critique h^* .



(c) Effet la constante de Hamaker adimensionnée $\mathcal{A}'$ (à gauche) ou dimensionnée A_0 (à droite) sur l'épaisseur critique h^* .

Figure 6.8 – L'épaisseur critique de rupture h^* est tracée (a) en fonction du nombre capillaire Ca ou de la vitesse de tirage dimensionnée U pour une épaisseur de fibre fixée à $H = 50 \mu\text{m}$, (b) en fonction du rapport d'aspect ε ou de l'épaisseur de la fibre dimensionnée H pour une vitesse de tirage fixée à $U = 10 \text{ mm/s}$ et (c) en fonction de la constante de Hamaker adimensionnée $\mathcal{A}' = A_H/16\pi\gamma\ell_c^2$ ou dimensionnée A_0 pour $H = 50 \mu\text{m}$ et $U = 10 \text{ mm/s}$ fixés.

d'aspect ε . C'est en effet le nombre de Hamaker $\mathcal{A} = \mathcal{A}'/\varepsilon^3$ qui pilote le terme de van der Waals dans l'équation (6.20b). Plus ε est grand, plus $\mathcal{A}$ est petit et donc plus le film doit être mince pour que le terme $\mathcal{A}\partial_x h/h^4$ soit d'ordre 1. Ainsi, l'effet des interactions de van der Waals se fait sentir à d'autant plus faible épaisseur que ε est grand, d'où la diminution de h^* avec ε . Pour $\varepsilon = 10^{-2} - 10^{-3}$, l'épaisseur critique semble décroître avec ε selon une loi de puissance, dont l'ajustement (courbe rouge sur la figure 6.8b) donne un exposant -0.96 . Cet exposant étant légèrement supérieur à -1 , l'épaisseur critique dimensionnée $H \times h^*$ croît faiblement avec l'épaisseur H de la fibre. Pour $\varepsilon \lesssim 10^{-2}$, la valeur de h^* est affectée par les oscillations inertielles qui apparaissent durant la phase de drainage et s'écarte de la loi de puissance observée à grands ε .

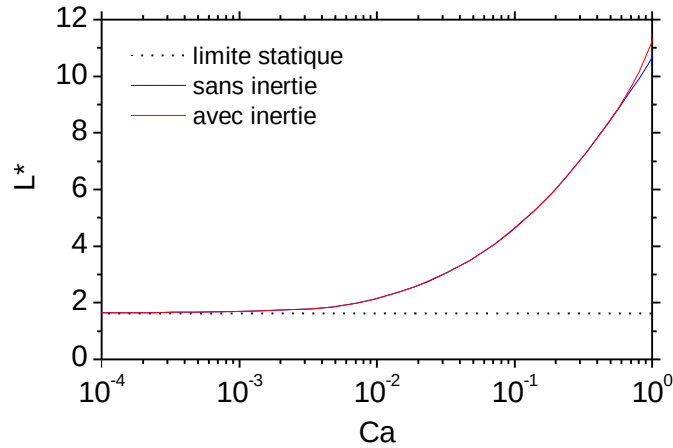
Enfin, la figure 6.8c présente la variation de l'épaisseur critique en fonction de la constante de Hamaker adimensionnée $\mathcal{A}' = A_H/16\pi\gamma\ell_c^2$, qui est une grandeur propre au liquide considéré. Les paramètres de l'expérience, Ca et ε , sont ici fixés et la constante de Hamaker A_H est variée entre 10^{-22} J et 10^{-18} J, toutes les autres propriétés physico-chimiques du liquide restant égales aux valeurs données dans le paragraphe 6.2.2. Pour les mêmes raisons que h^* diminue avec ε , l'épaisseur critique augmente avec le nombre de Hamaker sans dimension $\mathcal{A}'$. Cette augmentation se fait selon une loi de puissance, dont l'ajustement (courbe rouge sur la figure 6.8c) donne un exposant $0.32 = -1/3 \times (-0.96)$. On retrouve bien que les dépendances de h^* en fonction de ε et de $\mathcal{A}'$ sont reliées par le nombre de Hamaker $\mathcal{A} = \mathcal{A}'/\varepsilon^3$, qui pilote la rupture.

Comme nous l'avons vu au paragraphe 2.3.2, Vrij & Overbeek [111] ont modélisé la déstabilisation d'une interface liquide/air *statique* par des fluctuations d'épaisseur. En couplant de manière minimale – *i.e.* en additionnant – le temps nécessaire pour que le film atteigne une certaine épaisseur, et le temps de développement d'une instabilité dans ce film, ils ont calculé le temps de vie et l'épaisseur critique de petits films circulaires et horizontaux (voir paragraphe 2.3.3). En supposant que le drainage se fait entre deux interfaces plates et rigides (ce qui n'est pas le cas dans notre modèle), ils trouvent en particulier que l'épaisseur critique varie comme $A_H^{2/7}$ ($2/7 \approx 0.29$), exposant proche de notre valeur 0.32.

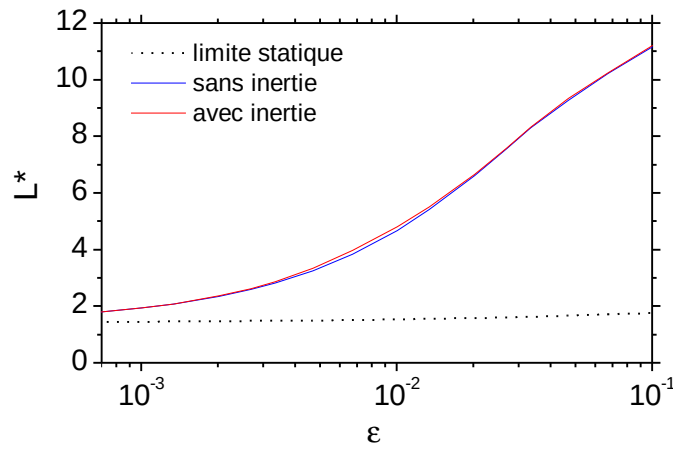
Les variations de l'épaisseur critique avec Ca et ε mettent en lumière le fait que h^* n'est pas une propriété intrinsèque du liquide, mais dépend des conditions de l'expérience. De nombreuses études [63], à la fois expérimentales et théoriques, ont été consacrées à l'épaisseur critique des films liquides minces horizontaux, notamment dans le but d'expliquer la stabilité d'architectures complexes comme les mousses. Les données des figures 6.8a et 6.8b ouvrent donc la question de l'applicabilité des résultats sur l'épaisseur critique des films minces horizontaux à des situations dynamiques comme la formation d'une mousse. De plus, le temps de vie d'un film ne dépend pas uniquement de la valeur de l'épaisseur critique mais aussi de la dynamique de drainage, si bien qu'il n'est pas évident que la valeur de h^* puisse être utilisée comme indicateur de la stabilité d'un film.

6.3.3 Longueur maximale du film

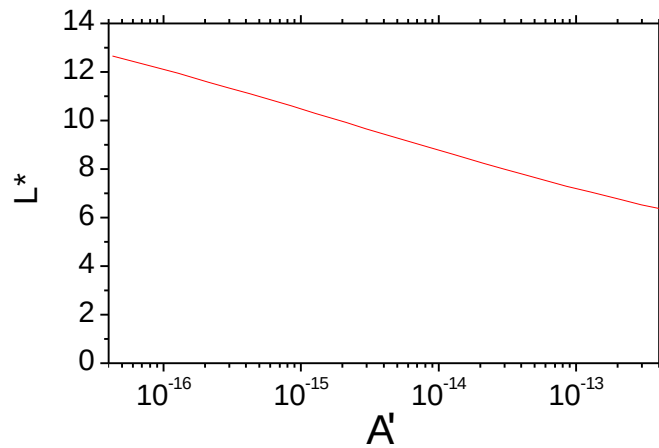
Ainsi que nous l'avons vu au paragraphe 6.3.1, la rupture des films dans notre simulation est bien définie, à la fois dans le temps et l'espace. Nous pouvons donc déterminer la longueur maximale L^* d'un film – c'est-à-dire sa longueur au moment de sa rupture – en fonction des paramètres du tirage U et H (pour un liquide donné), et aussi en



(a) Effet du nombre capillaire Ca sur la longueur maximale L^* du film.



(b) Effet du rapport d'aspect ε sur la longueur maximale L^* du film.



(c) Effet la constante de Hamaker sans dimension A' sur la longueur maximale L^* du film.

Figure 6.9 – La longueur maximale des films L^* est représentée (a) en fonction du nombre capillaire Ca pour une épaisseur de fibre fixée à $H = 50 \mu\text{m}$, (b) en fonction du rapport d'aspect ε pour une vitesse de tirage fixée à $U = 10 \text{ mm/s}$ et (c) en fonction de la constante de Hamaker sans dimension $A' = A_H/16\pi\gamma\ell_c^2$ pour $H = 50 \mu\text{m}$ et $U = 10 \text{ mm/s}$ fixés. Les lignes bleues en trait plein, obtenues en imposant $We = 0$ dans les équations (6.20), correspondent au cas sans inertie, tandis que les lignes rouges en trait plein a été obtenues avec le système complet. Enfin, les lignes en pointillés matérialisent la limite statique donnée par l'équation (6.4).

fonction de la constante de Hamaker A_H (pour des paramètres de tirage donnés). Les figures 6.9a et 6.9b présentent respectivement les variations de la longueur maximale de film L^* avec le nombre capillaire Ca (à ε fixé) et le rapport d'aspect ε (à Ca fixé). Dans chacun des cas, on compare les résultats du modèle complet incluant l'inertie (courbes rouges) à ceux du modèle sans inertie, où l'on impose $We = Ca^2/Oh^2 = 0$ (courbes bleues). Enfin, l'effet de la constante de Hamaker adimensionnée $\mathcal{A}'$ sur la longueur maximale L^* du film est présenté sur la figure 6.9c dans le cas incluant l'inertie.

Pour $Ca \lesssim 10^{-3}$, la longueur maximale du film L^* reste égale à la limite statique donnée par l'équation (6.4) (courbe en pointillés). Au-delà, la longueur du film croît avec le nombre capillaire Ca , ce qui est attendu puisque Ca pilote l'entraînement visqueux, qui est le moteur de la création du film de liquide pur. Dimensionnellement, la longueur du film entraîné atteint environ 16 mm pour $Ca \sim 1$.

La longueur maximale L^* est également une fonction croissante de ε , ce qui est un peu moins intuitif, mais vient sans doute essentiellement de la contribution de ε au nombre de Hamaker $\mathcal{A} = \mathcal{A}'/\varepsilon^3$. En effet, plus le nombre de Hamaker est grand, plus les interactions de van der Waals entrent en jeu pour des films épais, donc tôt durant le tirage. La limite statique donnée par l'équation (6.4) (courbe en pointillés) semble asymptotiquement rejointe aux faibles valeurs de ε . Rappelons que, dans la figure 6.9b, la vitesse est fixée à $U = 10$ mm/s, ce qui empêche de retrouver la limite statique dans la gamme de ε testée.

Enfin, la longueur maximale du film décroît avec la constante de Hamaker adimensionnée $\mathcal{A}'$, dans une gamme correspondant à une constante de Hamaker dimensionnée A_H comprise entre 10^{-22} J et 10^{-18} J. Cet effet provient de la contribution de $\mathcal{A}'$ au nombre de Hamaker $\mathcal{A}$.

On constate enfin que l'inertie ne modifie pas significativement la longueur maximale du film quelle que soit la valeur de ε et jusqu'à $Ca \sim 0.6$, ce qui correspond à un nombre de Weber $We \sim 0.01$. Pour $Ca \gtrsim 0.6$, l'inertie accroît la stabilité des films (voir figure 6.9a), comme étudié en détails par Bechert *et al.* [5].

Gardons à l'esprit que c'est We qui pilote le terme inertiel dans l'équation (6.20b) : l'inertie devient importante pour $We \gtrsim 0.01$, mais le nombre capillaire limite associé ($Ca \sim 0.6$ ici) dépend du liquide considéré puisque $We = Ca^2/Oh^2$, où le nombre de Ohnesorge Oh est une propriété du liquide. Dans toute la suite, nous conservons le modèle incluant l'inertie – même dans les gammes de paramètres où $We \ll 0.01$ – car il permet une meilleure convergence numérique que son homologue sans inertie.

6.4 Étude expérimentale

Dans cette section, nous mesurons expérimentalement la longueur maximale de films de liquide pur de manière à tester les prédictions du modèle développé dans la section précédente. Nous examinons en détails l'influence du nombre capillaire Ca sur la longueur maximale du film entraîné en faisant varier la vitesse de génération U et la viscosité η du liquide. Nous sondons également le paramètre $\varepsilon = H/\ell_c$ en utilisant des fibres de différents diamètres.

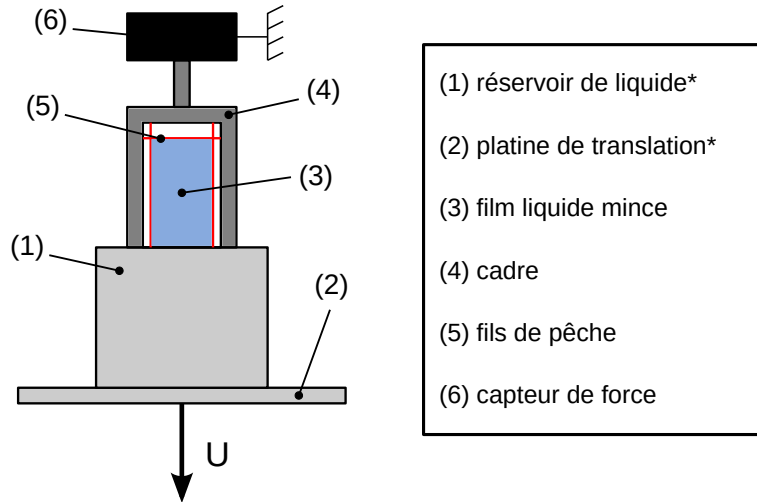


Figure 6.10 – Schéma du dispositif expérimental utilisé pour mesurer la longueur maximale des films liquides verticaux. Un réservoir (1) rempli de liquide est posé sur une platine de translation verticale motorisée (2). Lorsque le réservoir descend à une vitesse constante U , un film liquide mince est déposé sur les fils de pêche (5) tendus sur un cadre fixe (4). La rupture de ce film est détectée grâce à un capteur de force auquel le cadre est attaché. Les étoiles indiquent les éléments du montage qui sont mobiles dans le référentiel du laboratoire.

6.4.1 Matériaux et méthodes

Dispositif et protocole expérimentaux

Le dispositif utilisé pour la génération des films, rappelé sur la figure 6.10, est identique à celui décrit dans le paragraphe 3.2.1. Le cadre rectangulaire sur lequel les films sont déposés est en outre enduit de résine epoxy, de manière à éviter l'infiltration du liquide. Trois jeux de fils de pêche de diamètres différents sont utilisés : $D = 11, 57$ or $175 \mu\text{m}$ (diamètres mesurés au microscope optique). Le cadre est initialement immergé dans le réservoir de liquide, de sorte que le fil de pêche horizontal se trouve à environ 1 mm sous la surface du bain. Le cadre reste fixe pendant l'expérience, tandis que le réservoir descend à une vitesse constante $0.01 \text{ mm/s} \leq U \leq 10 \text{ mm/s}$.

Le temps de vie τ du film ainsi créé est défini comme la différence entre l'instant où le fil de pêche horizontal franchit la surface du bain et l'instant où le film éclate. La rupture du film est détectée grâce à un capteur de force (HBM, 5g) auquel le cadre est accroché (voir figure 6.10). Quand le film rompt au cours de sa génération, le signal mesuré par le capteur de force subit un brusque saut, en raison de la disparition de la contribution de la tension de surface à la force verticale totale exercée sur le cadre. Quand le saut de force est détecté, la platine de translation s'arrête et revient automatiquement à sa position initiale. Ce dispositif automatisé, implémenté durant la thèse de Laurie Saulnier [87], permet de réaliser des mesures statistiques du temps de vie τ ou, de manière équivalente, de la longueur $L^* = U\tau$ du film au moment de sa rupture.

Choix du liquide et propriétés

Afin de permettre la comparaison avec le modèle présenté plus haut, le liquide que nous utilisons pour former des films doit remplir deux conditions principales : il doit être « pur » – *i.e.* la contrainte tangentielle aux interfaces liquide/air doit être nulle – et permettre d'explorer la plage de nombres capillaires $\text{Ca} = \eta U / \gamma = 10^{-3} - 1$

Propriété	Unité	V350	V1000	V10 000	V12 500	V60 000
Viscosité η	Pa · s	0.379	0.937	9.34	10.4	49.2
Masse volumique ρ	kg/m ³	970	970	970	973	973
Tension de surface γ	mN/m	21.2	21.3	21.1	21.2	21.1
Masse moléc. moy. M_n	kg/mol	16.5	25.7	58,3	60.2	90.1

Table 6.1 – Les viscosités et tensions de surface sont données à 25 °C. L’erreur sur la viscosité est $\lesssim 0.5\%$, tandis que les valeurs de tension de surface sont données ± 0.1 mN/m. Les masses moléculaires moyennes M_n sont déduites des valeurs de viscosité à l’aide la relation $\log \eta = 1.00 + 0.0123 M_n^{1/2}$ [65].

intéressante dans les simulations. La première condition élimine l’eau, dont la surface se pollue facilement en raison de sa forte tension de surface. La vitesse de tirage U étant limitée par le montage expérimental, la deuxième condition requiert un liquide de viscosité suffisamment élevée.

Notre choix s’est ainsi arrêté sur les huiles silicones – dénomination courante du PDMS² – que nous avons achetées chez Sigma Aldrich ou Rhodia. Les principales propriétés physico-chimiques des huiles silicones utilisées dans les expériences sont résumées dans la table 6.1. Les viscosités ont été mesurées à l’aide d’un rhéomètre (Physica MCR 300) en géométrie cône-plan, dans gamme de températures ambiantes $T = 18 - 25$ °C. Pour toutes les huiles testées, la viscosité varie diminue linéairement avec la température dans la gamme $T = 18 - 25$ °C, avec une pente de l’ordre de 2% par degré °C (voir annexe B, figure B.1a). Les tensions de surface ont été mesurées grâce à la technique de la bulle montante (Tracker, TECLIS), et décroissent également avec la température (voir annexe B, figure B.1b). La constante de Hamaker varie vraisemblablement peu pour les différentes huiles de notre étude³ et vaut $A_H = 4.4 \times 10^{-20}$ J à 20 °C [36].

Alors que la viscosité des huiles présentées dans la table 6.1 varie sur plus de deux ordres de grandeur, leurs autres propriétés – masse volumique, tension de surface et constante de Hamaker – restent pratiquement constantes. Ceci nous permet de considérer que, pour une vitesse de tirage U et un rayon de fibre H donnés, seule la valeur du nombre capillaire Ca est modifiée lorsque l’on change de liquide, sans que les autres paramètres sans dimension ε , We et $\mathcal{A}$ soient affectés.

Protocole pré-expérimental

Les huiles silicones disponibles dans le commerce sont pas de vrais liquides purs, mais des mélanges de chaînes de PDMS de différentes longueurs (c’est-à-dire de différentes masses moléculaires), dont la distribution est piquée autour de la masse moléculaire moyenne M_n . La tension de surface des huiles silicones augmente avec la masse moléculaire moyenne [65] jusqu’à $M_n \sim 10^4$ g/mol, où la tension de surface sature à une valeur constante $\gamma \approx 21$ mN/m. Comme les chaînes de PDMS courtes – *i.e.* avec une masse moléculaire inférieure à environ 10^4 g/mol – ont une tension de surface plus faible que celle des chaînes longues, elles ont tendance à venir aux interfaces liquide/air et, potentiellement, à créer des gradients de tension de surface.

2. Poly(dimethylsiloxane), polymère organique à base de silicium, méthyle-terminé dans notre cas.

3. Dans le cadre de la théorie de Lifshitz [16], la constante de Hamaker peut s’exprimer en fonction des indices optiques, constantes diélectriques et fréquences d’ionisation des milieux en présence, propriétés sensiblement identiques [65] pour les huiles de la table 6.1.

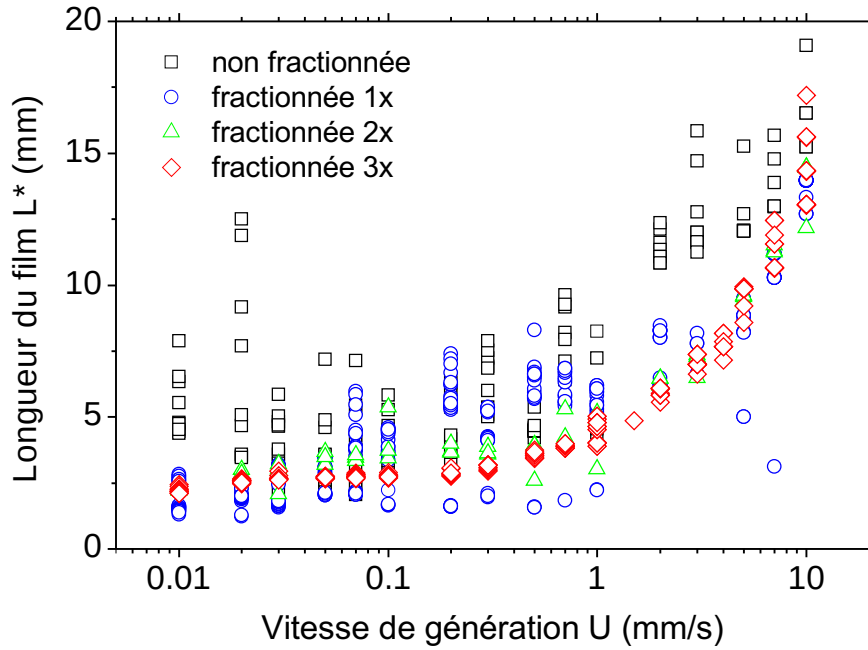


Figure 6.11 – Longueur L^* de films d’huile silicone V350 au moment de leur rupture en fonction de la vitesse de génération U . Les différents symboles/couleurs correspondent aux résultats obtenus pour l’huile commerciale (non fractionnée) et pour des huiles après application (jusqu’à trois fois) d’un protocole de fractionnement visant à retirer les chaînes de PDMS les plus courtes.

Nous avons vu au chapitre 4 que des gradients de tension de surface de l’ordre de 0.1 mN/m sont suffisants pour rigidifier (au moins partiellement) des interfaces liquide/air peuplées de tensioactifs. Même si les huiles utilisées dans cette étude ont de masses moléculaires moyennes supérieures à 10^4 g/mol (voir table 6.1), elles pourraient contenir des traces de chaînes courtes suffisantes pour générer des gradients de tension de surface de cet ordre. La contrainte tangentielle aux interfaces liquide/air ne serait alors plus nulle, ce qui pourrait conduire à une stabilisation accrue des films.

Pour éviter ce problème, nous avons appliqué aux huiles les moins visqueuses (V350 et V1000) un protocole expérimental de fractionnement [24] permettant de se débarrasser des chaînes de PDMS les plus courtes. L’huile issue du commerce est versée dans une ampoule à décanter, avec environ trois fois plus d’acétone (en volume). L’ensemble est mélangé vigoureusement pendant 5 minutes et laissé à décanter pendant plusieurs heures. Les chaînes courtes de PDMS sont solubles dans l’acétone alors que les chaînes longues ne le sont pas ; deux phases distinctes vont donc apparaître : une phase d’acétone dans laquelle des chaînes courtes sont solubilisées, et une phase de PDMS contenant moins de chaînes courtes qu’initialement. Lorsque la séparation des phases est complète, la phase de PDMS est extraite et placée dans un four à 60 °C pendant au moins 20 h, puis laissée dans une chambre à vide pendant au moins 20 h pour faire évaporer l’acétone restant.

La figure 6.11 présente la longueur L^* du film au moment de sa rupture en fonction de la vitesse de génération pour des films d’huile silicone V350. Les données correspondant à l’huile non fractionnée (*i.e.* utilisée telle que sortie de la bouteille) sont peu reproductibles. En appliquant (jusqu’à trois fois) le protocole de fractionnement décrit précédemment, la dispersion des points expérimentaux est fortement réduite. De plus, le fait que l’huile non fractionnée donne des films plus long que les huiles fractionnées

laisse penser que les courtes chaînes de PDMS – retirées par le processus de fractionnement – étaient bien à l’origine de gradients de tension de surface.

Naturellement, moins l’huile est visqueuse, plus elle contient de chaînes courtes et donc plus il faut répéter le protocole de fractionnement pour les retirer. La figure 6.11 montre ainsi qu’il a fallu appliquer trois fractionnements successives à l’huile V350 pour obtenir des résultats reproductibles. Une seule fractionnement a suffi pour l’huile V1000, tandis qu’aucune n’a été nécessaire pour les huiles les plus visqueuses (V10000, V12500 et V60000).

6.4.2 Résultats expérimentaux et comparaison au modèle

Influence du nombre capillaire

En utilisant un fil de nylon de diamètre $D = 175 \mu\text{m}$ fixé, nous avons tout d’abord exploré l’influence de la vitesse de génération U sur la longueur maximale des films pour des huiles silicones de viscosités variées (voir table 6.1). La longueur du film au moment de sa rupture est mesurée comme décrit au paragraphe 6.4.1 et l’expérience est répétée entre 20 et 90 fois pour chaque vitesse et chaque viscosité. Sur la figure 6.12, chaque point expérimental est ainsi une moyenne sur un grand nombre de films. Les barres d’erreur sont calculées comme la somme quadratique de l’écart-type des mesures et d’une erreur systématique de 0.5 mm sur la position de la surface du bain liquide (estimée visuellement).

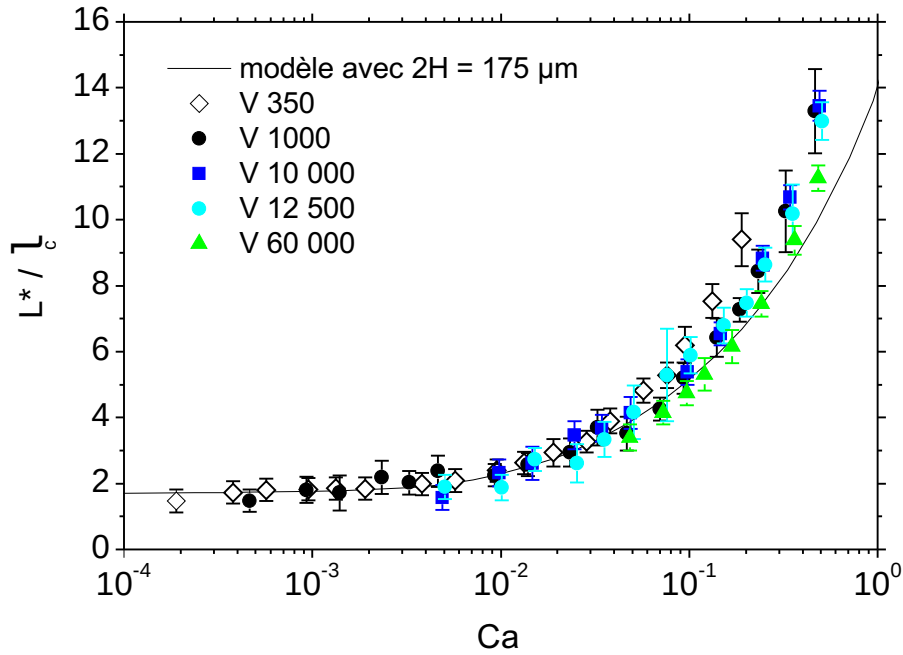
La figure 6.12a présente les longueurs maximales de films obtenues en variant la vitesse de tirage U sur trois ordres de grandeur et la viscosité du liquide sur deux ordres de grandeur. Tracées en fonction du nombre capillaire $\text{Ca} = \eta U / \gamma$, les données se superposent sur une unique courbe maîtresse. Les points expérimentaux sont en bon accord avec notre modèle (ligne en trait plein sur la figure 6.12a) jusqu’à $\text{Ca} \sim 0.1$. Une déviation de la prédiction théorique est observée pour les nombres capillaires supérieurs à 0.1, où les films durent plus longtemps que ne le prédit le modèle. Cette observation sera discutée en détails au paragraphe 6.4.3.

Notons pour finir que les points associés à l’huile la moins visqueuse (V350) se démarquent un peu des autres pour $\text{Ca} \gtrsim 0.1$: à nombre capillaire donné, les films correspondants durent plus longtemps que leurs homologues plus visqueux. Ceci pourrait être dû à des gradients de tension de surface résiduels, résultant de la présence de chaînes de PDMS courtes qui n’auraient pas été retirées par le fractionnement, ou encore à un effet lié au confinement des polymères dans le film.

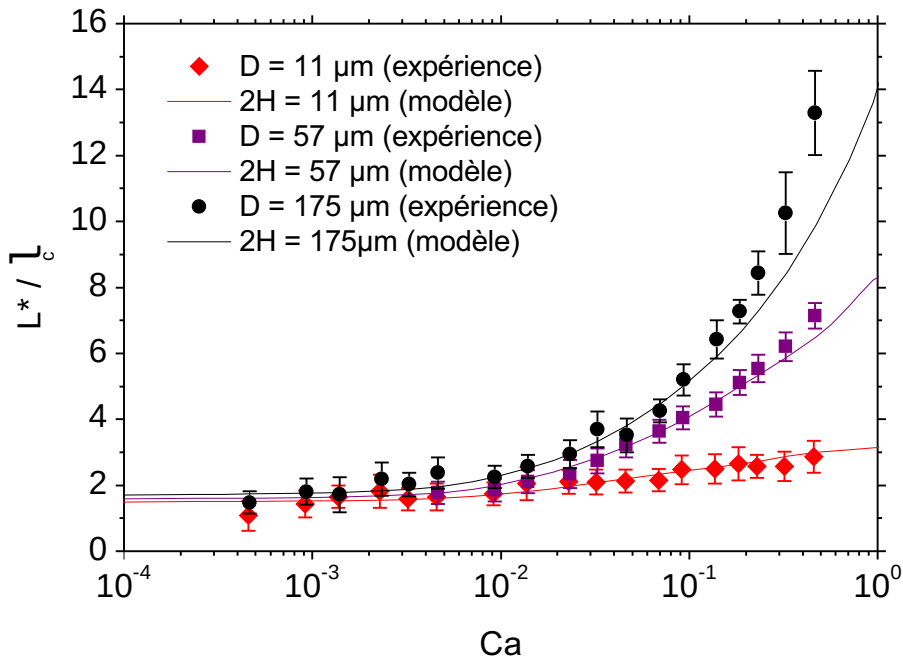
Influence du diamètre de la fibre

Nous examinons à présent l’effet du diamètre D du fil de pêche auquel le film est accroché. La longueur maximale du film est mesurée en fonction de la vitesse de génération pour différents diamètres de fils – $D = 11, 57$ et $175 \mu\text{m}$ – et les résultats sont présentés sur figure 6.12b. Les prédictions tirées de notre modèle, en prenant $2H = 11, 57$ et $175 \mu\text{m}$ respectivement, sont également tracées (lignes en traits plein sur la figure 6.12b).

Les résultats expérimentaux correspondant aux fils les plus fins ($D = 11 \mu\text{m}$ et $D = 57 \mu\text{m}$) se superposent aux prédictions théoriques dans toute la gamme de nombres capillaires sondée. Comme nous l’avons vu précédemment, les données obtenues avec le fil le plus épais ($D = 175 \mu\text{m}$) sont en accord quantitatif avec le modèle jusqu’à



(a) Influence du nombre capillaire sur la longueur maximale de films d'huile silicone. La viscosité η et la vitesse de tirage U ont respectivement été variées sur deux (voir table 6.1) et trois ordres de grandeur, tandis que le diamètre du fil de nylon est fixé à $D = 175 \mu\text{m}$.



(b) Influence du diamètre D du fil de pêche sur la longueur maximale de films d'huile silicone. Les données pour $D = 11 \mu\text{m}$ et $D = 175 \mu\text{m}$ ont été obtenues avec l'huile silicone V1000, tandis que les expériences pour $D = 57 \mu\text{m}$ ont été réalisées avec l'huile V10 000.

Figure 6.12 – La longueur maximale L^* de films d'huile silicone, normalisée par la longueur capillaire $\ell_c \approx 1.5 \text{ mm}$, est représentée en fonction du nombre capillaire $\text{Ca} = \eta U / \gamma$. Les résultats expérimentaux sont figurés par les symboles, dont chacun est une moyenne réalisée sur au moins 20 films. Les lignes en traits pleins correspondent aux prédictions de notre modèle pour $2H = D$, comme indiqué dans les légendes.

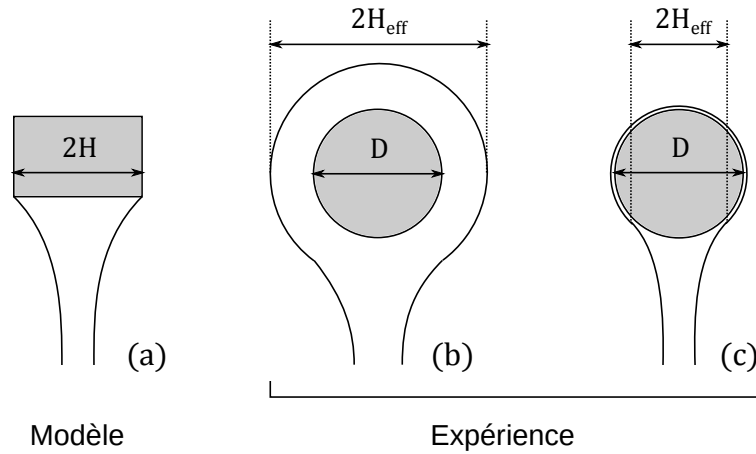


Figure 6.13 – (a) Schéma de la configuration considérée dans le modèle : le film liquide est accroché à un fil de section carrée de largeur $2H$ (en gris). (b) et (c) Schémas de situations expérimentales possibles compliquant la comparaison avec le modèle : (b) le fil, de section circulaire et de diamètre D , est éventuellement enrobé d’une couche de liquide, ce qui conduit à un diamètre effectif $2H_{\text{eff}} > D$ ou bien (c) le film n’est pas accroché au diamètre du fil de pêche, ce qui conduit à une épaisseur effective $2H_{\text{eff}} < D$ en haut du film.

$Ca \sim 0.1$, mais seulement en accord qualitatif pour $Ca \gtrsim 0.1$, où les films réels vivent plus longtemps que prévu. Dans le paragraphe suivant, nous proposons des arguments permettant d’expliquer cet écart.

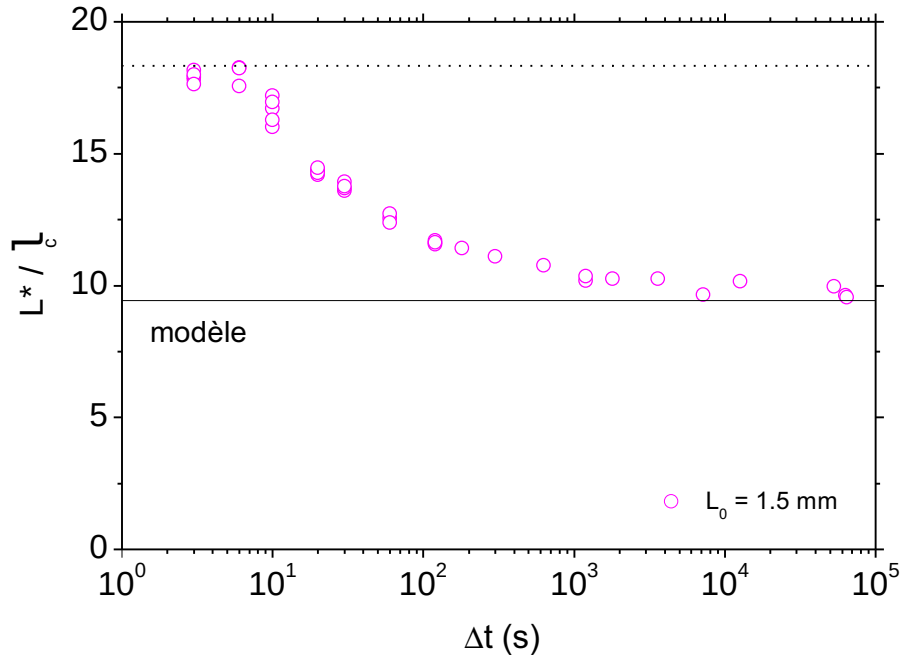
6.4.3 Discussion

Plusieurs pistes peuvent être avancées pour interpréter l’écart entre le modèle et les expériences observé pour $Ca \gtrsim 0.1$. Nous avons vu que notre modèle dans l’approximation de lubrification reproduit bien les résultats de la simulation en deux dimensions de Heller [44] pour $Ca < 10^{-2}$, mais s’en écarte légèrement aux plus grands nombres capillaires. On peut donc envisager que la sous-estimation de la longueur maximale des films aux nombres capillaires supérieurs à 0.1 soit liée à notre approche unidimensionnelle. Il est également possible de soupçonner la présence de gradients de tension de surface résiduels, qui n’auraient pas été éliminés par le processus de fractionnement, et qui prolongeraient la durée de vie du film. Dans la suite, nous discutons en détails un autre argument, lié à l’enrobage de la fibre par une sur-épaisseur de liquide, pour expliquer l’écart entre modèle et expérience à $Ca \gtrsim 0.1$.

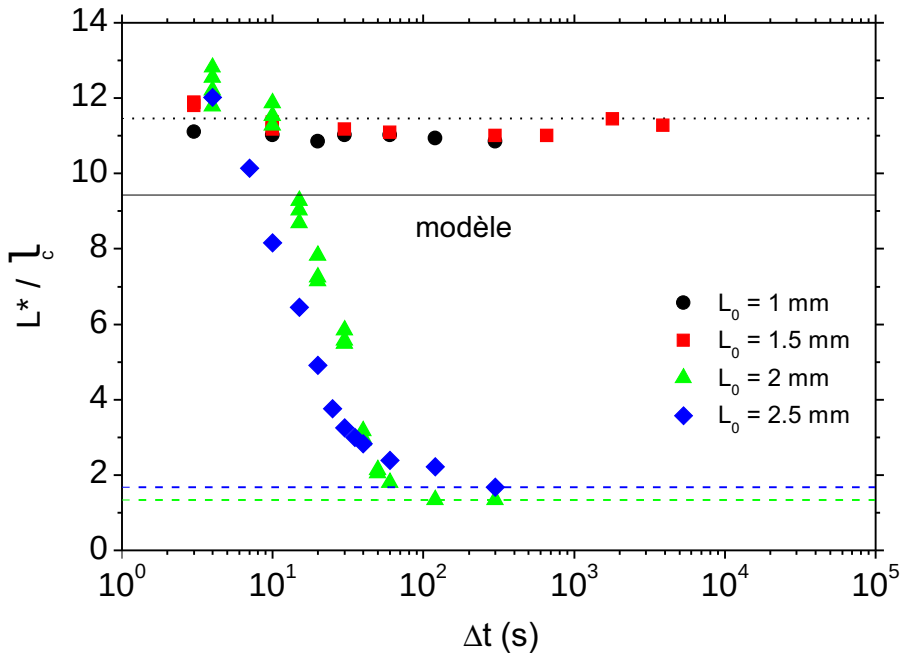
Comment définir H dans les expériences ?

Le fait que l’écart à grand Ca entre données expérimentales et modèle dépende du diamètre du fil de pêche nous incite à chercher son explication dans la condition aux limites au niveau du fil. Dans le modèle, cette condition aux limites consiste à prescrire l’épaisseur $h = H$ en haut du film, ce qui correspond à un film accroché à un fil de section carrée de largeur $2H$ (voir figure 6.13a). Dans les expériences, en revanche, nous utilisons des fils de pêche de section circulaire, de diamètre D .

S’il semble raisonnable de prendre $2H = D$ (ce qui a été fait jusqu’à présent) pour comparer modèle et expériences, cette définition n’a rien d’évident. En effet, dans les expériences, le fil de pêche se trouve initialement sous la surface du bain de liquide. En franchissant l’interface, le fil se trouve donc enrobé par une certaine quantité de



(a) Lamelle de verre (section carrée)



(b) Fil de nylon (section circulaire)

Figure 6.14 – Longueur maximale L^* , normalisée par la longueur capillaire ℓ_c , de films d'huile silicone V10000 tirés à $U = 1$ mm/s après un temps d'attente Δt , compté à partir de la formation du ménisque statique initial, de hauteur L_0 . Les films sont accrochés, soit (a) au bord inférieur d'une lamelle de verre d'épaisseur $145 \mu\text{m}$, soit (b) à un fil de nylon de diamètre $145 \mu\text{m}$. Les lignes en trait plein représentent la longueur de film prédite par notre modèle avec $2H = 145 \mu\text{m}$. Les lignes en traits pointillés est la longueur de film obtenue expérimentalement en tirage continu (limite $\Delta t = 0$). Enfin, les lignes en tirets matérialisent la hauteur du ménisque statique initial pour $L_0 = 2$ et 2.5 mm, autrement dit la longueur de film minimale pouvant être obtenue dans chacun de ces deux cas.

liquide, comme schématisé sur la figure 6.13b, ce qui modifie son diamètre effectif. De plus, du fait de la section circulaire du fil, rien n'impose que le film soit accroché au niveau du *diamètre* (effectif ou réel) du fil, situation illustrée sur la figure 6.13c. Dans tous les cas, le paramètre H à utiliser dans le modèle est certainement un paramètre effectif $2H_{\text{eff}} \neq D$. On peut même imaginer passer de la situation de la figure 6.13b à celle de la figure 6.13c si le film liquide enrobé autour du fil draine avec le temps.

Cas d'un « fil » de section carrée Afin d'explorer ces idées, nous avons construit un cadre modifié où le fil de pêche horizontal est remplacé par le bord inférieure d'une lamelle de microscope d'épaisseur $145 \mu\text{m}$, tandis que les fils verticaux restent en place. Cette géométrie est très proche de celle décrite par le modèle, le bord de la lamelle de microscope jouant le rôle de « fil » de section carrée. L'expérience suivante est réalisée : le bain liquide est positionné de manière à ce que le bord inférieur de la lamelle affleure à la surface, en trempant le moins possible dans le liquide. Le réservoir de liquide est ensuite abaissé à une vitesse de 1 mm/s sur une distance $L_0 \approx 1.5 \text{ mm}$ pour fabriquer un ménisque entre le bord de la lamelle et le bain. En principe, ce ménisque correspond à la configuration initiale décrite dans le modèle, schématisée sur la figure 6.3 (à gauche). À partir de cette situation, un film est généré à une vitesse de 1 mm/s après un temps d'attente Δt variable.

La longueur maximale adimensionnée L^*/ℓ_c des films ainsi créés est reportée sur la figure 6.14a en fonction du temps d'attente Δt pour l'huile silicone V10000. La ligne en trait plein matérialise la prédiction du modèle pour $2H = 145 \mu\text{m}$, tandis que la ligne en trait pointillé est la longueur de film obtenue expérimentalement pour un tirage continu, *i.e.* la limite $\Delta t = 0$. Pour $\Delta t < 10 \text{ s}$, les données expérimentales se superposent cette la limite du tirage continu. Quand le temps d'attente augmente, la longueur maximale du film diminue jusqu'à rejoindre la prédiction théorique pour $\Delta t > 10^4 \text{ s}$.

Ces résultats peuvent être interprétés de la manière suivante : même si nous prenons soin de tremper le moins possible la lamelle dans le bain, une petite quantité de liquide est entraînée dessus lors de la formation du ménisque initial. Cette surépaisseur de liquide peut être à l'origine de films plus longs que prévu par le modèle car l'épaisseur effective de la lamelle de verre se trouve augmentée. En attendant un certain temps Δt , on laisse au surplus de liquide le temps de drainer, ce qui réduit l'écart entre l'épaisseur réelle et l'épaisseur effective de la lamelle. Pour des temps d'attente suffisamment longs, tout le liquide en excès sur la plaque s'est écoulé et l'on se retrouve dans la situation de la figure 6.13a, si bien que la prédiction du modèle est correcte.

Cas d'un fil de section circulaire L'expérience avec la lamelle suggère qu'en attendant suffisamment longtemps pour que le surplus de liquide entraîné sur le fil de pêche soit évacué, les données expérimentales pourraient rejoindre la prédiction théorique. Nous avons donc répété la même expérience que précédemment, mais en revenant cette fois à un cadre standard, avec des fils de pêche de diamètre égal à l'épaisseur de la lamelle ($145 \mu\text{m}$). La figure 6.14b présente les résultats obtenus pour la longueur maximale L^*/ℓ_c de films d'huile V10000 générés à 1 mm/s en fonction du temps d'attente Δt , pour différentes hauteurs L_0 du ménisque initial. La ligne en trait plein est à nouveau la valeur prédite par le modèle pour $2H = 145 \mu\text{m}$ et la ligne en trait pointillé représente la longueur maximale du film en tirage continu (limite $\Delta t = 0$).

Pour des ménisques initiaux suffisamment petits ($L_0 \lesssim \ell_c = 1.5 \text{ mm}$), le temps d'attente n'a aucune influence visible sur la longueur du film entraîné, qui reste supérieure

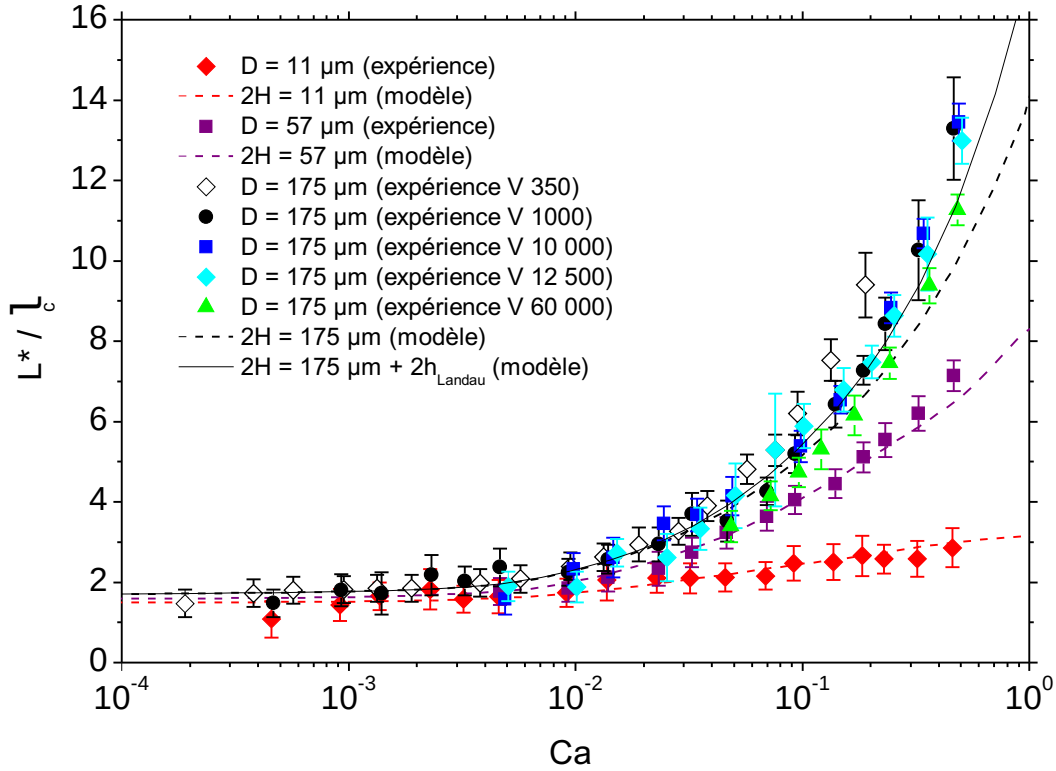


Figure 6.15 – Les données expérimentales des figures 6.12a et 6.12b sont tracées ensemble (symboles) et comparées aux prédictions du modèle (lignes en tirets). Pour la fibre la plus épaisse $D = 175 \mu\text{m}$, le modèle a également été résolu avec un diamètre effectif du film $2H_{\text{eff}} = D + 2h_{\text{LLD}}$ (ligne en trait plein), de manière à tenir compte de l’enrobage du fil par une couche de liquide d’épaisseur h_{LLD} .

à la prédiction du modèle. En revanche, pour des ménisques initiaux plus hauts que 2 mm environ, la longueur du film diminue rapidement avec Δt , jusqu’à devenir égale à la hauteur du ménisque initial (lignes en tirets) pour $\Delta t \gtrsim 100$ s, ce qui signifie qu’aucun film n’est entraîné. Contrairement au cas de la lamelle, dont les angles constituent des points d’accroche pour le ménisque, rien ne s’oppose ici à ce que l’épaisseur effective $2H_{\text{eff}}$ en haut du film devienne inférieure à $2H$ (voir figure 6.13c) et tende même vers 0. Une diminution de H_{eff} avec Δt pourrait expliquer que la longueur des films entraînés tende vers sa valeur statique aux grands temps d’attente. On peut également comprendre qualitativement qu’un changement de comportement soit observé pour $L_0 \sim 2 \text{ mm} \approx \sqrt{2}\ell_c$ car cette hauteur correspond à l’apparition d’un minimum dans le profil d’épaisseur du ménisque statique (voir paragraphe 6.1.1).

Finalement, la figure 6.14b nous apprend que la seule longueur bien définie dans le cas des films entraînés par un fil de section circulaire est celle obtenue lors d’un tirage continu (ligne en pointillés) – protocole utilisé au paragraphe 6.3. Reste alors à voir si l’on peut trouver une valeur effective H_{eff} de l’épaisseur en haut du film nous permettant de rationaliser les données de la figure 6.12 sur toute la gamme de nombres capillaires sondée expérimentalement.

Correction de l’épaisseur de liquide enrobée

Pour la fibre la plus épaisse ($D = 175 \mu\text{m}$), les longueurs de films mesurées expérimentalement sont un peu supérieures aux prédictions du modèle pour $Ca \gtrsim 0.1$. Cet écart pourrait être dû, comme le suggèrent les expériences du paragraphe précédent,

à la présence d'une épaisseur de liquide enrobée autour du fil (situation schématisée sur la figure 6.13b). L'épaisseur H en haut du film dans la simulation ne serait alors plus donnée par $2H = D$, mais aurait une valeur effective $2H_{\text{eff}} > D$ tenant compte de l'épaisseur de liquide enrobée, que nous allons essayer d'estimer dans la suite.

La modélisation de l'épaisseur de liquide entraînée sur un fil horizontal tiré verticalement hors d'un bain est un problème non-stationnaire complexe, mais présentant des analogies avec le problème, plus simple, du tirage d'une fibre *verticale*, résolu en régime stationnaire par Landau et Levich. Leur modèle, abordé en détails dans le cas d'une plaque (paragraphe 2.2.2), conduit à une épaisseur entraînée h_{LLD} variant comme $\text{Ca}^{2/3}$ (équation (3.1)). En supposant que h_{LLD} donne l'ordre de grandeur de l'épaisseur enrobée autour du fil (horizontal dans notre expérience), nous avons remplacé dans le modèle $2H$ par la valeur effective

$$2H_{\text{eff}}(\text{Ca}) = D + 2h_{\text{LLD}}(\text{Ca}) = D \left(1 + 1.34 \text{Ca}^{2/3} \right). \quad (6.30)$$

La nouvelle prédiction obtenue pour la fibre de diamètre $D = 175 \mu\text{m}$ est représentée sur la figure 6.15 en compagnie des données expérimentales des figures 6.12a et 6.12b. La correction ne devient significative que pour des nombres capillaires $\text{Ca} \gtrsim 0.1$, comme attendu d'après l'équation (6.30). Elle conduit dans cette gamme de Ca à des longueurs de films plus grandes qu'avec l'hypothèse $2H = D$. La prise en compte de l'épaisseur de liquide enrobée permet d'obtenir un meilleur accord entre le modèle et les données expérimentales pour $D = 175 \mu\text{m}$, cette fois dans toute la gamme de nombres capillaires sondée.

6.4.4 Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons construit et étudié un modèle pour la génération de films liquides minces verticaux en l'absence de tensioactifs. Notre approche dans le cadre de l'approximation de lubrification se compare favorablement à des résultats obtenus avec une simulation en deux dimensions [44]. Le modèle décrit toute la vie du film, depuis sa génération à partir d'un ménisque statique jusqu'à sa rupture sous l'effet des interactions de van der Waals. La bonne définition de la rupture, à la fois dans l'espace et dans le temps, nous a permis de calculer l'épaisseur critique et la longueur L^* du film au moment de la rupture en fonction de différents paramètres régissant le système, en particulier le nombre capillaire Ca et le rapport d'aspect ε .

La longueur maximale du film L^* constitue une observable, que nous étudions expérimentalement pour des films d'huiles silicones de viscosités variées. Les données expérimentales se révèlent en accord quantitatif avec les prédictions du modèle pour toutes les vitesses, viscosités et diamètres de fibres testés, à l'exception d'une déviation observée à nombres capillaires $\text{Ca} \gtrsim 0.1$ pour la fibre la plus épaisse. Nous proposons d'expliquer cet écart par l'enrobage d'une couche de liquide autour de la fibre lorsque celle-ci traverse la surface du bain. L'ajout au diamètre de la fibre d'une épaisseur enrobée estimée à l'aide de la loi de Landau et Levich permet de résorber l'écart, ce qui supporte cette hypothèse.

Questions ouvertes et perspectives

Du point de vue de la modélisation, une perspective naturelle consiste à ajouter des tensioactifs dans le modèle. Ceci peut se faire avec un nombre minimal de modi-

fications puisque nous avons fait appel à une description mixte de l'écoulement (à la fois extensionnelle et cisailée), qui permet d'embrasser tout le spectre des comportements interfaciaux. Nous présenterons au chapitre suivant ce modèle adapté aux films savonneux stabilisés par des tensioactifs insolubles, ainsi que quelques résultats préliminaires.

Nous avons mis en évidence que la comparaison entre notre modèle et les expériences est plus délicate qu'il n'y paraît, car la condition aux limites au niveau d'une fibre de section circulaire n'est pas bien contrôlée. Pour retrouver une situation expérimentale où l'ancrage du film est bien défini, il a fallu utiliser le bord inférieur d'une lamelle de microscope et attendre que le liquide en surplus s'écoule (ce qui prend plusieurs heures pour une huile V10000). Une autre manière de faire pourrait consister à tremper complètement la lamelle dans le bain de liquide, puis à la sortir continûment. Un film de Landau-Levich, d'épaisseur bien connue, serait d'abord déposé sur la plaque, puis un film libre accroché au bord de la lamelle serait entraîné : la condition aux limites en haut de ce dernier film serait alors donnée par la somme de l'épaisseur de la lamelle et de l'épaisseur du film de Landau-Levich.

Plus généralement, les expériences que nous avons réalisées sur les films d'huile silicone ont ouvert la question de l'épaisseur de liquide entraînée sur une fibre *horizontale* traversant une interface liquide/air. À notre connaissance, ce problème non-stationnaire n'a jamais été traité en détails, ni du point de vue expérimental, ni du point de vue théorique. Cette question importante se rapporte à la situation courante – à la fois dans la vie quotidienne et les procédés industriels – de l'enrobage d'un objet, de forme éventuellement complexe, au franchissement d'une interface.

Chapitre 7

Drainage et rupture de films savonneux en génération continue

Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux aspects non stationnaires de films savonneux libres et verticaux, en cours de génération. Cette étude se trouve encore à un stade exploratoire, tant du point de vue expérimental que du point de la modélisation. Après une brève revue de la littérature (section 7.1), nous présentons des résultats expérimentaux concernant le drainage de films savonneux (section 7.2) ainsi que leur temps de vie (section 7.3). Enfin, nous étendons le modèle non-stationnaire pour la génération de films de liquide pur (présenté au chapitre précédent) au cas des films savonneux stabilisés par des tensioactifs insolubles (section 7.4).

7.1 Tour d'horizon de la littérature

Dans cette première section, nous passons en revue quelques études expérimentales et théoriques de la littérature sur le drainage des films savonneux verticaux (paragraphe 7.1.1) et leur rupture (paragraphe 7.1.2).

7.1.1 Drainage des films savonneux verticaux

Nous avons vu au paragraphe 2.2.4 le modèle de Mysels, Frankel et Shinoda [72] pour le drainage gravitaire de films libres verticaux sous l'hypothèse d'interfaces liquide/air rigides. Nous introduisons à présent des modèles de drainage faisant appel à une description plus fine de la condition aux limites aux interfaces, incluant par exemple la présence de gradients de tension de surface ou de viscosité interfaciale. Notons que tous les modèles et données expérimentales décrits dans ce paragraphe concernent des films verticaux *statiques* : le film est déjà formé à l'instant initial et l'on observe son épaisseur diminuer au cours du temps. Il s'agit d'une situation beaucoup plus étudiée dans la littérature mais un peu différente de celle qui nous intéresse, à savoir le drainage d'une film savonneux vertical *au cours de sa génération*.

Contrainte de Marangoni due à l'évaporation

En mesurant le temps de vie de films de verre fondu verticaux en fonction de la température, Pigeonneau *et al.* [81] ont constaté une stabilité accrue de ces films aux températures $T > 1150$ °C, bien que la viscosité décroisse avec la température. Afin

d'expliquer cette observation, ils proposent l'existence de gradients de tension de surface dûs à l'évaporation, à haute température, d'un oxyde de sodium contenu dans le verre et possédant des propriétés tensioactives.

Pigeonneau *et al.* décrivent le drainage de ces films par un modèle d'écoulement extensionnel, que nous avons déjà évoqué dans le paragraphe 6.1.2 dans le cas où le gradient de tension de surface est nul. La variation de tension de surface associée à l'évaporation de l'oxyde de sodium est introduite sous la forme d'une fonction de l'épaisseur $h(x, t)$ du film

$$\gamma = \gamma_0 + \frac{\Delta\gamma}{1 + h/2\delta}, \quad (7.1)$$

où $\Delta\gamma$ est une quantité positive ne dépendant que de la nature du verre utilisé et δ est l'épaisseur de la couche de déplétion en oxyde de sodium, sous l'interface. Pour des valeurs de δ suffisamment grandes, les résultats du modèle montrent que l'épaisseur du film se stabilise, après une phase transitoire de drainage, à une valeur d'équilibre stationnaire, en accord quantitatif avec les données expérimentales.

Viscoélasticité interfaciale en présence de tensioactifs

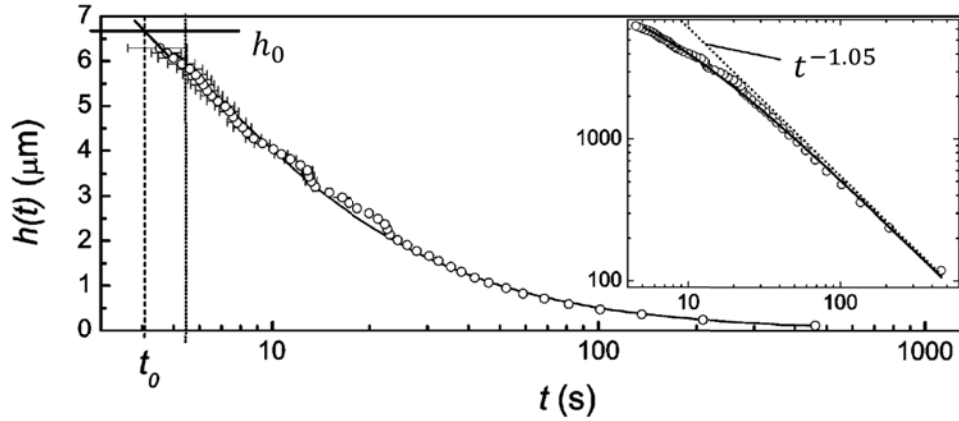
Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire le drainage des films verticaux statiques, stabilisés par des tensioactifs insolubles. Deux configurations sont principalement étudiées : celle d'un film entouré de toutes parts par un cadre solide (Schwartz & Roy, voir figure 6.1a) et celle d'un film statique tenu en haut par une fibre et reliée, en bas, au bain de liquide par un ménisque (Naire *et al.*, voir figure 6.2a).

Déjà évoquée au paragraphe 6.1.2, l'approche de Schwartz & Roy [94] consiste à séparer le champ de vitesse verticale $u(x, y, t)$ en une contribution « bouchon » $u_0(x, t)$ et une contribution cisailée $u_1(x, y, t)$ vérifiant une condition de non-glissement aux interfaces. Leur modèle permet ainsi de passer continûment d'un écoulement extensionnel à un écoulement cisailé.

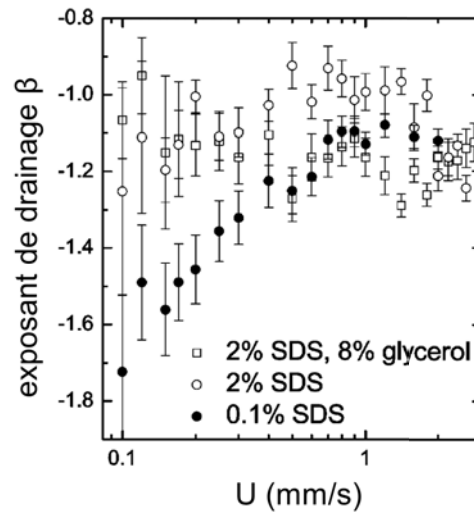
Après avoir examiné le cas des films de liquide pur (voir paragraphe 6.1.2), Schwartz & Roy [94] incluent dans leur modèle des tensioactifs insolubles, dont le transport convectif aux interfaces liquide/air du film est à l'origine de gradients de tension de surface, par l'intermédiaire de l'équation d'état linéaire (2.13). Ils ajoutent également à la pression de disjonction une contribution répulsive, en plus de la composante attractive de van der Waals.

À l'aide de cette description, Schwartz & Roy montrent qu'en présence de tensioactifs insolubles, l'écoulement dans le film est extensionnel au tout début du drainage, avant de devenir cisailé lorsqu'un gradient de tension de surface s'installe. Ils observent également que les contributions relatives des composantes extensionnelle u_0 et cisailée u_1 au débit dans le film dépendent de la concentration initiale en tensioactifs. À faible concentration, ces deux contributions sont du même ordre de grandeur, tandis qu'à forte concentration la composante extensionnelle devient négligeable et les interfaces se comportent essentiellement de manière rigide.

Une géométrie plus proche de la nôtre est celle d'un film statique tenu en haut par une fibre et reliée, en bas, au bain de liquide par un ménisque (voir figure 6.2a). Le drainage de tels films, stabilisés par des tensioactifs insolubles, a été étudié de manière extensive par Naire, Braun & Snow en présence d'effet Marangoni, éventuellement piloté par des équations d'état non-linéaires [12] et de viscosité interfaciale constante [73] ou dépendante de la concentration [74].



(a) L'épaisseur h du film est mesurée par Berg *et al.* en fonction du temps (symboles) durant la phase de drainage libre (la ligne verticale en trait plein matérialise la fin de la génération), à une position fixée dans le film. Cette courbe de drainage est ajustée par l'équation (7.2) (ligne en trait plein). L'insert en échelle logarithmique montre que le drainage suit une loi de puissance d'exposant β proche de -1 à temps longs.



(b) L'exposant de drainage β tiré de l'ajustement de l'équation (7.2) sur les courbes de drainage est représenté en fonction de la vitesse d'entraînement initiale U , qui détermine l'épaisseur initiale du film. Deux comportements distincts sont observés, selon que la concentration en SDS est supérieure (2 % SDS, symboles vides) ou inférieure (0.1 % SDS, symboles pleins) à la concentration micellaire critique.

Figure 7.1 – (a) Ajustement des courbes de drainage expérimentales et (b) extraction de l'exposant de drainage β en fonction de la vitesse d'entraînement initiale U du film. Figures adaptées de Berg *et al.* [7].

Approche effective : longueur de glissement aux interfaces

Berg *et al.* [7] ont étudié expérimentalement le drainage de films verticaux de SDS à différentes concentrations au-dessus et en-dessous de la cmc, éventuellement en présence de glycérol. Les films sont entraînés à une vitesse U comprise entre 0.003 et 10 mm/s, jusqu'à atteindre une longueur de 10 mm environ, où la génération est stoppée et le film draine librement.

Les courbes d'épaisseur h en fonction du temps, dont un exemple est présenté sur la figure 7.1a (symboles), sont ajustées à l'aide d'une fonction de la forme

$$h(t) = h_0 [1 + \alpha(t - t_0)]^\beta \quad (7.2)$$

(courbe en trait plein sur la figure 7.1a). L'exposant de drainage β se révèle indépendant de la position verticale dans le film. Sa valeur ne dépend pas non plus de la vitesse d'entraînement initiale U pour les concentrations supérieures à la cmc et vaut $\beta = -1.15 \pm 0.1$. Pour les concentrations inférieures à la cmc, Berg *et al.* observent que β diminue lorsque la vitesse d'entraînement initiale décroît, jusqu'à atteindre environ -1.7 (figure 7.1b).

Ces valeurs d'exposants de drainage sont en désaccord avec la prédiction $\beta = -1/2$ du modèle de drainage capillaire avec interfaces rigides [3]. Ceci conduit Berg *et al.* à proposer un modèle de drainage capillaire avec une vitesse de glissement aux interfaces, donnée par la condition de Navier (4.3) introduite au paragraphe 3.1.1. Les variations de l'épaisseur adimensionnée $Y = h/h_0$ en fonction du temps $T = t/t_c$ (où $t_c = 3\eta\ell_c^4/(\gamma h_0^3)$) et de la position verticale $X = x/\ell$ (où $\ell = h_0/(3Ca)^{1/3}$) sont alors régies par l'équation

$$\partial_T Y + \partial_X [\partial_{XXX} Y (Y^3 + BY^2)] = 0 \quad \text{avec} \quad B \equiv \frac{3b}{h_0}. \quad (7.3)$$

La résolution du modèle pour $B = 10$, c'est-à-dire une longueur de glissement $b \approx 3h_0$, leur permet d'obtenir un exposant de drainage $\beta \approx -1.1$, relativement indépendant du profil d'épaisseur initial utilisé, et en bon accord avec les données expérimentales.

7.1.2 Rupture des films savonneux verticaux

Dans la littérature, la rupture des films savonneux verticaux semble avoir attiré moins d'attention que leur drainage, tant du point de vue expérimental que théorique. Nous résumons ici les résultats de l'étude expérimentale menée par Laurie Saulnier [87] sur la rupture de films savonneux verticaux pendant leur génération, étude qui constitue le point de départ des travaux présentés dans la suite de ce chapitre.

L. Saulnier a constaté que les films en cours de génération s'amincissent rapidement dans leur partie supérieure, non-stationnaire (voir les profils d'épaisseur de la figure 3.7a), jusqu'à l'apparition d'un film noir en haut, juste sous le fil de pêche horizontal. L'observation de l'éclatement des films à la caméra rapide a montré que la rupture s'initie toujours dans ce film noir. Le scénario de rupture se déroule ainsi en deux étapes : tout d'abord l'amincissement du film dans sa partie haute, contrôlée par l'hydrodynamique donc déterministe, puis l'apparition, au sommet du film, d'un film noir dans lequel un trou est finalement nucléé de manière aléatoire.

La longueur maximale L^* des films verticaux en cours de génération s'avère reproductible, ce qui indique que leur temps de vie est essentiellement contrôlé par le drainage

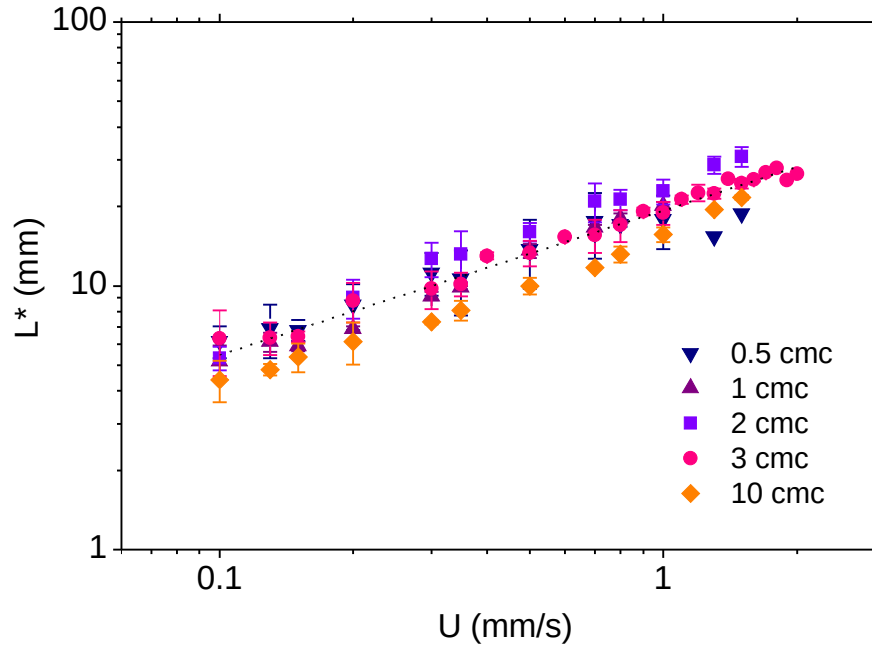


Figure 7.2 – La longueur maximale L^* de films de $C_{12}E_6$ à différentes concentrations (symboles) est représentée en fonction de la vitesse de génération U . La ligne en pointillés est un ajustement en loi de puissance de l'ensemble des données, dont l'exposant vaut 0.55 ± 0.03 . Figure adaptée de [88].

dans la zone non-stationnaire, et non pas par la nucléation stochastique d'un trou dans le film noir. La figure 7.2 présente la longueur maximale moyenne de films de $C_{12}E_6$ à différentes concentrations (symboles) en fonction de la vitesse de génération U . Aucune dépendance nette de la longueur maximale des films n'est observée en fonction de la concentration. Quelle que soit la concentration en $C_{12}E_6$, L^* augmente avec la vitesse de génération en suivant une loi de puissance, dont l'ajustement sur l'ensemble des données donne un exposant 0.55 ± 0.03 (ligne en pointillés). Une question à laquelle on s'intéressera dans la suite (section 7.3) est la robustesse de cette loi de puissance vis-à-vis d'autres paramètres pouvant influencer la stabilité des films, tels que l'humidité ambiante ou la solubilité du tensioactif.

7.2 Drainage des films savonneux

Dans cette section, nous étudions expérimentalement le drainage – *i.e.* la variation d'épaisseur avec le temps – de films libres pendant leur génération à partir d'une solution de $C_{12}E_6$ de concentration égale à 3 cmc. Différents paramètres expérimentaux sont variés : la position verticale X dans le film, la vitesse de génération U et l'humidité RH de l'air ambiant. L'objectif est d'obtenir, à partir de ces données, des informations qualitatives sur l'écoulement dans le film et éventuellement sur sa rupture, puisque les travaux de L. Saulnier (paragraphe 7.1.2) ont montré que le drainage est l'étape limitante dans le temps de vie du film.

Le montage expérimental utilisé pour la génération des films et la mesure de leur épaisseur est celui décrit au chapitre 3, dans la section 3.2. L'humidité est réglée « à la main » dans la boîte contenant le dispositif expérimental à l'aide d'un humidificateur commercial et d'un hygromètre.

7.2.1 Courbes de drainage

Nous avons discuté au chapitre 3 (section 3.3.1) le profil d'épaisseur d'un film savonneux, c'est-à-dire la variation spatiale de son épaisseur, pour différents instants au cours de la génération (voir figure 3.7a). Nous nous intéressons à présent aux *courbes de drainage* d'un tel film, qui représentent la variation *temporelle* de l'épaisseur pour une position fixée dans le film. Ce paragraphe vise à faire une présentation générale des données expérimentales obtenues, tandis que leur analyse détaillée fera l'objet des paragraphes 7.2.2 et 7.2.3.

Influence de la position verticale

Nous commençons par examiner l'influence sur le drainage de la position verticale X dans le film. L'axe des X a pour origine le fil de pêche horizontal auquel le film est suspendu, dont on rappelle qu'il est fixe dans le référentiel du laboratoire (c'est le bain de liquide qui descend). La vitesse de génération du film est ici fixée à $U = 1$ mm/s et l'humidité à $RH = 72 \pm 5$ %. La figure 7.3a montre la variation de l'épaisseur h du film, normalisée par sa valeur initiale h_i (*i.e.* l'épaisseur de la portion de film considérée, juste après sa création), en fonction du temps t_{exp} au cours du tirage. L'origine des temps t_{exp} correspond à l'instant de démarrage de la platine de translation verticale et est la même pour toutes les courbes présentées sur la figure 7.3a.

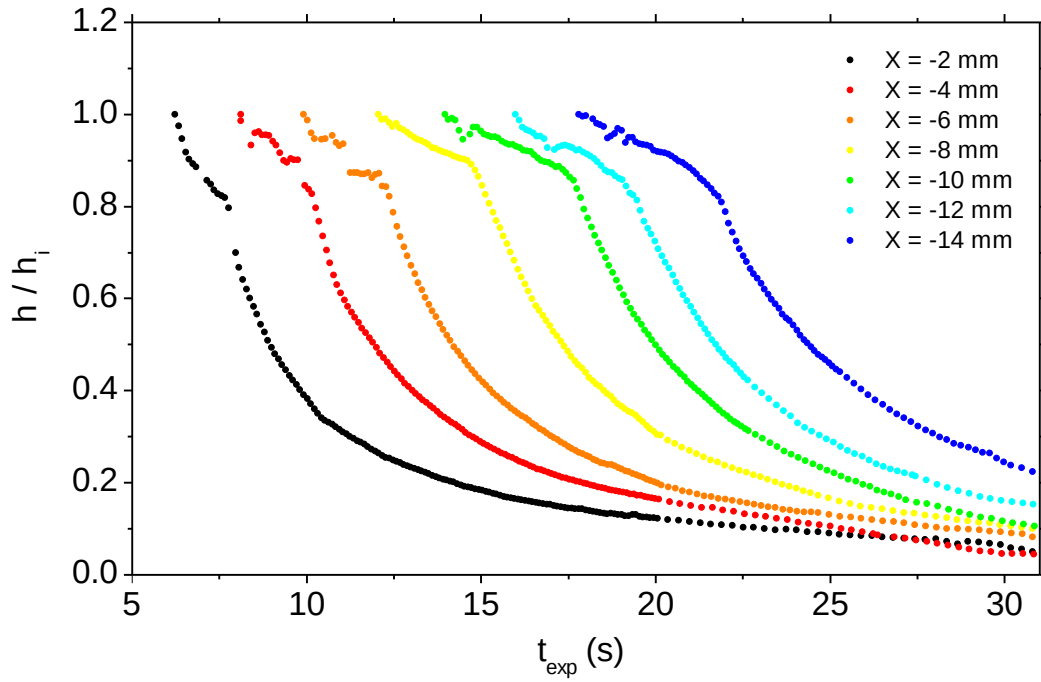
La figure 7.3b présente les mêmes données en échelle logarithmique. L'origine des temps t figurant en abscisse est cette fois l'instant de création de la portion de film observée et dépend donc de la position X dans le film. Expérimentalement, nous définissons cet instant initial comme celui où le signal de réflectivité $\Delta(\lambda)$ reçu par le spectromètre devient non nul. Cette représentation permet de comparer les dynamiques de drainage observées en échelle logarithmique.

Quelle que soit la position X dans le film, les courbes de drainage présentées sur la figure 7.3 montrent deux parties distinctes. Pour une position X donnée, la variation temporelle de l'épaisseur commence par une diminution lente de l'épaisseur : X se trouve dans la zone quasi-stationnaire observée sur les profils d'épaisseur (voir figure 3.7a). À mesure que du nouveau film est généré, la position X passe de la zone quasi-stationnaire à la zone non-stationnaire du film et un nouveau régime de drainage, plus rapide, est observé pour le reste de la durée de vie du film. Ce régime de drainage rapide semble suivre une loi de puissance, comme le suggère la représentation logarithmique des données (figure 7.3b).

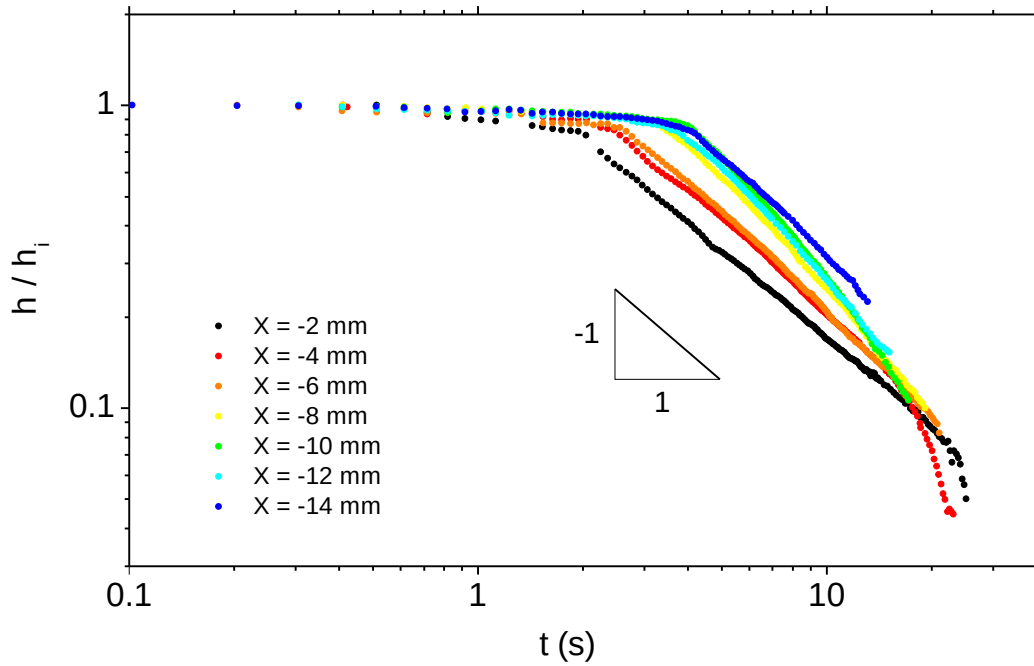
Influence de la vitesse de génération

Nous nous plaçons à présent à une position $X = -8$ mm fixée et faisons varier la vitesse de génération U entre 0.1 mm/s et 10 mm/s. Notons que pour $U < 0.1$ mm/s, le film rompt avant d'avoir atteint une longueur égale à 8 mm. L'humidité ambiante reste fixée à $RH = 72 \pm 5$ %. La figure 7.4 montre la variation de l'épaisseur h du film, normalisée par sa valeur initiale h_i , en fonction du temps t , compté à partir de l'instant de création de la portion de film observée. Les données sont présentées en échelle linéaire (figure 7.4a) et en échelle logarithmique (figure 7.4b).

Pour des vitesses de génération $U \geq 0.5$ mm/s, on retrouve les deux régimes définis précédemment : une phase de drainage lent peu après la création de la portion de film observée, puis une phase de drainage rapide se terminant par la rupture du film. Le

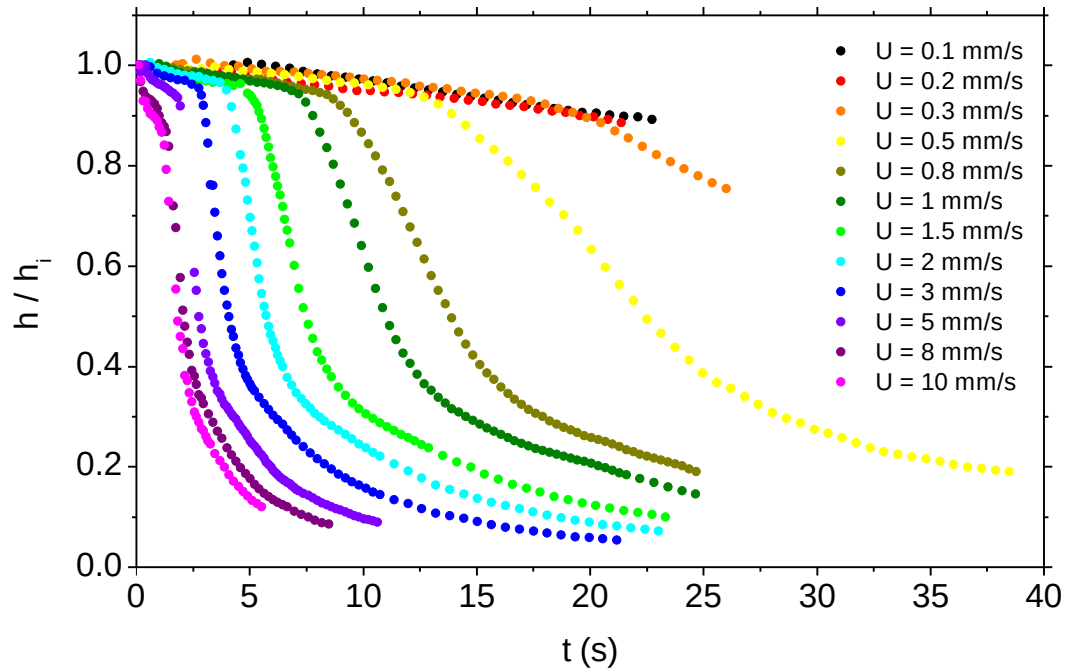


(a) Courbes de drainage en échelle linéaire pour différentes positions verticales X .

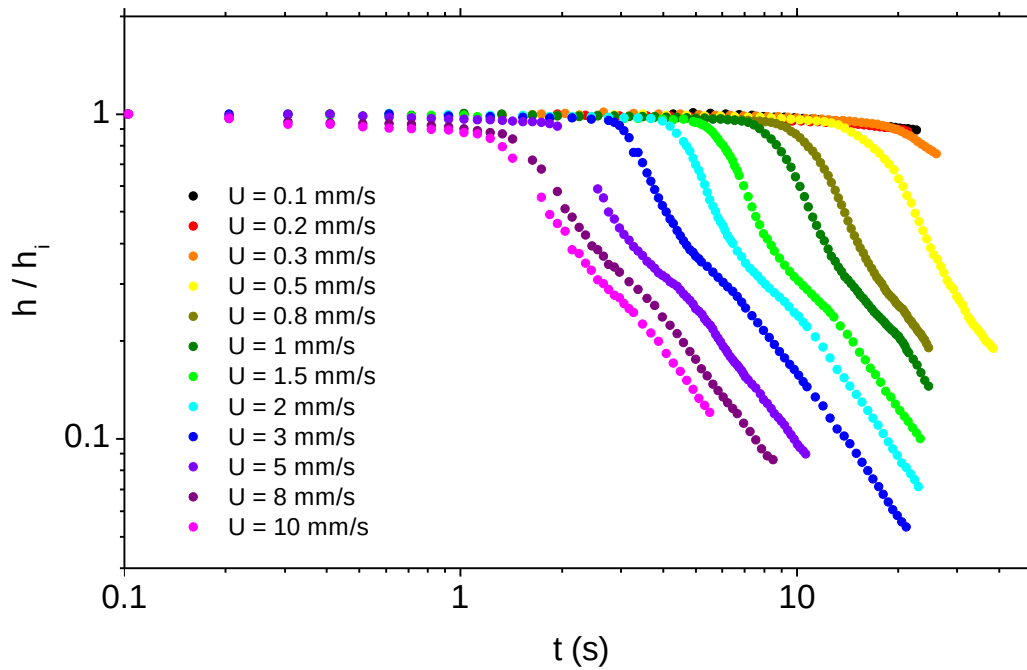


(b) Courbes de drainage en échelle logarithmique pour différentes positions verticales X .

Figure 7.3 – Influence de la position verticale X dans le film, mesurée vers le bas à partir du fil de pêche horizontal, sur la courbe de drainage. L'épaisseur h du film est normalisée par sa valeur initiale h_i ($h_i \sim 2 \mu\text{m}$ ici) et représentée (a) en échelle linéaire en fonction du temps expérimental t_{exp} , compté à partir de l'instant de démarrage de la platine et (b) en échelle logarithmique en fonction du temps t , compté à partir de l'instant de création de la portion de film observée. L'humidité de l'air ambiant est ici égale à $72 \pm 5 \%$ et la vitesse de génération est fixée à 1 mm/s .



(a) Courbes de drainage en échelle linéaire pour différentes vitesses de génération U .



(b) Courbes de drainage en échelle logarithmique pour différentes vitesses de génération U .

Figure 7.4 – Influence de la vitesse U de génération du film sur la courbe de drainage. L'épaisseur h du film est normalisée par sa valeur initiale h_i et représentée (a) en échelle linéaire et (b) en échelle logarithmique en fonction du temps t , compté à partir de l'instant de création de la portion de film observée. L'humidité de l'air ambiant est ici égale à $72 \pm 5 \%$ et la position verticale dans le film est fixée à $X = -8$ mm sous le fil de pêche horizontal.

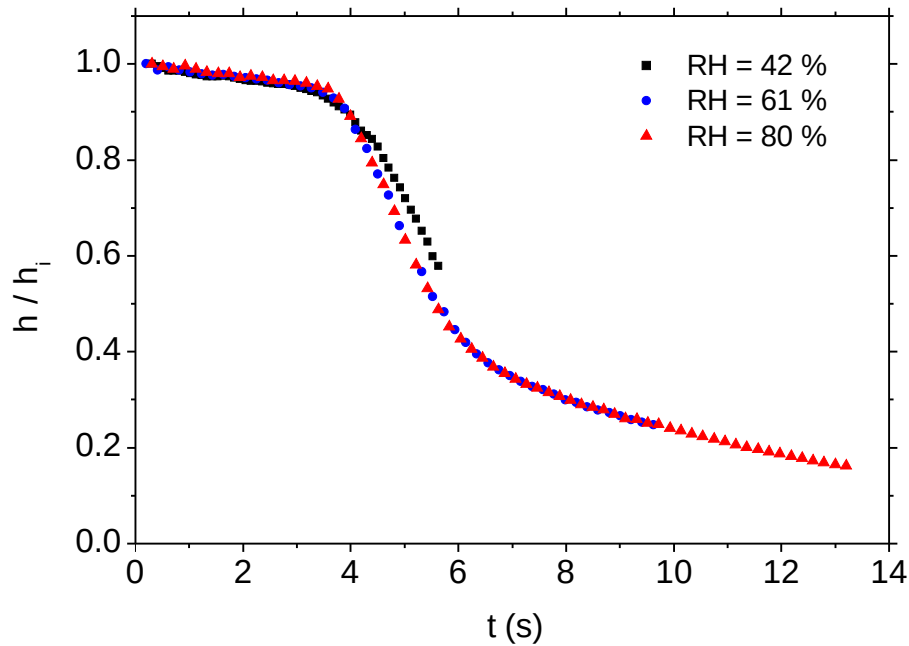


Figure 7.5 – Influence de l'humidité RH de l'air ambiant sur la courbe de drainage. L'épaisseur h du film est normalisée par sa valeur initiale h_i et représentée en fonction du temps t , compté à partir de l'instant de création de la portion de film observée, située ici à $X = -8$ mm sous le fil de pêche horizontal. La vitesse de génération du film est fixée à $U = 2$ mm/s.

drainage rapide semble suivre une loi de puissance aux temps longs, comme le montre la figure 7.4b, mais pas aux temps intermédiaires, où l'on remarque sur la plupart des courbes la présence d'un « creux ». Pour les vitesses $U < 0.5$ mm/s, seule la phase de drainage lent est observée, avec un début de transition vers un régime de diminution plus rapide de l'épaisseur pour $U = 0.3$ mm/s, car le film rompt avant que la portion de film sondée soit entrée dans la phase de drainage rapide.

Influence de l'humidité ambiante

Nous nous intéressons enfin à l'influence de l'humidité RH de l'air ambiant sur la dynamique de drainage. La figure 7.5 présente la variation temporelle de l'épaisseur h , normalisée par sa valeur initiale h_i , pour différentes valeurs de l'humidité (données à ± 5 %). Quelle que soit la valeur de l'humidité, les courbes de drainage obtenues se superposent raisonnablement bien durant les deux phases de drainage.

Les différentes courbes s'arrêtent au moment où le film rompt. Ceci permet de se rendre compte que, si la dynamique de drainage semble peu affectée par la valeur de l'humidité, le temps de vie du film se trouve considérablement accru en augmentant l'humidité de l'air ambiant. Nous reviendrons sur cette observation de manière plus quantitative au paragraphe 7.3.

Finalement, les courbes de drainage obtenues en faisant varier la position verticale dans le film, la vitesse de génération ou bien l'humidité ont toutes en commun la présence de deux phases successives distinctes : une première étape de drainage lent, que nous appellerons *quasi-stationnaire*, suivie d'un drainage plus rapide, que nous nommerons *non-stationnaire*. La première phase dure tant que la portion de film observée se trouve dans la zone quasi-stationnaire au bas du film, tandis que la seconde correspond à la

zone non-stationnaire progressant depuis le haut du film (voir figure 3.7a). Dans les paragraphes suivants, nous nous proposons d'étudier successivement ces deux régimes.

7.2.2 Drainage quasi-stationnaire

Dans ce paragraphe, nous regardons de plus près la phase de drainage quasi-stationnaire que l'on remarque sur les courbes expérimentales des figures 7.3, 7.4 et 7.5. Durant cette phase, on observe sur la plupart des courbes que l'épaisseur du film décroît linéairement avec le temps, ce qui nous permet de définir la vitesse de drainage v_{qs} associée au drainage quasi-stationnaire. Un ajustement linéaire du régime quasi-stationnaire des courbes de drainage présentées plus haut (figures 7.3 et 7.4) permet de calculer v_{qs} en fonction de la position verticale X (losanges verts sur la figure 7.6a) et de la vitesse de génération U (losanges verts sur la figure 7.6b) pour une humidité ambiante $RH = 72\%$. Ces résultats sont complétés par des vitesses de drainage quasi-stationnaire tirées de données obtenues pour d'autres valeurs d'humidité : 40, 62 et $81 \pm 5\%$.

La figure 7.6a semble indiquer que la vitesse de drainage quasi-stationnaire v_{qs} est indépendante de la position et de l'humidité dans la partie basse du film ($X \lesssim -8$ mm). Dans la partie haute du film ($X \gtrsim -8$ mm), la vitesse v_{qs} reste constante jusqu'à $X = -4$ mm pour une humidité ambiante de 40 %, tandis qu'elle augmente progressivement à mesure que l'on monte dans le film pour une atmosphère humide ($RH = 72\%$). Enfin, quelle que soit l'humidité, la vitesse de drainage quasi-stationnaire augmente fortement dans la partie du film située juste sous le fil de pêche horizontal ($X \gtrsim -4$ mm). Nous nous placerons donc désormais dans la zone $X \lesssim -8$ mm, où v_{qs} est la mieux définie.

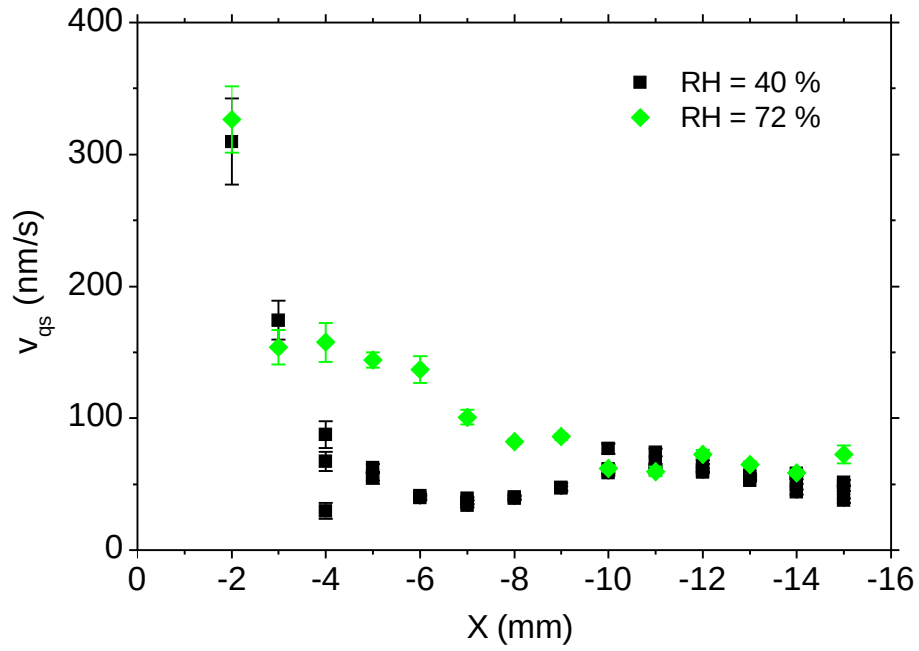
La figure 7.6b montre que la vitesse de drainage quasi-stationnaire v_{qs} augmente avec la vitesse de génération U du film. Pour les grandes vitesses de tirage ($U \gtrsim 2$ mm/s), v_{qs} semble suivre une loi de puissance, indépendante de la valeur de l'humidité ambiante. Lorsque la vitesse de génération diminue, la vitesse de drainage quasi-stationnaire semble saturer à une valeur limite, de l'ordre de quelques dizaines de nm/s pour les atmosphères les moins humides ($RH = 40\%$ et 62%) et de l'ordre de quelques nm/s pour les atmosphères les plus humides ($RH = 72\%$ et 81%).

Comme elle dépend de l'humidité ambiante, on peut imaginer que la saturation soit liée à l'évaporation du film. Pour des films générés suffisamment lentement, l'évaporation du liquide devient la contribution dominante à la variation d'épaisseur du film et la vitesse de drainage quasi-stationnaire v_{qs} ne dépend plus de la vitesse de tirage. Le taux d'évaporation étant d'autant plus important que l'humidité est faible, la valeur de saturation de v_{qs} augmente lorsque RH diminue, ce que l'on observe qualitativement. L'ordre de grandeur de v_{qs} à la saturation est par ailleurs cohérent avec les valeurs trouvées dans la littérature pour le taux d'évaporation de l'eau, à savoir 32 nm/s [82] à humidité ambiante $RH \sim 40\%$ et 12 nm/s [57] pour $RH \sim 65\%$.

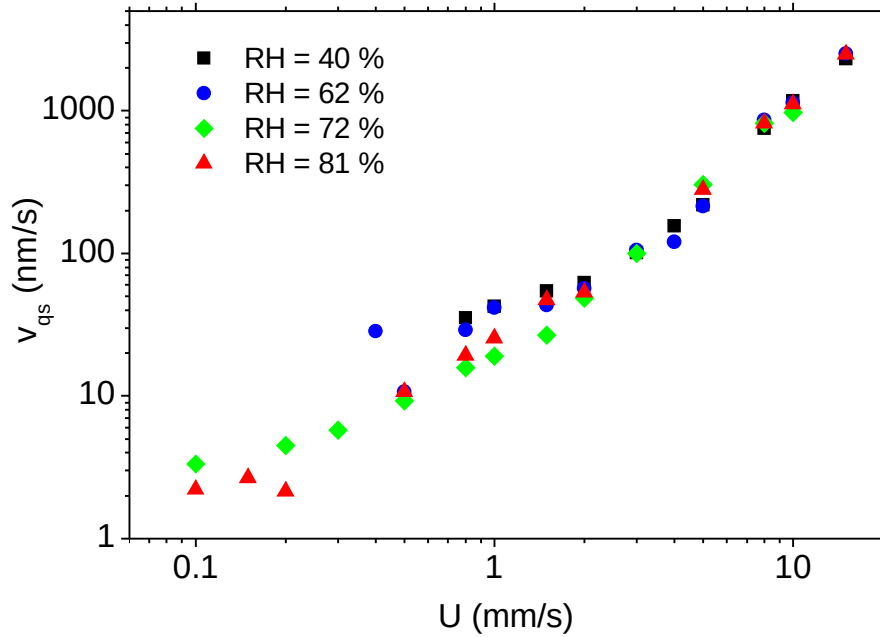
7.2.3 Drainage non-stationnaire

Exposant de drainage

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à la seconde phase de drainage observée sur les courbes expérimentales des figures 7.3, 7.4 et 7.5, où la décroissance de l'épais-

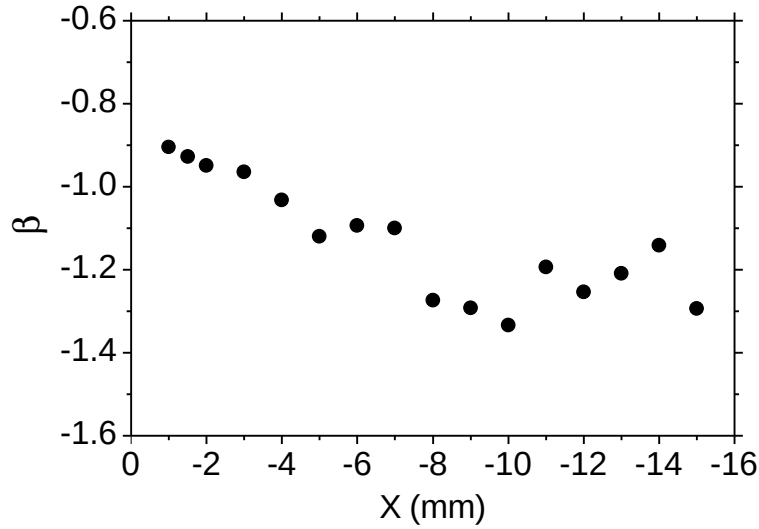


(a) Vitesse de drainage quasi-statique v_{qs} en fonction de la position verticale X pour une vitesse de génération fixée à $U = 1$ mm/s.

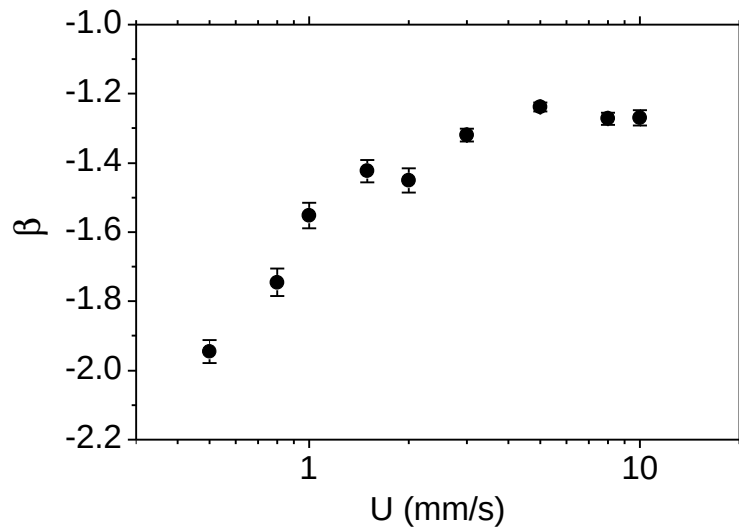


(b) Vitesse de drainage quasi-stationnaire v_{qs} en fonction de la vitesse de tirage U pour une position dans le film fixée à $X = -8$ mm (données à $RH = 72$ %) ou $X = -10$ mm (données à 40, 62 et 81 %).

Figure 7.6 – La vitesse de drainage v_{qs} , obtenue par ajustement linéaire de la partie quasi-stationnaire des courbes de drainage des figures 7.3 et 7.4, est tracée en fonction (a) de la position verticale X et (b) de la vitesse de génération U du film pour différentes valeurs de l'humidité RH de l'air ambiant.



(a) Exposant de drainage β en fonction de la position verticale X pour une vitesse de génération fixée à $U = 1$ mm/s.



(b) Exposant de drainage β en fonction de la vitesse de génération U pour une position dans le film fixée à $X = -8$ mm.

Figure 7.7 – L'exposant β , obtenu par ajustement d'une loi de puissance de la forme $h(t) = \alpha t^\beta$ sur les données des figures 7.3b et 7.4b (dans la seconde phase de drainage), est tracé en fonction (a) de la position verticale X et (b) de la vitesse de génération du film U .

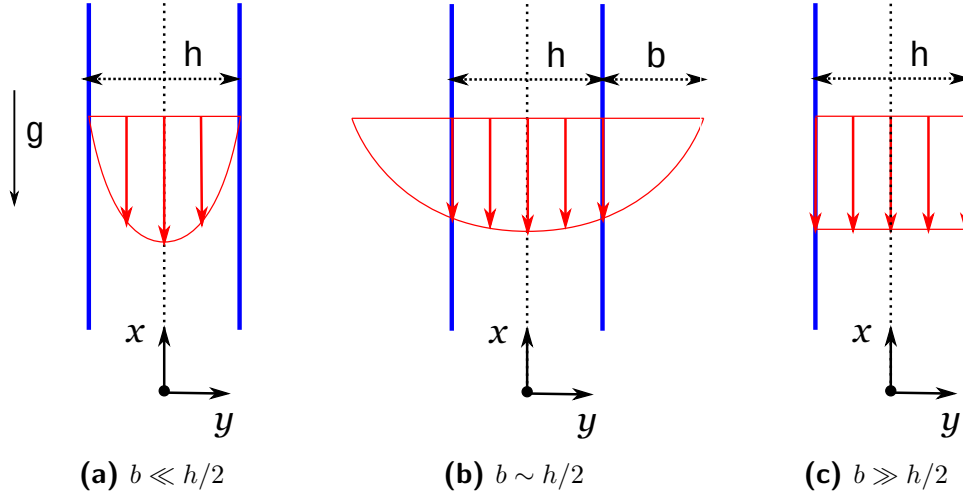


Figure 7.8 – Schémas de plusieurs écoulements possibles dans le film, avec la définition des notations. La figure 7.8a représente le profil parabolique de Poiseuille, obtenu dans le cas d’interfaces liquide/air rigides. La longueur d’extrapolation b , définie par $u(y = h/2 + b) = 0$ sur la figure 7.8b, quantifie l’écart au profil de Poiseuille et rend ainsi compte d’une condition aux limites partiellement rigide aux interfaces. Enfin, la figure 7.8c montre le profil d’écoulement « bouchon », obtenu pour une contrainte tangentielle nulle aux interfaces, et retrouvé dans la limite $b \gg h/2$.

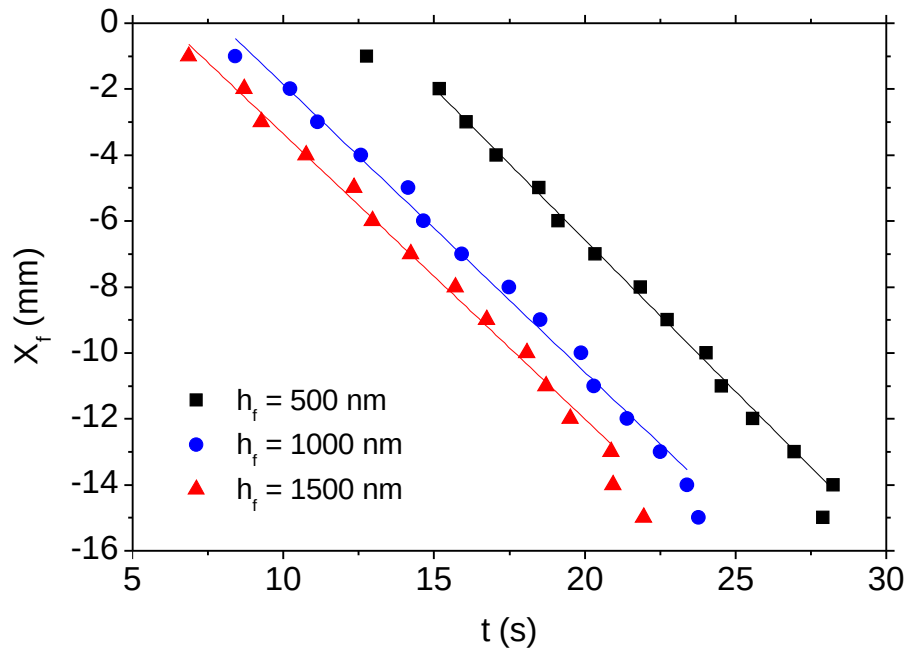
seur avec le temps semble suivre une loi de puissance. Les courbes de drainage des figures 7.3 et 7.4 sont ajustées dans ce régime par une fonction de la forme $h(t) = \alpha t^\beta$. La figure 7.7 montre la variation de l’exposant de drainage β en fonction de la position verticale X dans le film (figure 7.7a) et de la vitesse de génération (figure 7.7b). D’après la figure 7.7a, l’exposant de drainage diminue légèrement à mesure que l’on descend dans le film, jusqu’à atteindre la valeur $\beta \approx -1.2 \pm 0.1$, indépendante de la position verticale pour $X \lesssim -8$ mm. La figure 7.7b semble indiquer que l’exposant de drainage augmente avec la vitesse de génération U jusqu’à saturer autour de $\beta \approx -1.25 \pm 0.05$ pour $U \gtrsim 5$ mm/s. Tous ces exposants sont cohérents avec les valeurs $-1.8 \leq \beta \leq -0.9$ reportées par Berg *et al.* [7] pour le drainage de films verticaux statiques (*i.e.* en l’absence d’entraînement continu) stabilisés par du SDS (voir paragraphe 7.1.1). Ces valeurs restent toutes nettement inférieures à l’exposant $-1/2$ attendu pour le drainage gravitaire de films avec interfaces liquide/air *rigides* (voir paragraphe 2.2.4), ce qui montre que l’écoulement dans le film comporte une composante « bouchon ».

Longueur d’extrapolation et écoulement dans le film

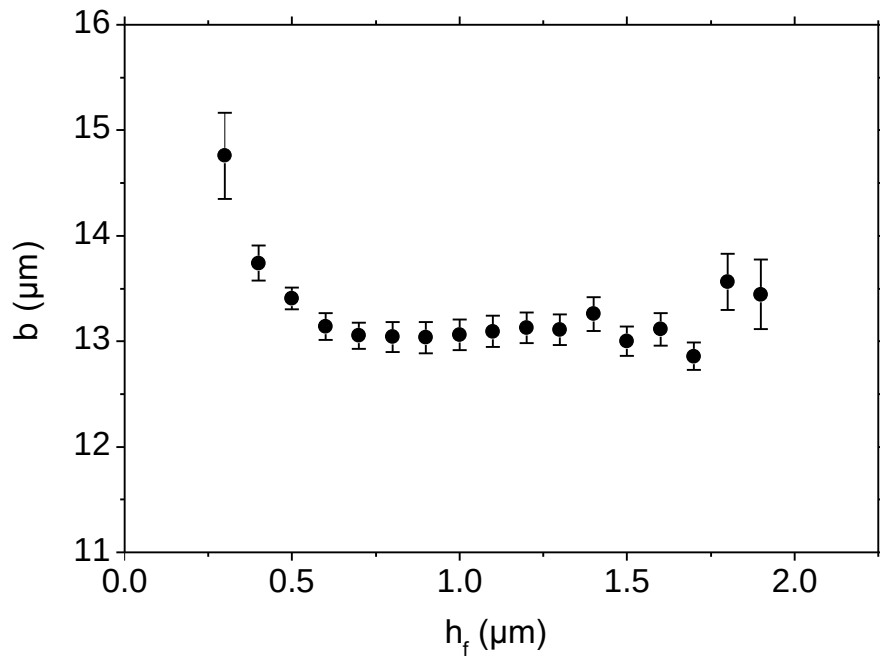
Une approche simple pour prendre en compte la composante « bouchon » de l’écoulement de drainage consiste à introduire une longueur d’extrapolation b , quantifiant l’écart au profil de Poiseuille attendu pour des interfaces rigides (voir figure 7.8b). À la différence de Berg *et al.* [7], qui introduisent b comme une longueur de glissement à partir de la condition de Navier (équation (4.3)), nous définissons la longueur d’extrapolation de sorte que le champ de vitesse verticale u (dans le référentiel du laboratoire) vérifie

$$u(y = h/2 + b) = 0. \quad (7.4)$$

La limite $b \gg h/2$ correspond à un profil d’écoulement « bouchon », tandis que pour $b \ll h/2$ on retrouve l’écoulement parabolique de Poiseuille associé à une condition aux limites rigide aux interfaces. Les exposants de drainage calculés au paragraphe



(a) Position X_f d'une frange d'épaisseur donnée h_f dans la zone de drainage non-stationnaire, en fonction du temps.



(b) Longueur d'extrapolation b déduite de la vitesse d'avancée u_f d'une frange en fonction de l'épaisseur h_f de la frange.

Figure 7.9 – La position X_f d'une frange d'épaisseur donnée h_f peut être obtenue en fonction du temps à partir des données de la figure 7.3a. La variation temporelle de X_f étant linéaire (figure 7.9a), la vitesse d'avancée u_f de chaque frange peut être extraite et utilisée pour calculer la longueur d'extrapolation b , définie par $b = \sqrt{2\eta|u_f|/\rho g}$ (figure 7.9b).

précédent semblent indiquer que l'écoulement que l'on cherche à décrire comporte une composante extensionnelle importante, si bien que l'on se place pour la suite dans la limite $b \gg h/2$, hypothèse qui devra être vérifiée *a posteriori*.

Comme dans le cas du modèle de Mysels, Shinoda et Frankel [72] présenté au paragraphe 2.2.4, nous supposons que le drainage est régi par l'équation de Stokes (2.31). L'intégration de cette équation avec la condition aux limites (7.4) et la condition de symétrie $\partial_y u(y=0) = 0$ permet d'obtenir le profil de vitesse dans le film

$$u(x, y) = \frac{1}{2\eta} \left[y^2 - \left(\frac{h}{2} + b \right)^2 \right] \approx \frac{1}{2\eta} (y^2 - b^2), \quad (7.5)$$

où la seconde égalité est obtenue dans la limite $b \gg h/2$. Le débit $Q(x, t)$ vaut alors

$$Q = \int_{-h/2}^{h/2} u(x, y) dy \approx -\frac{1}{2\eta} \rho g h b^2, \quad (7.6)$$

toujours dans l'approximation $b \gg h/2$, et sa conservation s'écrit

$$\partial_t h = -\partial_x Q = \frac{1}{2\eta} \rho g b^2 \partial_x h, \quad (7.7)$$

où l'on a fait l'hypothèse supplémentaire que b est une constante, en particulier indépendante de x .

Suivons au cours du temps une frange d'épaisseur h_f fixée, située dans la zone de drainage non-stationnaire. En coordonnées lagrangiennes, le mouvement de la frange vérifie

$$\frac{dh_f}{dt} = 0, \quad \text{soit} \quad \partial_t h + u_f \partial_x h = 0 \quad (7.8)$$

en coordonnées eulériennes, où l'on a introduit la vitesse u_f de la frange dans le référentiel du laboratoire. La comparaison des équations (7.7) et (7.8) permet d'exprimer la longueur d'extrapolation b en fonction de la vitesse u_f d'une frange d'épaisseur donnée comme

$$b = \sqrt{\frac{2\eta |u_f|}{\rho g}}, \quad (7.9)$$

où $u_f < 0$. Pour que cette expression soit cohérente avec l'hypothèse d'une longueur d'extrapolation b constante, il faudra vérifier que la vitesse u_f ne dépend pas trop de l'épaisseur h_f de la frange considérée.

Expérimentalement, la vitesse u_f d'une frange peut être mesurée en utilisant les données de la figure 7.3. Une épaisseur h_f étant fixée, les courbes de la figure 7.3a permettent de déduire l'instant de passage de la frange correspondante à différentes positions dans le film ou, inversement, la position X_f de la frange en fonction du temps. La figure 7.9a montre que la variation temporelle de la position X_f d'une frange est bien linéaire, ce qui permet d'obtenir la vitesse de la frange par un ajustement des données (lignes en trait plein). Nous déterminons ainsi la vitesse d'avancée u_f de franges d'épaisseur h_f comprise entre 0.3 et 1.9 μm , et en déduisons les longueurs d'extrapolation correspondantes *via* la relation (7.9).

La figure 7.9b montre que la longueur d'extrapolation b est pratiquement indépendante de l'épaisseur h_f de la frange utilisée, ce qui était l'hypothèse d'une longueur d'extrapolation constante. De plus, nous trouvons que cette longueur vaut $b \approx 13 \mu\text{m}$: on

a donc $b \gg h_f$ pour toutes les franges d'épaisseur, ce qui justifie *a posteriori* notre hypothèse d'un écoulement principalement extensionnel.

Finalement, l'introduction de la longueur d'extrapolation b a permis de déterminer simplement le profil d'écoulement dans le film, à partir de mesures expérimentales des variations temporelles et spatiales de l'épaisseur. Ainsi, durant la seconde phase de drainage observée sur les courbes de la figure 7.3, l'écoulement est essentiellement extensionnel et le profil de vitesse correspondant varie peu avec la coordonnée verticale. Ces informations pourraient s'avérer utiles pour construire des modélisations plus complètes du drainage de films savonneux en génération continue.

7.3 Rupture des films savonneux

Au cours de sa thèse, Laurie Saulnier [87] a montré que la rupture d'un film savonneux en cours de génération est un phénomène déterministe et que la longueur maximale L^* du film suit une loi de puissance $L^* \propto U^\beta$ avec $\beta \approx 0.6$, indépendamment de la concentration en $C_{12}E_6$ (voir paragraphe 7.1.2). Dans la continuation de ces travaux, nous testons d'autres paramètres pouvant influencer le temps de vie, de manière à éprouver la robustesse de la loi de puissance $L^* \propto U^{0.6}$ (paragraphe 7.3.1 et 7.3.2). Nous proposons également une interprétation simple de la loi de puissance $L^* \propto U^\beta$ (paragraphe 7.3.3), qui a été publiée avec les résultats de L. Saulnier [88].

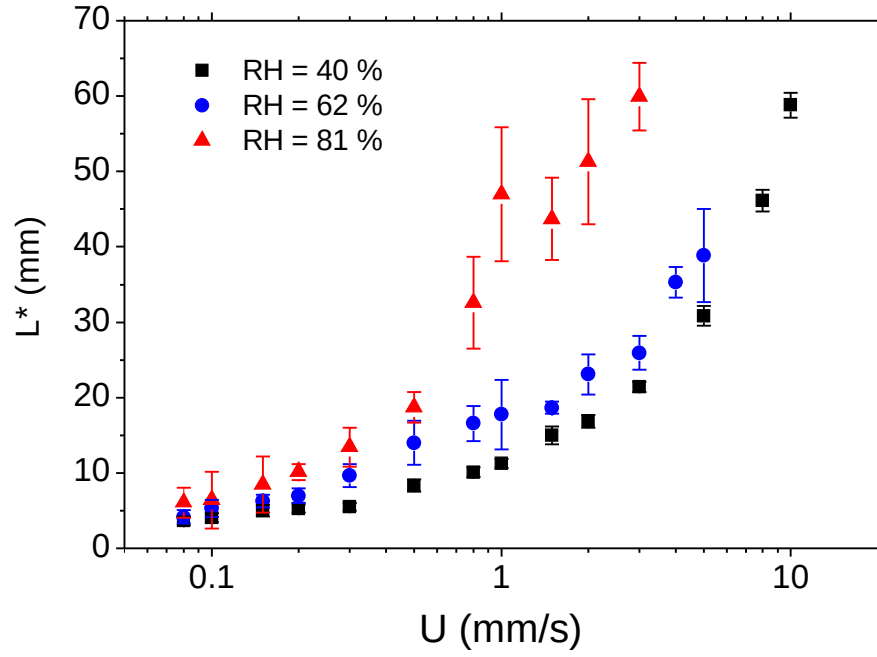
Pour cela, nous faisons varier d'une part l'humidité RH de l'air ambiant (paragraphe 7.3.1) et d'autre part la concentration en $C_{10}TAB$, tensioactif de solubilité bien supérieure à celle du $C_{12}E_6$ (paragraphe 7.3.2). Le dispositif expérimental pour générer les films et mesurer leur temps de vie – ou, de manière équivalente, leur longueur maximale – est identique à celui présenté dans le paragraphe 6.4.1. Dans tous les cas, le diamètre des fils de nylon auxquels le film est accroché vaut $D = 145 \mu\text{m}$.

7.3.1 Influence de l'humidité

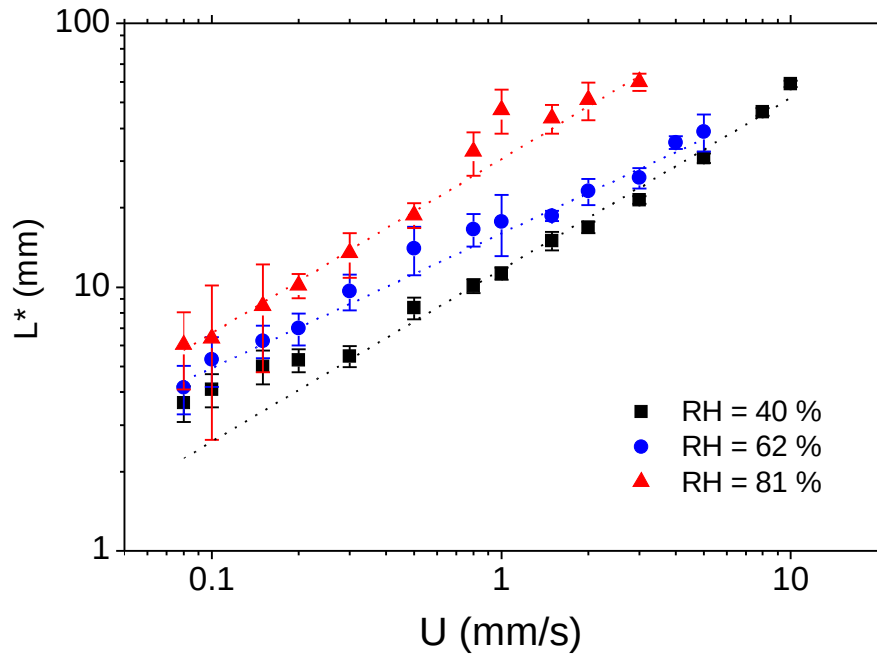
Nous commençons par examiner l'influence de l'humidité de l'air ambiant sur le temps de vie de films savonneux générés à partir d'une solution de $C_{12}E_6$ de concentration égale à 3 cmc. L'humidité est régulée « à la main » dans la boîte contenant le dispositif expérimental à l'aide d'un humidificateur commercial produisant de la vapeur d'eau froide (Bionaïre) et d'un hygromètre (NScensity). Ce dispositif étant assez rudimentaire, nous n'étudierons que trois valeurs d'humidité (données à $\pm 5\%$) : $RH \approx 40\%$, correspondant à l'humidité naturelle de la pièce dans laquelle le montage expérimental se trouve, une humidité intermédiaire $RH \approx 60\%$ et enfin une forte humidité $RH \approx 80\%$.

Pour chacun de ces taux d'humidité, la figure 7.10 montre la variation de la longueur maximale L^* du film en fonction de la vitesse de génération U , variée entre 0.08 et 10 mm/s, ce qui correspond à des nombres capillaires $Ca = \eta U / \gamma$ allant de 2×10^{-6} à 3×10^{-4} environ. Chaque point est une moyenne réalisée sur 5 à 25 films, tandis que les barres d'erreur ont été obtenues en faisant la somme quadratique de l'écart-type des mesures et d'une erreur systématique de 0.5 mm sur la position de la surface du bain (déterminée visuellement).

La figure 7.10 montre que, quelle que soit la vitesse de génération, les films sont d'autant plus longs que le taux d'humidité de l'atmosphère environnante est important.



(a) Longueur maximale L^* du film, représentée en échelle linéaire en fonction de la vitesse de génération U .



(b) Longueur maximale L^* du film, représentée en échelle logarithmique en fonction de la vitesse de génération U .

Figure 7.10 – La longueur maximale L^* de films de $C_{12}E_6$ ($c = 3$ cmc) est représentée en échelle (a) linéaire et (b) logarithmique en fonction de la vitesse de tirage U pour différentes valeurs de l'humidité ambiante RH . Chaque point est une moyenne réalisée sur 5 à 25 films et les barres d'erreur tiennent compte de l'écart-type de ces mesures, ainsi que d'une erreur systématique de 0.5 mm sur la position de la surface du bain. Les lignes en pointillés représentent des ajustements en loi de puissance $L^* = \alpha U^\beta$ des données expérimentales, dont les exposants valent $\beta(40\%) = 0.65 \pm 0.03$, $\beta(62\%) = 0.51 \pm 0.02$ et $\beta(81\%) = 0.66 \pm 0.03$.

Ce résultats est cohérent avec les observations de Li et al. [58], qui ont montré que la stabilité des mousses statiques est considérablement accrue en atmosphère humide.

La représentation en échelle logarithmique de la figure 7.10b semble indiquer que l'augmentation de la longueur maximale L^* se fait selon une loi de puissance, quelle que soit la valeur de l'humidité. L'ajustement des données par une fonction de la forme $L^* = \alpha U^\beta$ (lignes en pointillés sur la figure 7.10b) donne les exposants $\beta(40\%) = 0.65 \pm 0.03$, $\beta(62\%) = 0.51 \pm 0.02$ et $\beta(81\%) = 0.66 \pm 0.03$. Ces exposants ne présentent pas de tendance notable en fonction de l'humidité – qui semble uniquement influencer le préfacteur de la loi de puissance – et sont en accord raisonnable avec la valeur $\beta = 0.55 \pm 0.03$ obtenue par L. Saulnier.

Notons enfin que la dispersion des longueurs maximales mesurées augmente avec le taux d'humidité. Ceci peut certainement être attribué au contrôle approximatif de l'humidité, qui génère probablement des valeurs d'humidité locale au niveau du film d'autant plus dispersées que l'on est loin de l'humidité ambiante de la pièce $RH \approx 40\%$.

7.3.2 Influence de la concentration en $C_{10}TAB$

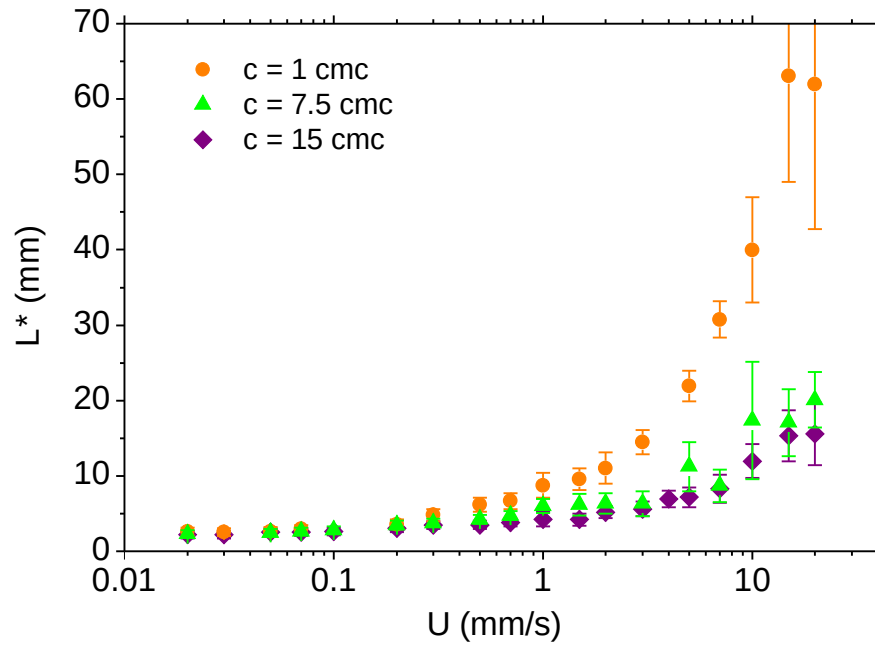
Aucune tendance claire n'a été observée par L. Saulnier pour la dépendance de la longueur maximale des films en fonction de la concentration en $C_{12}E_6$. Nous choisissons à présent de tester l'influence de la concentration en $C_{10}TAB$, tensioactif de solubilité très supérieure à celle du $C_{12}E_6$ (voir table 3.1). On peut éventuellement s'attendre à un comportement différent de celui du $C_{12}E_6$ puisqu'on a vu que le $C_{10}TAB$ permettait, à grande concentration, de tendre vers la limite d'une contrainte interfaciale nulle pour l'épaisseur de liquide entraînée sur une plaque (voir figure 3.9). Nous étudions les films générés à partir de solutions de $C_{10}TAB$ de trois concentrations c distinctes : 1 cmc, 7.5 cmc et 15 cmc. L'humidité est ici égale à sa valeur ambiante, soit $50 \pm 2\%$ au moment où les expériences ont été réalisées.

Pour chacune de ces concentrations, la figure 7.11 montre la variation de la longueur maximale L^* du film en fonction de la vitesse de génération U , comprise entre 0.02 et 20 mm/s, ce qui correspond à des nombres capillaires Ca allant de 6×10^{-7} à 6×10^{-4} environ. Chaque point est une moyenne réalisée sur 10 à 50 films et les barres d'erreur ont été calculées comme décrit au paragraphe précédent.

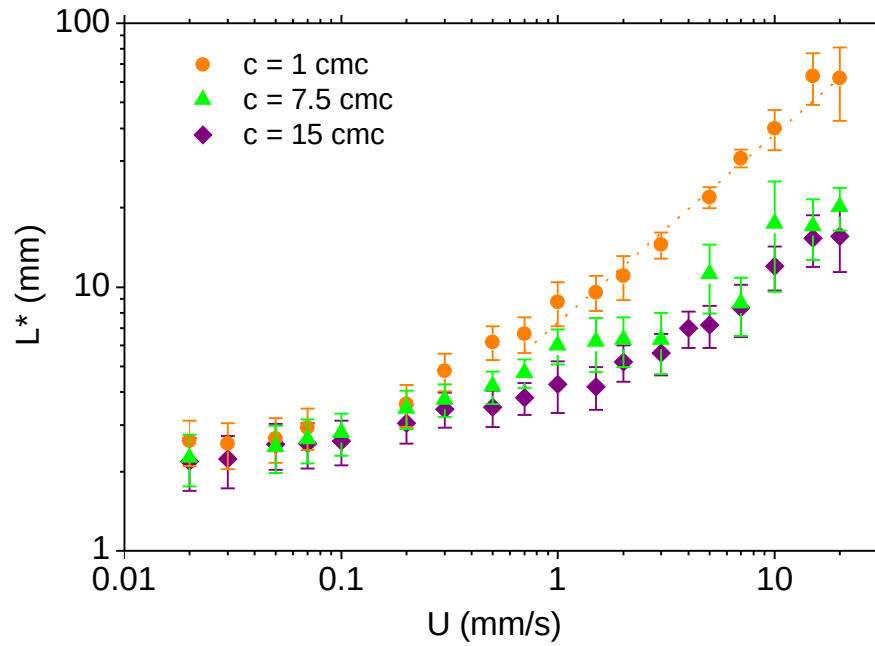
La figure 7.11 montre que la longueur des films au moment de leur rupture est toujours une fonction croissante de la vitesse U , mais diminue lorsque la concentration en $C_{10}TAB$ augmente. Cet effet est d'autant plus marqué que la vitesse de génération est grande : si les données correspondant aux trois concentrations sont superposées pour $U \lesssim 0.2$ mm/s, la solution à $c = 1$ cmc donne des films 4 fois plus longs que la solution à $c = 15$ cmc pour une même vitesse de génération $U = 20$ mm/s.

La représentation en échelle logarithmique de la figure 7.11b permet de se rendre compte que le comportement en loi de puissance obtenu avec le $C_{12}E_6$ n'est plus observé avec le $C_{10}TAB$ dans toute la gamme de vitesses de génération sondée. Les données semblent rejoindre une limite quasi-statique à basses vitesses. La limite statique L_0^* calculée à partir de l'équation (6.4) avec $\varepsilon \approx 0.036$ (correspondant à $H = 72.5 \mu m$ et $\ell_c \approx 2.0$ mm pour le $C_{10}TAB$) vaut $L_0^* \approx 3.3$ mm, ce qui est un peu supérieur à la valeur de saturation observée, autour de $L^* \approx 2.5$ mm. La différence peut sans doute s'expliquer par une sous-estimation de l'erreur systématique sur la position de la surface du bain liquide, erreur dominante à basses vitesses.

Pour la solution $c = 1$ cmc, la longueur maximale du film paraît tendre, à grandes



(a) Longueur maximale L^* du film, représentée en échelle linéaire en fonction de la vitesse de génération U .



(b) Longueur maximale L^* du film, représentée en échelle logarithmique en fonction de la vitesse de génération U .

Figure 7.11 – La longueur maximale L^* de films de $C_{10}TAB$ est représentée en échelle (a) linéaire et (b) logarithmique en fonction de la vitesse de tirage U pour différentes concentrations c en tensioactifs. Chaque point est une moyenne réalisée sur 10 à 50 films et les barres d'erreur tiennent compte de l'écart-type de ces mesures, ainsi que d'une erreur systématique de 0.5 mm sur la position de la surface du bain. La ligne en pointillés représente un ajustement en loi de puissance $L^* = \alpha U^\beta$ des données expérimentales pour $c = 1$ cmc et $U \geq 0.7$ mm/s, dont l'exposant vaut $\beta = 0.71 \pm 0.04$.

vitesses, vers un comportement en loi de puissance similaire à celui observé pour le $C_{12}E_6$. Un ajustement en loi de puissance $L^* = \alpha U^\beta$ des données correspondantes pour $U \geq 0.7$ mm/s (ligne en pointillés sur la figure 7.11b) donne un exposant $\beta = 0.71 \pm 0.04$, proche de celui obtenu pour le $C_{12}E_6$ à humidité ambiante.

7.3.3 Gradient de tension de surface au moment de la rupture

Si l'origine physique de la loi de puissance $L^* \propto U^{0.6}$ reste toujours à déterminer, nous pouvons essayer d'utiliser cette information pour estimer le gradient de tension de surface global dans le film. Faisons l'hypothèse, proposée notamment par de Gennes [28], que le gradient de tension de surface local compense en tout point le poids de la portion de film correspondante. Cet équilibre s'écrit

$$\rho g h = 2 \partial_x \gamma, \quad (7.10)$$

où le facteur 2 vient de la présence de deux interfaces liquide/air. Si le film rompt lorsqu'il devient trop lourd pour être supporté par le gradient de tension de surface global, alors la longueur maximale du film est reliée au gradient de tension de surface global $\Delta\gamma$ au moment de la rupture par la loi d'échelle

$$L^* \sim \frac{2\Delta\gamma}{\rho g h_0}, \quad (7.11)$$

où h_0 est l'échelle d'épaisseur du film, typiquement donnée par la loi de Frankel $h_0 \sim \ell_c Ca^{2/3}$.

L'équation (7.11) ne permet pas de donner une prédiction de la longueur maximale du film car le gradient de tension de surface $\Delta\gamma$ est *a priori* inconnu. On peut en revanche l'utiliser pour extraire une prédiction sur $\Delta\gamma$ des données expérimentales sur la longueur maximale des films. En effet, la longueur maximale L^* semble suivre une loi de puissance $L^* \propto Ca^{0.6}$, si bien que l'on s'attend à ce que le gradient de tension de surface varie avec le nombre capillaire (ou de manière équivalente la vitesse de génération U) comme $\Delta\gamma \propto Ca^{4/3}$.

Qualitativement, la diminution de la longueur maximale des films avec la concentration c en $C_{10}TAB$ (figure 7.11) implique la décroissance du rapport $\Delta\gamma/h_0$ avec c . Comme le nombre de tensioactifs disponibles dans le film et la rapidité des échanges surface/volume croissent avec la concentration en $C_{10}TAB$, on peut s'attendre à ce que le gradient de tension de surface $\Delta\gamma$ soit d'autant plus faible que c est grande, ce qui est cohérent avec la décroissance observée de la longueur maximale des films.

De même, l'augmentation de L^* avec l'humidité (figure 7.10) indique que le rapport $\Delta\gamma/h_0$ croît, donc que le gradient de tension de surface $\Delta\gamma$ augmente et/ou que l'épaisseur h_0 diminue avec l'humidité. Afin de déterminer laquelle de ces contributions est dominante, nous avons mesuré l'épaisseur initiale h_0 des films de $C_{12}E_6$ à 3 cmc en fonction de la vitesse de tirage pour différentes humidités ambiantes. Ces données, représentées sous forme adimensionnée sur la figure 7.12, montrent que l'épaisseur des films diminue légèrement avec l'humidité mais continue à suivre la tendance attendue pour une solution de $C_{12}E_6$ à 3 cmc en fonction du nombre capillaire Ca (voir figure 3.8a).

En utilisant les valeurs expérimentales de L^* (figure 7.10) et de h_0 (figure 7.12), l'équation (7.11) permet de calculer la différence de tension de surface globale $\Delta\gamma$ attendue en

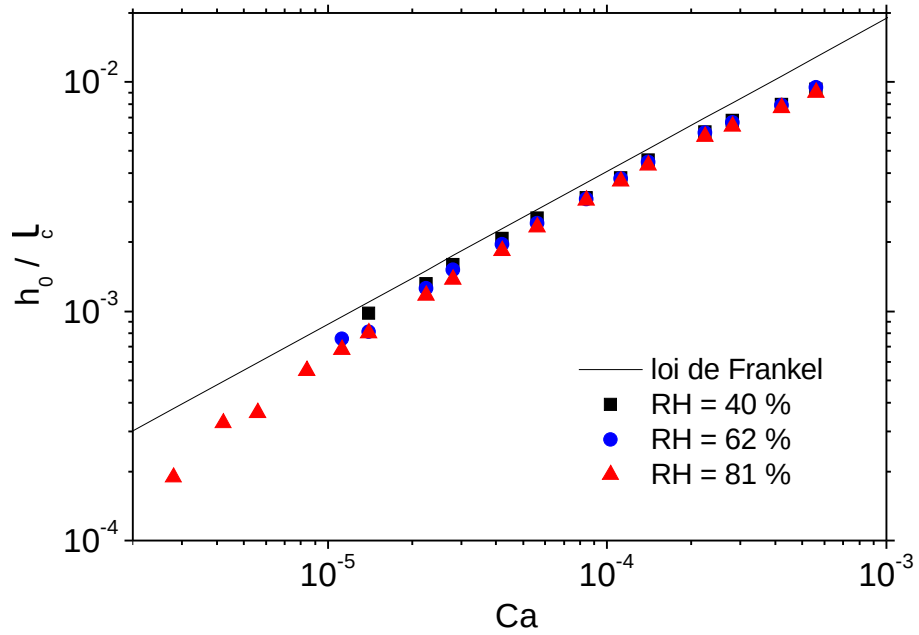


Figure 7.12 – L'épaisseur initiale h_0 de films de $C_{12}E_6$ à 3 cmc, normalisée par la longueur capillaire l_c , est représentée en fonction du nombre capillaire $Ca = \eta U / \gamma$ pour différentes valeurs d'humidité ambiante RH . La ligne en trait plein matérialise la prédiction du modèle de Frankel (équation (2.30)), supposant des interfaces liquide/air rigides.

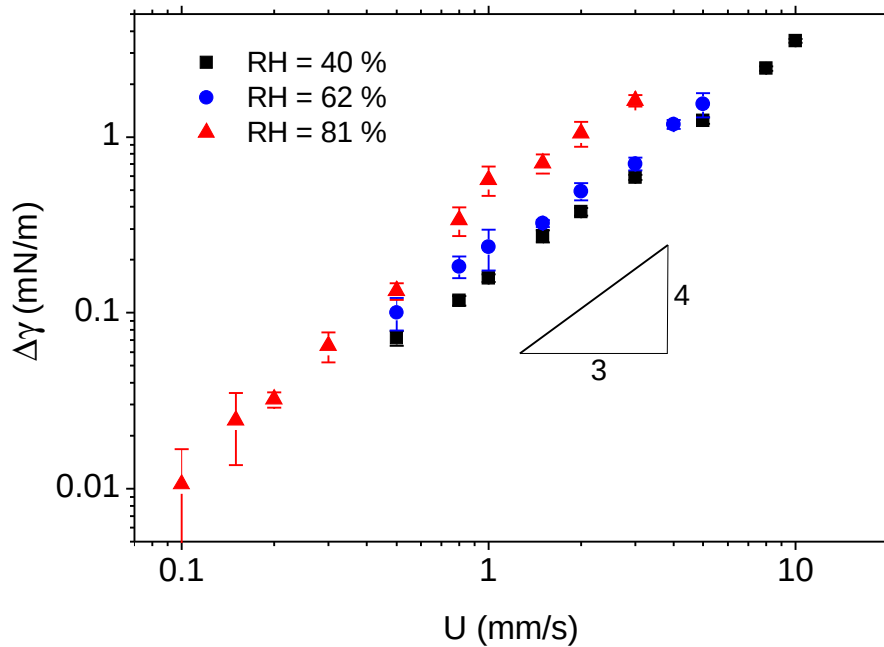


Figure 7.13 – La différence de tension de surface globale $\Delta\gamma$ entre le haut et le bas du film est déduite des données des figures 7.10 et 7.12 à l'aide de la loi d'échelle (7.11), et représentée en fonction de la vitesse de génération U pour différents taux d'humidité RH .

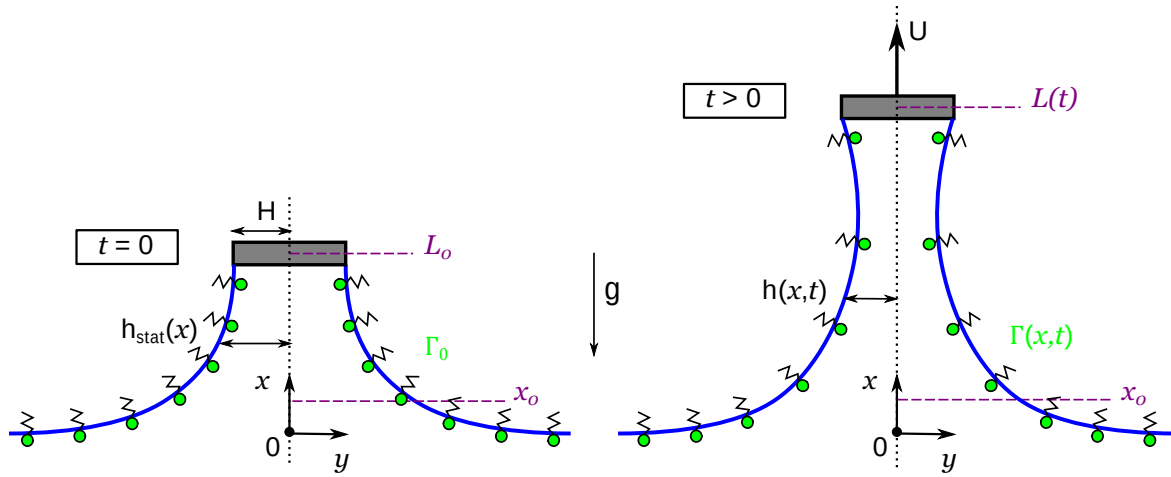


Figure 7.14 – Schémas du film savonneux modélisé ici, rappelant les notations, qui sont les mêmes que celles utilisées pour la description des films de liquide pur (voir figure 6.3). Dans la configuration initiale, présentée sur le schéma de gauche, la concentration en tensioactifs insolubles dans le ménisque statique est supposée uniforme et égale à Γ_0 . Le schéma de droite montre le film à un instant t ultérieur, où le déplacement vertical de la fibre à une vitesse constante U a créé une distribution en tensioactifs $\Gamma(x, t)$ inhomogène et non-stationnaire.

fonction de la vitesse de tirage, représentée sur la figure 7.13. Pour toutes les humidités, $\Delta\gamma$ varie comme une loi de puissance de la vitesse U , avec un exposant proche de $4/3$. Cependant, les données correspondant aux différentes humidités ne se superposent pas, ce qui indique que la variation de la longueur maximale des films avec RH est principalement due à une augmentation du gradient de tension de surface avec l'humidité. En d'autres termes, la légère diminution de l'épaisseur avec l'humidité visible sur la figure 7.12 en suffit pas à expliquer l'augmentation du temps de vie des films avec RH .

Finalement, la figure 7.13 montre que, dans la gamme de vitesses explorée ici, les gradients de tension de surface déduits varient entre 0.01 mN/m et quelques mN/m . Ces valeurs, petites devant la tension de surface de la solution savonneuse considérée ($\gamma \approx 32 \text{ mN/m}$), contredisent l'idée proposée par de Gennes [28] que la rupture du film se produit lorsque la tension de surface en haut du film atteint la tension de surface de l'eau. Elles sont cependant compatibles avec les gradients de tension de surface mesurés par Adami *et al.* [1] sur des films verticaux stationnaires, de l'ordre du mN/m .

7.4 Modèle non-stationnaire pour la génération de films savonneux

Dans cette dernière section, nous étendons le modèle non-stationnaire pour la génération de films de liquide pur (présenté dans la section 6.2) au cas de films savonneux stabilisés par des tensioactifs *insolubles*. Ce modèle n'a pas encore fait l'objet d'une étude complète, c'est pourquoi nous présenterons uniquement sa validation à l'aide du modèle stationnaire du chapitre 4. Dans la suite, les notations sont identiques à celles employées pour le modèle de films de liquides purs et rappelées sur la figure 7.14.

7.4.1 Problème dimensionné

Nous cherchons à décrire l'évolution temporelle du film liquide mince qui est créé lorsqu'une fibre horizontale parfaitement mouillante, de demi-épaisseur H , est tirée verticalement hors d'un bain recouvert de tensioactifs *insolubles* à une vitesse constante U . La concentration en tensioactifs au niveau du bain est notée Γ_0 et la tension de surface correspondante est γ_0 .

Équations gouvernant le système

Comme dans le cas des films de liquide pur, les champs de vitesses verticale et horizontale, notés respectivement $u(x, y, t)$ et $v(x, y, t)$, et le champ de pression $P(x, y, t)$ sont régis par les équations de Navier-Stokes (2.1), l'équation de continuité (2.2) et l'équation de conservation de la masse (2.3). L'équilibre des contraintes aux interfaces liquide/air (6.9) se trouve modifié par la présence de tensioactifs et devient (en $y = h(x, t)$)

$$P_{\text{atm}} - P + \mathbf{n} \cdot \bar{\sigma}_\ell \cdot \mathbf{n} - \Pi_{\text{vdW}} = 2\gamma K, \quad (7.12a)$$

$$\mathbf{t} \cdot \bar{\sigma}_\ell \cdot \mathbf{n} = \mathbf{t} \cdot \nabla_s \gamma. \quad (7.12b)$$

À la différence du cas des liquides purs, la tension de surface γ est à présent une fonction de l'espace et du temps, par l'intermédiaire de la concentration de surface en tensioactifs $\Gamma(x, t)$ (voir figure 7.14). Comme au chapitre 4, nous supposons que le lien entre les deux est donné par l'équation d'état non-linéaire (4.15), faisant intervenir l'élasticité de Gibbs-Marangoni dans la limite insoluble E_{insol} . Notons que, pour cette première approche, nous décrivons l'interaction à courte portée entre les interfaces uniquement par le terme attractif de van der Waals $-\Pi_{\text{vdW}}$. Une description plus complète pourrait inclure une contribution répulsive à la pression de disjonction, comme discuté dans le paragraphe 2.3.1.

Pour fermer le système, il faut enfin rajouter l'équation de transport des tensioactifs à l'interface (2.10), qui s'écrit

$$\partial_t \Gamma + \nabla_s \cdot (u_s \Gamma) = D_s \nabla_s^2 \Gamma \quad (7.13)$$

pour des tensioactifs insolubles diffusant à l'interface avec un coefficient de diffusion D_s , supposé indépendant de la concentration Γ .

Échelles caractéristiques et approximation de lubrification

Nous nous plaçons dans le cadre de l'approximation de lubrification en considérant que le rapport d'aspect $\varepsilon \equiv H/\ell_c$ est petit devant l'unité. La coordonnée verticale x est normalisée par la longueur capillaire ℓ_c , la coordonnée horizontale y et la demi-épaisseur h du film sont adimensionnées par H et le temps t par ℓ_c/U . L'échelle typique de pression est prise égale à $\eta U/\ell_c$. Enfin, la concentration en tensioactifs Γ et la tension de surface sont normalisées par leurs valeurs respectives Γ_0 et γ_0 au niveau du bain.

Nous adoptons à nouveau l'approche de Schwartz & Roy [94] (voir paragraphe 6.1.2) en décomposant le champ de vitesse verticale $u(x, y, t)$ en une contribution d'écoulement bouchon $u_0(x, t)$ et une contribution cisailée $u_1(x, y, t)$, de sorte que $u(x, y, t) = u_0(x, t) + u_1(x, y, t)$. Contrairement au cas des films de liquide pur, il est ici commode d'imposer à la composante cisailée u_1 la condition de non glissement

$$u_1(x, h(x), t) = 0, \quad (7.14)$$

si bien que la vitesse verticale à l'interface u_s , intervenant dans l'équation (7.13), est simplement égale à u_0 . On s'attend à ce que la présence de tensioactifs rigidifie, au moins partiellement, les interfaces : il est donc naturel de normaliser la vitesse surfacique $u_0 = u_s$ par la vitesse de génération U . La contribution cisailée u_1 à la vitesse verticale est supposée être d'ordre $\varepsilon^2 U$ et l'équation de continuité impose finalement que la vitesse horizontale v varie comme εU .

Dans le cadre de l'approximation de lubrification $\varepsilon \ll 1$, nous tronquons les équations gouvernant le système à l'ordre 2 en ε . Le système d'équations dimensionnées obtenu est constitué de

- Équations de Navier-Stokes (6.14),
- Équation de continuité (6.15),
- Équation de conservation de la masse

$$\partial_t h + \partial_x \left(u_0 h + \int_0^h u_1(x, y, t) dy \right) = 0, \quad (7.15)$$

- Équilibre des contraintes à l'interface liquide/air en $y = h(x, t)$

$$P_{\text{atm}} - P - 2\eta \partial_x u_0 - \Pi_{\text{vdW}} = 2\gamma K, \quad (7.16a)$$

$$\eta (\partial_y u_1 + \partial_x v) - 4\eta \partial_x h \partial_x u_0 = \partial_x \gamma, \quad (7.16b)$$

où la courbure K de l'interface est donnée par l'équation (2.6),

- Équation d'état (4.15),
- Équation de transport des tensioactifs

$$\partial_t \Gamma + \partial_x (u_0 \Gamma) = D_s \partial_{xx} \Gamma. \quad (7.17)$$

Obtention du système d'équations à résoudre

La vitesse horizontale, écrite en fonction de u_0 comme $v(x, y, t) = -\partial_x u_0 y$, peut être éliminée du système. La contribution cisailée u_1 à la vitesse verticale

$$u_1(x, y, t) = \frac{1}{2\eta} [\partial_x P + \rho g - \eta \partial_{xx} u_0 + \rho (\partial_t u_0 + u_0 \partial_x u_0)] (y^2 - h^2), \quad (7.18)$$

est obtenue par intégration des équations (6.14). Nous nous plaçons dans la suite dans d'approximation de faible élasticité $E_{\text{insol}} \ll \gamma_0$, c'est-à-dire que nous négligeons les variations de la tension de surface *dans le gradient de pression*, ce qui revient à prendre $\gamma \approx \gamma_0$ dans l'équilibre des contraintes normales (6.17a).

Sous ces hypothèses et en négligeant la contribution inertielle à la vitesse moyenne (correction d'ordre 2), l'équation de conservation de la masse (7.15) devient alors

$$\partial_t h + \partial_x \left[u_0 h + \frac{1}{3\eta} h^3 (2\gamma_0 \partial_x K - \rho g - \partial_x \Pi_{\text{vdW}} + 3\eta \partial_{xx} u_0) \right] = 0. \quad (7.19)$$

La complexité de cette expression, par rapport à son homologue (6.16) dans le cas des liquides purs, résulte de la condition de non-glissement (7.14) sur u_1 . Il s'agit de la contrepartie à payer pour conserver une forme simple pour l'équation de transport des tensioactifs 7.17.

Toujours grâce à l'expression de la vitesse cisailée (7.18), l'équilibre des contraintes tangentielles à l'interface (7.16b) se réécrit

$$\rho h (\partial_t u_0 + u_0 \partial_x u_0) - (2\gamma_0 \partial_x K - \rho g - \partial_x \Pi_{\text{vdW}}) h - 4\eta \partial_x (h \partial_x u_0) = \partial_x \gamma, \quad (7.20)$$

où le gradient de tension de surface s'exprime en fonction de la concentration Γ en tensioactifs

$$\partial_x \gamma = -\frac{E_{\text{insol}}}{\Gamma} \partial_x \Gamma. \quad (7.21)$$

Le système d'équations dimensionnées à résoudre est finalement constitué de quatre équations – la conservation de la masse (7.19), l'équilibre des contraintes tangentielles (7.20), l'équation de transport des tensioactifs (7.17) et la définition de la courbure (2.6) – pour quatre champs inconnus : l'épaisseur h , la vitesse moyenne u_0 , la courbure K et la concentration de surface en tensioactifs Γ .

7.4.2 Problème sans dimension

Équations adimensionnées

En utilisant les échelles définies dans le paragraphe 7.4.1 pour adimensionner les équations (7.19), (7.20) et (7.17), le système d'équations devient

$$\partial_t h + \partial_x \left[u_0 h + \frac{\varepsilon^2}{3\text{Ca}} h^3 \left(2\varepsilon \partial_x K - 1 + \mathcal{A} \frac{\partial_x h}{h^4} + 3\text{Ca} \partial_{xx} u_0 \right) \right] = 0, \quad (7.22a)$$

$$\text{We} (\partial_t u_0 + u_0 \partial_x u_0) h - \left(2\varepsilon \partial_x K - 1 + \mathcal{A} \frac{\partial_x h}{h^4} \right) h - 4\text{Ca} \partial_x (h \partial_x u_0) = -\frac{\text{Ma}}{\varepsilon \Gamma} \partial_x \Gamma, \quad (7.22b)$$

$$\partial_t \Gamma + \partial_x (u_0 \Gamma) = \frac{1}{\text{Pe}} \partial_{xx} \Gamma, \quad (7.22c)$$

où la courbure sans dimension K est définie par l'équation (6.21).

Le système (7.22) est gouverné par six paramètres sans dimension, que nous avons déjà rencontrés précédemment dans ce manuscrit : le rapport d'aspect $\varepsilon = H/\ell_c$, le nombre capillaire $\text{Ca} = \eta U/\gamma$, le nombre de Weber $\text{We} = \rho U^2 \ell_c/\gamma$, le nombre de Hamaker $\mathcal{A} = A_H \ell_c/(16\pi\gamma H^3)$, le nombre de Marangoni $\text{Ma} = E_{\text{insol}}/\gamma_0$ et enfin le nombre de Péclet $\text{Pe} = U \ell_c/D_s$.

Notons que, pour une solution de tensioactifs *donnée*, seuls deux de ces paramètres – ε et Ca – varient indépendamment. Les nombres de Weber et de Péclet peuvent en effet se réécrire en fonction du nombre capillaire Ca , tandis que le nombre de Hamaker s'exprime en fonction du rapport d'aspect ε . Le nombre de Marangoni Ma est, quant à lui, une propriété de la solution de tensioactifs.

Système simplifié Dans un premier temps, nous choisissons de résoudre le système d'équations (7.22) dans le cas où l'inertie est négligeable, ce qui est justifié – au moins dans le cas des liquides purs – tant que $\text{We} \lesssim 0.01$. Le nombre capillaire correspondant à cette limite est $\text{Ca} = 0.1\eta/\sqrt{\rho\gamma_0\ell_c} \approx 4 \times 10^{-4}$.

Nous avons de plus vérifié dans les simulations que le terme $3\text{Ca} \partial_{xx} u_0$ dans l'équation (7.22a) n'a pas d'effet pour $\text{Ca} \lesssim 10^{-2}$, si bien que nous le négligerons dans la suite. Cette approximation présente l'avantage d'abaisser l'ordre de dérivation maximal sur la vitesse de surface u_0 à 2.

Moyennant ces restrictions sur le nombre capillaire, la forme finale des équations (7.22a)

et (7.22b) est

$$\partial_t h + \partial_x \left[u_0 h + \frac{\varepsilon^2}{3\text{Ca}} h^3 \left(2\varepsilon \partial_x K - 1 + \mathcal{A} \frac{\partial_x h}{h^4} \right) \right] = 0, \quad (7.23a)$$

$$\left(2\varepsilon \partial_x K - 1 + \mathcal{A} \frac{\partial_x h}{h^4} \right) h + 4\text{Ca} \partial_x (h \partial_x u_0) = \frac{\text{Ma}}{\varepsilon \Gamma} \partial_x \Gamma, \quad (7.23b)$$

tandis que l'équation de transport des tensioactifs (7.22c) n'est pas modifiée.

Conditions initiales et aux limites

Conditions initiales Nous considérons la configuration initiale représentée sur le panneau de gauche de la figure 7.14 : à $t = 0$, un ménisque statique de hauteur adimensionnée $L_0 \leq 2$ existe entre la fibre et le bain. Ce ménisque initial est supposé uniformément recouvert de tensioactifs. Les conditions initiales sans dimension correspondant à cette configuration s'écrivent

$$h(0, x) = h_{\text{stat}}(x), \quad (7.24a)$$

$$u_0(0, x) = 0, \quad (7.24b)$$

$$\Gamma(0, x) = 1. \quad (7.24c)$$

Comme dans le cas des liquides purs, les conditions initiales supplémentaires $h'(0, x) = h'_{\text{stat}}(x)$ et $K(0, x) = x/2\varepsilon$ (où le prime désigne la dérivée par rapport à la coordonnée verticale sans dimension x) sont imposées afin d'aider la convergence vers la solution initiale.

Conditions aux limites Huit conditions aux limites doivent être fournies : quatre sur l'épaisseur h (ou, de manière équivalente, deux sur h et deux sur la courbure K), deux sur la vitesse de surface u_0 et deux sur la concentration en tensioactifs Γ . Une position $0 < x_0 < L_0$ est fixée dans le ménisque statique, à proximité de la surface du bain de liquide ($x = 0$), et les conditions aux limites adimensionnées suivantes y sont imposées :

$$\partial_x h(t, x_0) = h'_{\text{stat}}(x_0), \quad (7.25a)$$

$$K(t, x_0) = \frac{x_0}{2\varepsilon}, \quad (7.25b)$$

$$\partial_x u_0(t, x_0) = 0, \quad (7.25c)$$

$$\Gamma(t, x_0) = 1. \quad (7.25d)$$

Les conditions aux limites restantes sont fixées au niveau de la fibre, située à chaque instant à la position adimensionnée $L(t) = L_0 + t$, et s'écrivent

$$h(t, L(t)) = 1, \quad (7.26a)$$

$$\partial_x K(t, L(t)) = \frac{1}{2\varepsilon}, \quad (7.26b)$$

$$u_0(t, L(t)) = 1, \quad (7.26c)$$

$$\partial_x \Gamma(t, L(t)) = 0. \quad (7.26d)$$

La condition (7.26b) sur la dérivée de la courbure signifie simplement que le film est raccordé à la fibre par un ménisque statique. Les valeurs de la position basse dans le ménisque statique x_0 et de la position initiale de la fibre L_0 sont celles utilisées dans le cas des films de liquide pur, à savoir $x_0 = 0.1$ et $L_0 = \sqrt{2}$.

Valeurs des paramètres et résolution du modèle

Les paramètres physico-chimiques dimensionnés que nous implémentons dans la simulation sont ceux d'une solution de $C_{12}E_6$ à 3 cmc, à savoir $\eta = 1.00 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$, $\gamma_0 = 34.5 \text{ mN/m}$, et $A_H = 2.8 \times 10^{-19} \text{ J}^1$, ce qui donne une longueur capillaire $\ell_c = 1.88 \text{ mm}$. L'élasticité de Gibbs-Marangoni déterminée au chapitre 4 pour le $C_{12}E_6$ à 3 cmc vaut $E_{\text{insol}} = 0.54 \text{ mN/m}$ (voir table 4.1), ce qui correspond à un nombre de Marangoni $Ma \sim 0.01$. Le coefficient de diffusion surfacique est pris égal à $D_s = 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Enfin, l'épaisseur du fil de pêche est fixée à la valeur $2H = 140 \text{ }\mu\text{m}$, d'où un rapport d'aspect $\varepsilon = 0.037$.

Le système d'équations différentielles aux dérivées partielles (7.23), (7.22c) et (6.21), assorti des conditions initiales et aux limites données plus haut dans ce paragraphe, est résolu en utilisant COMSOL 5.0.

7.4.3 Validation à l'aide du modèle stationnaire

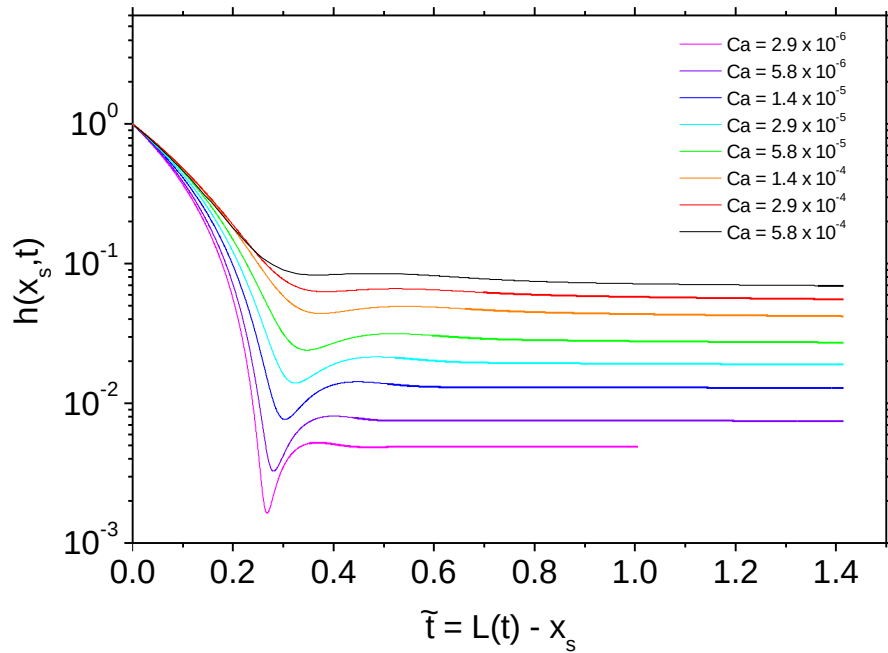
La simulation en deux dimensions de Martin Heller [44], qui nous a servi de référence pour la validation du modèle non-stationnaire pour les films de liquide pur (chapitre 6), supposait une contrainte nulle aux interfaces. Ce travail a fait l'objet d'une extension au cas où un gradient de tension de surface de forme arbitraire est prescrit aux interfaces [44], mais les résultats correspondants ne peuvent pas être comparés aux nôtres, puisque dans notre cas le gradient de tension de surface est couplé à une dynamique de tensioactifs.

Un test possible pour notre modèle non-stationnaire consiste à comparer l'épaisseur du film à la prédiction du modèle stationnaire développé au chapitre 4, pour diverses valeurs du nombre capillaire Ca et du nombre de Marangoni Ma . Les problèmes auxquels se heurte une telle comparaison sont alors les mêmes que lors des expériences : à quelle position et à quel instant doit-on mesurer l'épaisseur dans la simulation non-stationnaire pour comparer au modèle stationnaire ?

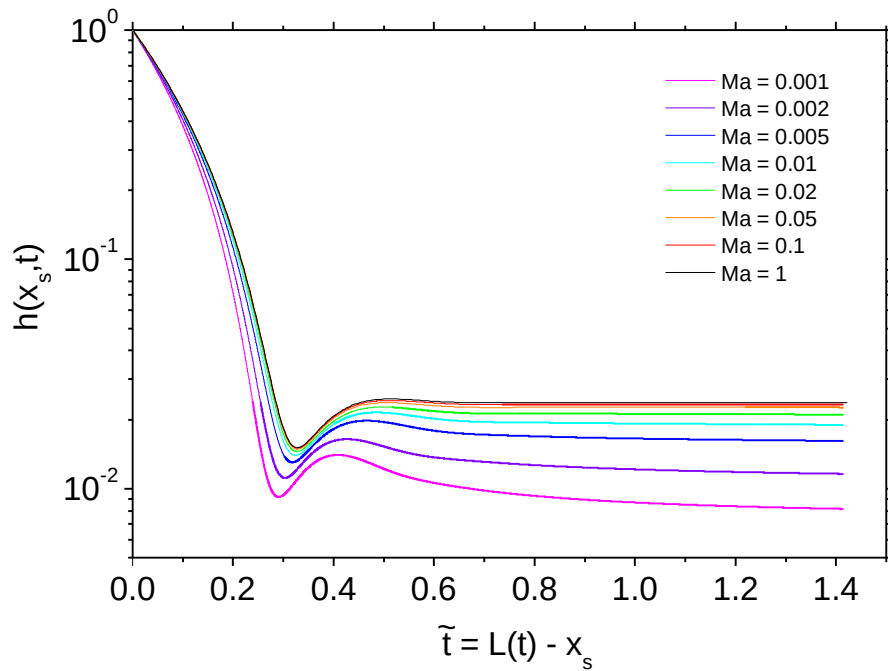
Où mesurer l'épaisseur ?

Nous avons vu au chapitre 3 que la réponse expérimentale à cette question consiste à se placer suffisamment bas dans le film, où une zone quasi-stationnaire est présente, et à considérer l'épaisseur *initiale* du film, soit en pratique la valeur correspondant au premier spectre d'interférence enregistré au cours du tirage. Inspirés par l'expérience, nous plaçons dans la simulation non-stationnaire une sonde à une position adimensionnée x_s au-dessus de la surface du bain $x = 0$, de manière à mesurer l'épaisseur $h(x_s, t)$ au cours du temps. La sonde doit être positionnée suffisamment loin du bain pour sonder le film mince (et pas le ménisque dynamique), mais suffisamment proche pour que le film n'ait pas trop eu le temps de drainer entre le moment de sa création et le moment où il passe devant la sonde. D'après le raccord des courbures des ménisques dynamique et statique (équation (2.26)), la longueur typique du ménisque dynamique est au plus $\ell \sim \sqrt{H\ell_c} \ll \ell_c$, ce qui justifie de prendre x_s de l'ordre de quelques longueurs capillaires. Plusieurs essais ont montré que $x_s = 2$, ce qui correspond dimensionnellement à

1. Cette valeur est égale à la constante de Hamaker réelle de l'eau, $A_H = 3.5 \times 10^{-20} \text{ J}$, multipliée par un facteur 8, suite à une erreur de calcul. Cette valeur erronée est *a priori* sans conséquence sur les résultats présentés dans le paragraphe 7.4.3, qui ne concernent pas la rupture du film.



(a) Variation temporelle de l'épaisseur $h(x_s, t)$ pour différentes valeurs du nombre capillaire Ca .



(b) Variation temporelle de l'épaisseur $h(x_s, t)$ pour différentes valeurs du nombre de Marangoni Ma .

Figure 7.15 – L'épaisseur $h(x_s, t)$ à la position $x_s = 2$ est tracée en fonction du temps $\tilde{t} \equiv L(t) - x_s = L_0 + t - x_s$ écoulé depuis le passage de la fibre à la position x_s . (a) Différentes valeurs du nombre capillaire Ca sont testées pour un nombre de Marangoni fixé à $Ma = 0.01$. (b) Différentes valeurs du nombre de Marangoni Ma sont testées pour un nombre capillaire fixé à $Ca = 2.9 \times 10^{-5}$, correspondant à une vitesse de génération $U = 1$ mm/s. Dans tous les cas, le rapport d'aspect vaut $\varepsilon = 0.037$ et la simulation est stoppée lorsque $t = 2$ (ou avant si le film rompt).

$x_s = 2\ell_c \approx 3.6$ mm, est une valeur raisonnable, que nous adopterons dans la suite.

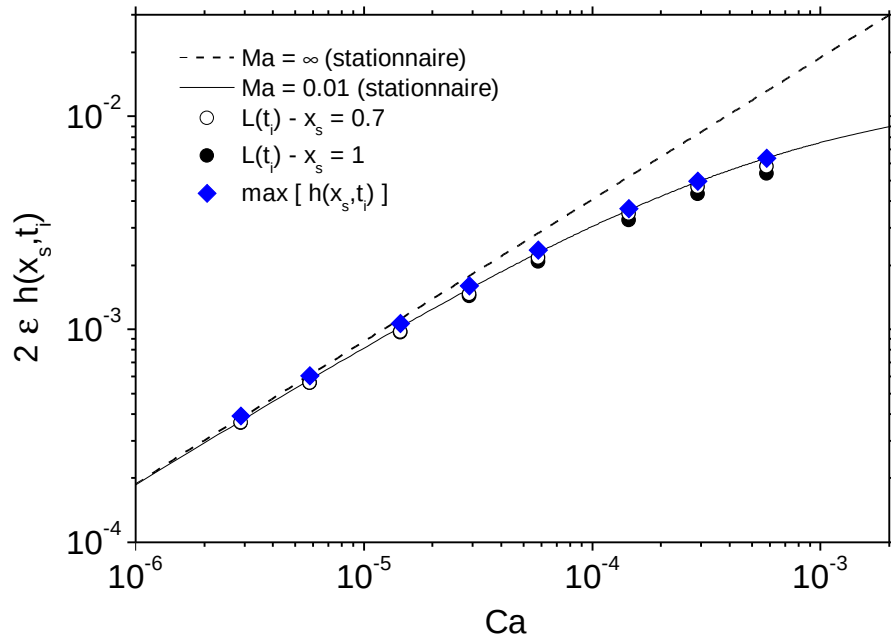
La figure 7.15 présente la variation de l'épaisseur $h(x_s, t)$ mesurée par la sonde en fonction du temps $\tilde{t}$, pour différentes valeurs de Ca (figure 7.15a) et de Ma (figure 7.15b). Le temps $\tilde{t} \equiv L(t) - x_s = L_0 + t - x_s$ est défini comme le temps écoulé depuis que la fibre est passée à la position x_s (rappelons qu'en notations adimensionnées, temps et distance sont égaux à une constante additive près). La figure 7.15 ne représente donc rien d'autre que des courbes de drainage au point x_s fixe au-dessus du bain. Quelle que soit la valeur de Ca ou de Ma, on constate que l'épaisseur du film en $x_s = 2$ décroît rapidement après le passage de la fibre, passe par un minimum puis un maximum locaux avant d'atteindre un régime de film mince où l'épaisseur diminue doucement avec le temps. Conformément à ce que prédit le modèle stationnaire, l'épaisseur entraînée augmente avec le nombre capillaire Ca (à Ma fixé) et avec le nombre de Marangoni Ma (à Ca fixé). Reste à savoir comment définir – si c'est possible – l'instant « initial » t_i auquel le régime de film mince démarre.

Quand mesurer l'épaisseur ?

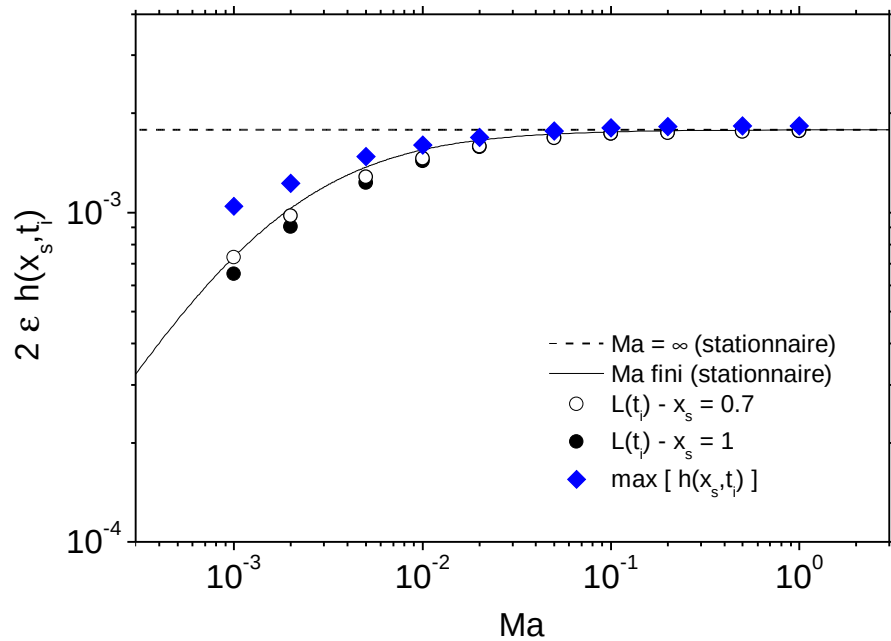
La figure 7.16 montre l'épaisseur $h(x_s, t_i)$ mesurée dans la simulation non-stationnaire (symboles) en fonction du nombre capillaire (figure 7.16a) et du nombre de Marangoni (figure 7.16b), pour différentes définitions possibles pour l'instant initial t_i . On a défini t_i soit comme l'instant tel que $\tilde{t} = 0.7$ (cercles vides) ou $\tilde{t} = 1$ (cercles pleins), soit comme l'instant correspondant au maximum local observé sur les courbes de la figure 7.15 (losanges bleus). Physiquement, $\tilde{t} = 0.7$ (respectivement $\tilde{t} = 1$) correspond à l'instant où la fibre se trouve à une distance $0.7\ell_c$ (resp. ℓ_c) au-dessus du point de sonde. L'épaisseur $h(x_s, t_i)$ est multipliée par $2\varepsilon = 2H/\ell_c$, de manière à pouvoir être comparée aux prédictions des modèles stationnaires avec interface rigide (modèle de Frankel, ligne en tirets) ou avec élasticité de surface finie (modèle du chapitre 4, ligne en trait plein).

Les épaisseurs mesurées dans la simulation non-stationnaire se trouvent globalement en bon accord avec la prédiction du modèle stationnaire avec élasticité de surface finie (lignes en trait plein). La figure 7.16a montre que l'accord est excellent pour les faibles nombres capillaires, ce qui est attendu puisque la gravité et le terme extensionnel dans les équations (7.23) sont alors négligeables et l'on retrouve les mêmes ingrédients que dans le modèle stationnaire. Aux valeurs de Ca proches de 10^{-3} , la gravité entre en jeu, ce qui explique le léger écart avec la prédiction stationnaire. Modèles stationnaire et non stationnaire coïncident également à grands nombres de Marangoni (figure 7.16b), mais pas aux petites valeurs de Ma, probablement parce que les effets extensionnels – non pris en compte dans le modèle stationnaire – deviennent importants.

On constate que la définition de l'instant initial t_i influe sur la valeur d'épaisseur mesurée, menant tantôt à une sous-estimation, tantôt à une sur-estimation de l'épaisseur par rapport au modèle stationnaire. Par exemple, si la définition de t_i comme instant du maximum local d'épaisseur (losanges bleus) mène à un très bon accord avec le modèle stationnaire sur la figure 7.16a (où Ma est fixé à 0.01), elle conduit à une déviation significative pour de plus petites valeurs de Ma sur la figure 7.16b (pour Ca fixé à 2.9×10^{-5}). Ainsi, il semble qu'aucune des définitions de l'épaisseur initiale que nous avons proposées ne soit meilleure que les autres : elles permettent toutes de retrouver qualitativement la prédiction stationnaire, mais l'accord quantitatif dépend de la valeur des paramètres Ca et Ma.



(a) Variation de l'épaisseur $h(x_s, t_i)$ avec le nombre capillaire Ca pour différentes définitions de l'instant « initial » t_i .



(b) Variation de l'épaisseur $h(x_s, t_i)$ avec le nombre de Marangoni Ma pour différentes définitions de l'instant « initial » t_i .

Figure 7.16 – Comparaison entre l'épaisseur $h(x_s, t_i)$ mesurée dans la simulation non-stationnaire pour différentes définitions de t_i (symboles) et les prédictions des modèles stationnaires avec interfaces liquide/air rigides (tirets) ou élasticité de surface finie (traits pleins). L'épaisseur est représentée sous la forme $2\varepsilon h(x_s, t_i)$, correspondant à l'épaisseur physique divisée par la longueur capillaire, en fonction (a) du nombre capillaire Ca pour un nombre de Marangoni fixé $Ma = 0.01$ et (b) du nombre de Marangoni Ma pour un nombre capillaire fixé $Ca = 2.9 \times 10^{-5}$, correspondant à une vitesse de génération $U = 1$ mm/s. Dans tous les cas, le rapport d'aspect vaut $\varepsilon = 0.037$.

7.4.4 Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons présenté des résultats expérimentaux concernant la dynamique de drainage et la longueur maximale de films savonneux générés à une vitesse constante U . Pour des films stabilisés par le tensioactif non-ionique $C_{12}E_6$ (à une concentration de 3 cmc), le drainage semble se produire en deux étapes successives. Lors de la première phase, que nous appelons quasi-stationnaire, l'épaisseur diminue doucement avec le temps, de manière quasiment linéaire, ce qui permet de définir la vitesse de drainage quasi-stationnaire v_{qs} . Nous avons montré que cette vitesse dépend peu de l'humidité de l'air ambiant et de la position verticale dans le film, en particulier dans sa partie basse, mais augmente avec la vitesse de génération U .

Après la phase de drainage quasi-stationnaire, l'épaisseur se met à décroître rapidement avec le temps, pratiquement selon une loi de puissance, dont nous avons déterminé l'exposant en fonction de la position dans le film et de la vitesse. Les exposants trouvés sont clairement inférieurs à la valeur $-1/2$ prédite pour des interfaces liquide/air rigides, ce qui semble indiquer l'existence d'une composante extensionnelle à l'écoulement. Ce résultat est corroboré par la mesure d'une longueur d'extrapolation b – quantifiant l'écart à l'écoulement de Poiseuille obtenu avec des interfaces rigides – grande devant l'épaisseur du film.

Nous avons ensuite étudié la longueur maximale – ou, en d'autres termes, le temps de vie – de films savonneux en fonction de la vitesse de tirage U en examinant l'effet de deux facteurs : l'humidité de l'air ambiant et la concentration en $C_{10}TAB$, tensioactif cationique très soluble dans l'eau. Pour une vitesse de génération donnée, nous constatons que le film est d'autant plus long que l'humidité est grande. Quelle que soit l'humidité, nous retrouvons que la longueur maximale des films de $C_{12}E_6$ (à une concentration de 3 cmc) augmente avec la vitesse selon une loi de puissance d'exposant proche de 0.6.

Avec le $C_{10}TAB$, pratiquement aucun film n'est généré à basses vitesses (la limite statique est rejointe), puis la longueur du film augmente avec la vitesse jusqu'à atteindre, peut-être, un régime en loi de puissance à grandes vitesses. À vitesse fixée, la longueur maximale de films augmente lorsque la concentration en $C_{10}TAB$ diminue. En supposant que la rupture se produit lorsque le film est devenu trop lourd pour être porté par le gradient de tension de surface global $\Delta\gamma$, les données expérimentales permettent de déduire la dépendance de $\Delta\gamma$ avec la vitesse et son ordre de grandeur, allant de la fraction de mN/m à quelques mN/m.

Enfin, nous avons proposé une extension du modèle non stationnaire pour la génération de films purs (chapitre 6) au cas de films stabilisés par des tensioactifs insolubles dans l'eau. Dans le cas où l'inertie est négligée, nous avons validé le modèle en le confrontant aux prédictions du modèle stationnaire du chapitre 4. Nous avons constaté que, tout comme dans les expériences, se pose la question de la position et de l'instant auquel il faut effectuer la mesure pour comparer au modèle stationnaire.

Questions ouvertes et perspectives

De nombreuses questions sont laissées en suspend par les travaux présentés dans ce chapitre. L'étude du modèle non stationnaire introduit dans la section 7.4 fait partie des perspectives à court terme de ce travail, en particulier dans l'optique d'interpréter la phase de drainage quasi-stationnaire observée. Nous avons en effet montré au

chapitre 4 que l'épaisseur initiale de films stabilisés par le tensioactif soluble $C_{12}E_6$ peut être décrite par un modèle supposant des tensioactifs *insolubles* en raison du long temps d'adsorption du $C_{12}E_6$. Si l'on ne s'attend pas à ce que l'hypothèse d'insolubilité reste valide durant toute la vie du film, on peut envisager qu'elle soit toujours justifiée au début de la vie du film, durant la phase de drainage quasi-stationnaire. Quelques simulations préliminaires ont en effet montré que les films avec tensioactifs insolubles ont un drainage lent, dont la vitesse est comparable aux valeurs de v_{qs} mesurées expérimentalement sur les films de $C_{12}E_6$.

Les résultats préliminaires ne montrent aucune phase de drainage en loi de puissance dans la simulation non-stationnaire avec tensioactifs insolubles, ce qui explique sans doute que les longueurs maximales de film prédites ($L^* \approx 10$ cm pour $U = 1$ mm/s) soient bien trop grandes par rapport aux valeurs expérimentales ($L^* \approx 1$ cm pour la même vitesse). Une question sur laquelle le modèle non-stationnaire avec tensioactifs insolubles pourrait néanmoins se montrer éclairant est celle de l'équilibre entre gradient en tension de surface global et poids du film, hypothèse que nous avons faite pour déduire la valeur du gradient de tension de surface de la longueur maximale des films.

Une perspective à plus long terme consisterait à inclure dans la simulation des tensioactifs solubles, ce qui permettrait peut-être d'éclairer l'origine du second régime de drainage observé. Une telle modélisation serait également plus pertinente pour explorer les questions liées au temps de vie des films. Étant donné que la longueur maximale des films suit expérimentalement une loi de puissance assez robuste, on peut éventuellement espérer retrouver ce résultat dans les simulations sans avoir besoin de faire appel à une description trop fine de la physico-chimie des tensioactifs.

Enfin, d'un point de vue expérimental, il pourrait être utile de compléter l'étude de l'influence de l'humidité sur le temps de vie du film. Nous avons à présent installé un dispositif automatisé pour la régulation de l'humidité, qui devrait permettre de faire des mesures en atmosphère sèche ($RH \sim 20\%$) et de réduire la dispersion des points expérimentaux, en particulier à forte humidité. Le mécanisme à l'origine de la stabilité accrue des films en atmosphère humide reste par ailleurs une question toujours ouverte. L'intérieur des bulles d'une mousse étant certainement saturé en vapeur d'eau, la compréhension de ce mécanisme apparaît comme une étape nécessaire pour l'extension des résultats sur les films individuels à des structures plus complexes.

Chapitre 8

Drainage et rupture de bulles à la surface d'un bain savonneux

Dans ce dernier chapitre, nous nous intéressons au drainage et à la rupture de films savonneux de forme un peu plus complexe que précédemment : des bulles hémisphériques flottant à la surface d'un bain de liquide. Outre son intérêt dans le contexte des mousses liquides – car il correspond à la première étape de la formation d'une mousse par bullage de gaz – ce système modèle a fait l'objet d'une attention particulière dans la littérature en raison de ses applications géophysiques. En effet, l'éclatement des bulles à la surface des océans contribue significativement à la production d'aérosols marins, ingrédient qu'il est essentiel de connaître pour modéliser le climat sur Terre [68]. La plupart des études sur le sujet concerne donc les bulles « nues » ou contenant seulement des traces de tensioactifs, comme nous le verrons dans la brève revue de la section 8.1.

Notre approche consiste à étudier le drainage et la rupture de bulles en faisant varier systématiquement la concentration en tensioactifs, afin d'explorer la transition de comportement entre les « bulles d'eau sale » (*i.e.* contenant des traces de tensioactifs) et les bulles savonneuses concentrées. Ce travail a été réalisé en collaboration avec Matthieu Roché, à présent au Laboratoire Matière et Systèmes Complexes (Paris 7), et Wiebke Drenckhan.

Après une présentation du dispositif expérimental permettant de générer et d'observer les bulles (section 8.2), les résultats sur le drainage des bulles à l'apex (section 8.3) et leur rupture observée à la caméra rapide (section 8.4) sont exposés et mis en perspective avec ceux de la littérature.

8.1 Tour d'horizon de la littérature

Dans cette section sont passés en revue des travaux de la littérature, à la fois expérimentaux et théoriques, portant sur le drainage (paragraphe 8.1.1) et la rupture (paragraphe 8.1.2) de bulles flottant à la surface d'un bain liquide. Une partie de ces études porte sur des bulles de liquides purs très visqueux, en général des huiles silicones [30, 75] ou du verre fondu [51]. Les autres utilisent des solutions aqueuses contenant des traces d'impuretés tensioactives contrôlées [67] ou non [57], dans le but de se rapprocher de la composition des bulles d'eau de mer impliquées dans la production d'aérosols. Dans la plupart de ces références, les bulles sont produites par injection d'air au fond du réservoir de liquide, avant de remonter jusqu'à la surface, où elles sont étudiées.

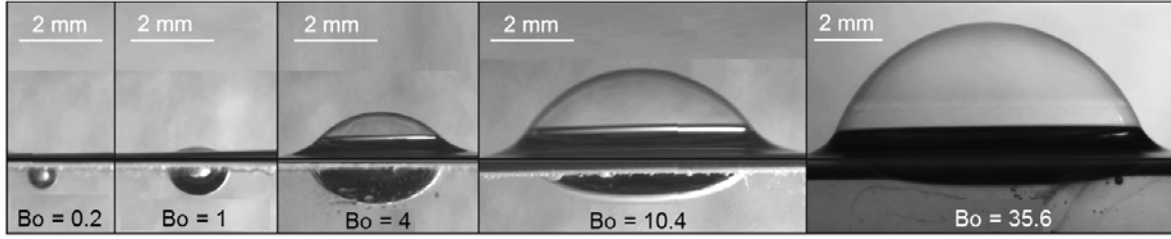


Figure 8.1 – Vue de profil de bulles d’huile silicone flottant à la surface d’un bain de liquide, correspondant à différentes valeurs du nombre de Bond $Bo = \rho g D^2 / \gamma = (D/\ell_c)^2$. Figure adaptée de la référence [75].

8.1.1 Drainage des bulles

Bulles de liquide pur

Debrégeas *et al.* [30] ont été parmi les premiers à étudier le drainage à l’apex de bulles d’huile silicone très visqueuse ($\eta = 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$). Expérimentalement, ils observent une décroissance exponentielle de l’épaisseur à l’apex en fonction du temps, de la forme $h(t) = h_0 \exp(-t/T)$, où le temps caractéristique T est inversement proportionnel au rayon R de la bulles. Ils retrouvent analytiquement cette loi de drainage en écrivant l’écoulement gravitaire « bouchon » dans la calotte hémisphérique de rayon R . Le temps caractéristique $T = \eta / \rho g R$ prédit par le modèle s’avère en accord qualitatif avec les données expérimentales.

Plus récemment, Kočárková *et al.* [51] ont étudié le drainage au sommet de bulles faites à partir de différentes huiles et verres fondus en se focalisant sur l’influence du nombre de Bond

$$Bo \equiv \frac{\rho g D^2}{\gamma} = \left(\frac{D}{\ell_c} \right)^2, \quad (8.1)$$

qui quantifie, pour une bulle de diamètre D , l’importance relative des forces de gravité et de tension de surface. Le nombre de Bond contrôle principalement la forme de la bulle à l’interface : pour $Bo \ll 1$, la bulle reste sphérique et se place juste sous la surface du bain sans la déformer, tandis que pour $Bo \gg 1$, la poussée d’Archimède l’emporte sur la tension de surface et la bulle prend la forme d’une calotte hémisphérique posée sur l’interface (voir figure 8.1).

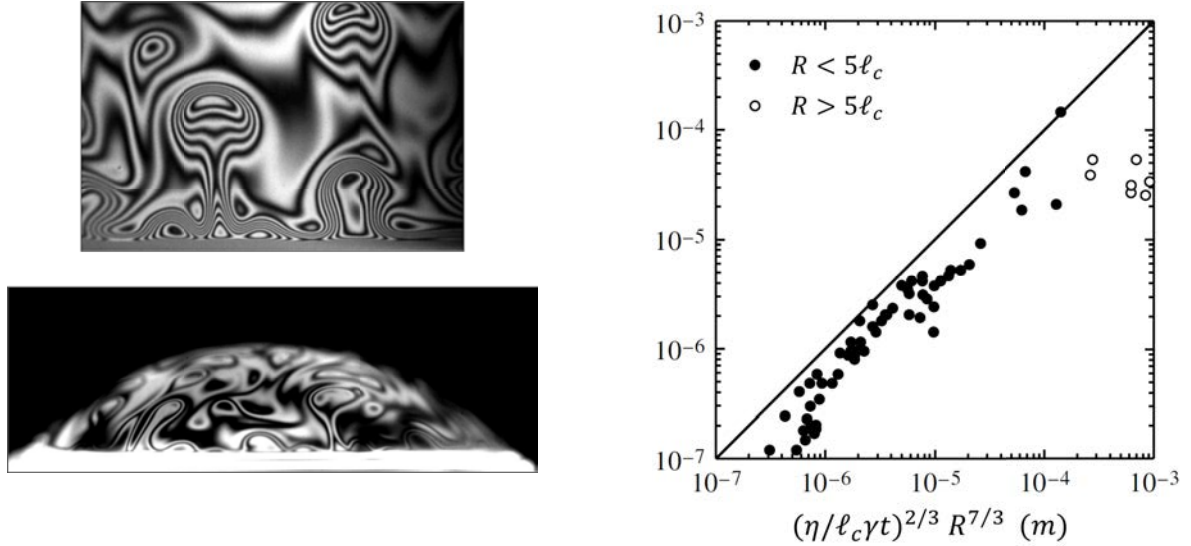
Pour tous les liquides testés, Kočárková *et al.* observent une décroissance exponentielle de l’épaisseur à l’apex de la bulle, qu’ils écrivent sous la forme

$$h(t) = h_0 \exp(-at/T), \quad (8.2)$$

où $T = \eta / \rho g D$ est, comme précédemment, le temps caractéristique de drainage obtenu en équilibrant les forces de gravité et visqueuse. Le taux d’amincissement a du film figurant dans l’équation (8.2) est extrait des courbes de drainage expérimentales et se trouve être une fonction décroissante du nombre de Bond, ce qui signifie que les petites bulles drainent plus rapidement que les grandes.

Kočárková *et al.* proposent une expression analytique approchée du taux d’amincissement a à l’apex en assimilant la bulle un film plan de surface S_{cap} égale à celle de la calotte sphérique. En écrivant que ce film draine sous l’effet de la poussée d’Archimède qui presse la bulle contre l’interface, ils obtiennent l’expression

$$a = \frac{2\pi}{9} \frac{(D/2)^2}{S_{\text{cap}}} = f(Bo), \quad (8.3)$$



(a) Bulle de rayon $R = 5$ mm (en bas) et film vertical (en haut) d'eau du robinet, éclairés en lumière monochromatique et présentant, au voisinage du ménisque, les « plumes » d'épaisseur plus mince typiques de la régénération marginale.

(b) Comparaisons des données expérimentales (symboles) à la prédiction de l'équation (8.5) (ligne en trait plein), modélisant le drainage par régénération marginale.

Figure 8.2 – Étude par Lhuissier & Villerraux du mécanisme de drainage par régénération marginale. Figures adaptées de la référence [57].

où le rapport $S_{\text{cap}}/(D/2)^2$ est une fonction décroissante du nombre de Bond Bo . En particulier, pour les grandes bulles – *i.e.* dans la limite $Bo \gg 1$ – le taux d'amincissement tend vers la valeur constante $a = (9 \times 2^{2/3})^{-1} \approx 0.1$.

Pour les petits nombres de Bond, l'expression (8.3) doit être modifiée pour tenir compte de la contribution de la succion capillaire au drainage, qui finit par devenir dominante. Il a été montré expérimentalement par Nguyen *et al.* [75] que la transition entre le régime de drainage capillaire, gouverné par le temps caractéristique $T = \eta R / \gamma$ et le régime de drainage gravitaire, dont l'échelle de temps typique est $T = \eta / \rho g R$, se produit précisément pour $Bo = 1$ (où Bo est défini par l'équation (8.1)).

Bulles contenant des tensioactifs

Lhuissier & Villerraux [57] ont étudié expérimentalement et en lois d'échelles le drainage, l'éclatement et la production d'aérosols de bulles d'eau du robinet, contenant donc des impuretés éventuellement tensioactives. Ils constatent que le drainage de ces bulles (dont le rayon R est varié entre 0.1 et 10 mm) est nettement plus rapide que ne le prévoit le modèle de drainage gravitaire supposant des interfaces liquide/air rigides. Dans cette limite, la variation temporelle de l'épaisseur est donnée par

$$\frac{h(\theta, t)}{h_0} = \frac{f(\theta)}{\sqrt{1 + t/3T}} \quad \text{avec} \quad T = \frac{\eta R}{\rho g h_0^2}, \quad (8.4)$$

où la fonction f de la coordonnée angulaire θ (comptée à partir du pôle de la bulle) reste d'ordre 1 dans l'intervalle $[0, \pi/2]$.

Lhuissier & Villerraux observent la présence de mouvements convectifs à la surface de la bulle, en particulier à son pied (voir figure 8.2a). Ces mouvements, nommés

régénération marginale par Mysels *et al.* [72], sont dûs à l'élévation de « plumes » d'épaisseur plus mince, résultant de la déstabilisation d'une zone de pincement générée à la jonction entre le ménisque et le film par la différence de pression entre ces deux régions. Lhuissier & Villerraux proposent alors d'attribuer l'amincissement du film à deux mécanismes couplés : (i) la succion capillaire du liquide à travers la zone de pincement au bas de la bulle et (ii) le remplacement de portions épaisses du film par les plumes minces qui montent. Dans ces conditions, ils montrent que l'épaisseur h , supposée homogène, décroît avec le temps selon la loi d'échelle

$$h(t) \sim \ell_c \left(\frac{\eta \ell_c}{\gamma t} \right)^{2/3} \left(\frac{R}{\ell_c} \right)^{7/3}, \quad (8.5)$$

en bon accord avec leurs données expérimentales (figure 8.2b) pour des bulles de rayon $R < 5\ell_c$. Modini *et al.* [67] ont également montré que la loi d'échelle (8.5) décrit bien le drainage de bulles d'« eau de mer modèle » – *i.e.* faites à partir d'une solution de chlorure de sodium à 35 g/L, à laquelle a été ajoutée une petite quantité (< 0.1 cmc) d'un tensioactif non-ionique, le Triton X-100 (cmc = 0.2 mmol/L).

8.1.2 Éclatement des bulles

Plusieurs études citées au paragraphe précédent décrivent également l'éclatement des bulles à la surface d'un bain liquide, en particulier dans le but de caractériser les aérosols produits [57, 67]. La question principale est alors celle de l'épaisseur du film au moment de sa rupture, qui est équivalente à celle du temps de vie de la bulle, pour peu que la loi de drainage soit connue.

Lhuissier & Villerraux [57] estiment que les bulles d'eau du robinet sont relativement homogènes, notamment en raison des mouvements de convection dus à la régénération marginale, si bien que leur épaisseur à la rupture peut être mesurée à l'aide de la vitesse d'ouverture du trou, en utilisant la relation de Taylor et Culick (2.42). Ils constatent alors que

- (i) le temps de vie des bulles est assez distribué, mais l'épaisseur moyenne au moment de la rupture dépend clairement du rayon R de la bulle et croît comme R^2 ;
- (ii) les épaisseurs mesurées à la rupture, comprises entre 50 nm et 30 μ m, ne peuvent être expliquées ni par un mécanisme de rupture thermiquement activé, ni par la turbulence produite dans le film par la régénération marginale ;
- (iii) le point d'initiation de la rupture est la plupart du temps situé au voisinage du pied de la bulle, préférentiellement au centre d'une plume de régénération marginale.

Ces observations conduisent les auteurs à suggérer que la régénération marginale puisse être le phénomène responsable de l'éclatement des bulles d'eau du robinet et montrent que cette hypothèse est cohérente avec l'augmentation de l'épaisseur de rupture comme R^2 . Modini *et al.* [67] retrouvent certains résultats de Lhuissier & Villerraux avec des bulles d'« eau de mer modèle », particulier la large distribution des temps de vie et la nucléation du point de rupture au niveau du pied de la bulle.

Par contraste avec leurs observations sur les bulles contenant des tensioactifs très dilués, les références [57] et [67] mentionnent toutes deux que la rupture des films savonneux concentrés se produit à l'apex. Cependant, Debrégeas *et al.* [30] ont également observé

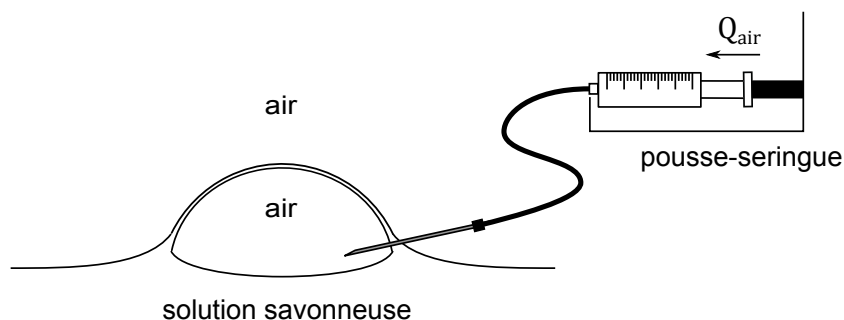


Figure 8.3 – Dispositif expérimental utilisé pour la génération des bulles. La bulle est créée par injection d’air dans la solution *via* une aiguille placée juste sous la surface du bain savonneux. Le débit Q_{air} et le volume total V d’air injecté sont contrôlés à l’aide d’un pousse-seringue.

que les bulles d’huile silicone – ne contenant pas de tensioactifs – rompent spontanément à l’apex. La question de savoir quels mécanismes sous-tendent ces deux types de comportement (rupture au pied ou rupture à l’apex) et comment ils sont reliés au drainage dans le film est donc toujours ouverte et constitue l’objet du présent chapitre.

8.2 Matériaux et méthodes expérimentales

8.2.1 Génération des bulles

Le tensioactif utilisé pour cette étude est le C_{14} TAB (tétradecyl trimethyl ammonium bromide), tensioactif cationique de la même famille que le C_{10} TAB rencontré précédemment dans ce manuscrit (voir paragraphe 3.2.2), acheté chez Sigma-Aldrich. Sa concentration micellaire critique est égale à 3.6 mmol/L et la tension de surface au-delà de cette concentration vaut 38.5 mN/m à 23 °C [8].

Des solutions de concentration c comprise entre 0.01 et 10 cmc sont préparées selon le protocole décrit dans le paragraphe 3.2.2, en prenant soin d’utiliser des récipients en plastique car le C_{14} TAB a tendance à s’adsorber aux parois de verre. Les solutions les plus diluées ($c = 0.01 - 1$ cmc) sont obtenues par dilutions successives d’une solution mère de concentration égale à 10 cmc. Toutes les solutions sont utilisées dans la semaine suivant leur préparation.

La solution d’intérêt est versée dans une boîte de pétri de diamètre environ 5 cm et de profondeur comprise entre 5 et 10 mm, de manière à ce que l’interface liquide/air soit bombée. Les boîtes de pétri sont rincées à l’éthanol puis à l’eau ultra-pure avant utilisation.

Comme représenté sur la figure 8.3, une bulle est générée en injectant de l’air juste sous la surface de la solution, par l’intermédiaire d’une aiguille à pointe biseautée (Terumo) de diamètre 1.2 mm. Le débit Q_{air} et le volume total V d’air injecté dans la bulle sont contrôlés à l’aide d’un pousse-seringue (KD Scientific). L’aiguille est soit laissée en place, soit délicatement retirée à l’issue de la génération. Une partie des expériences a été réalisée en produisant les bulles les unes après les autres dans une même boîte de pétri, tandis que pour les autres, la boîte de pétri, la solution qu’elle contient, ainsi que l’aiguille sont changées entre chaque bulle. Comme on le verra par la suite, les résultats obtenus dans ces différentes situations sont sensiblement les mêmes.

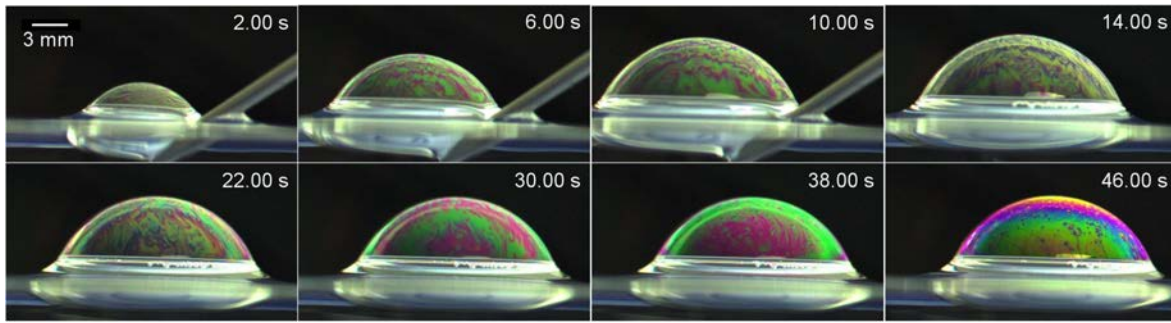


Figure 8.4 – Séquence d’images pendant la génération puis le drainage d’une bulle de $C_{14}TAB$ de concentration 10 cmc. Pour cette séquence, la bulle est gonflée à un débit $Q_{air} = 4$ mL/min et a un volume final $V = 0.8$ mL. L’aiguille est retirée une fois la génération de bulle terminée et la succession temporelle des couleurs montre l’amincissement progressif du film au cours du temps.

8.2.2 Observation des bulles et mesures d’épaisseur

Observation des bulles

Depuis leur génération jusqu’à leur éclatement, les bulles sont observées à l’aide d’une caméra couleur (U-Eye), ce qui permet d’une part de mesurer le temps de vie des bulles et d’autre part d’observer le mouvement des franges d’interférences colorées à sa surface. Une séquence d’images typique est présentée sur la figure 8.4 pour une bulle générée à partir d’une solution de $C_{14}TAB$ à 10 cmc. Pendant la création de la bulle, les franges colorées sont très agitées par la montée de grosses plumes de régénération marginale. Avec le temps, la taille des plumes diminue et les mouvements à la surface de la bulle se calment progressivement, permettant d’observer des franges régulières dont la couleur devient de plus en plus vive à mesure que le film s’amincit au cours du drainage.

L’éclatement des bulles est observé à l’aide d’une caméra rapide (Photron Fastcam SA3), à raison de 10 000 à 25 000 images par seconde. Les vidéos ainsi obtenues permettent de localiser le point d’initiation de la rupture et de mesurer la vitesse d’ouverture du trou, dont on peut déduire l’épaisseur du film *via* la relation de Taylor et Culick (2.42).

Mesure de l’épaisseur à l’apex

Afin d’obtenir des indications plus quantitatives sur le drainage de la bulle, l’épaisseur h du film à l’apex est mesurée en fonction du temps. Nous utilisons pour cela la technique de réflectométrie décrite au paragraphe 3.2.3 ; le dispositif expérimental correspondant est représenté sur la figure 8.5.

Les spectres d’intensité réfléchie ne peuvent être collectés par la fibre optique que si la portion de film sondée est bien orthogonale au faisceau lumineux. La position de la bulle par rapport au faisceau est donc un paramètre crucial qu’il est nécessaire de contrôler finement. Pour les mesures d’épaisseur, un tronçon de tube en plastique de diamètre semblable à celui des bulles est disposé dans la boîte de pétri de manière à ce que son bord supérieur affleure à l’interface liquide/air. La bulle est générée à l’intérieur de cet « enclos » et y est immobilisée, le ménisque étant accroché au bord du cylindre. La boîte de pétri est posée sur une platine de translation $x - y$ pour pouvoir effectuer

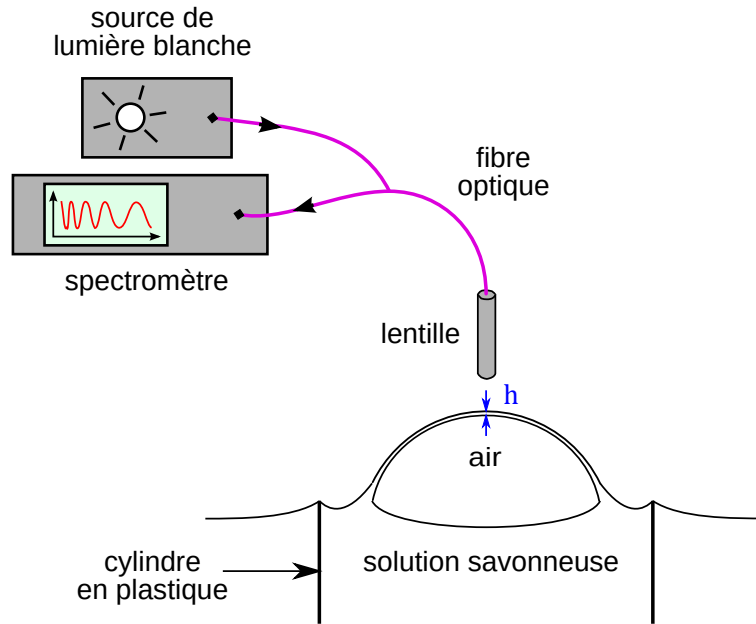


Figure 8.5 – Dispositif expérimental utilisé pour mesurer l'épaisseur des bulles à l'apex. La bulle est immobilisée grâce à un cylindre en plastique, ce qui permet la focalisation d'un faisceau de lumière blanche à son apex. L'analyse du spectre de lumière réfléchi donne accès à l'épaisseur locale h du film en fonction du temps.

des réglages fins de la position une fois la bulle générée.

Notons que, si elle n'affecte probablement pas le drainage à l'apex de la bulle, la présence du tronçon de tube nous a empêchés de réaliser des mesures d'épaisseur à des concentrations $c < 0.8$ cmc. À ces basses concentrations, les bulles sont en effet plus fragiles et éclatent dès qu'elles entrent en contact avec le bord du cylindre.

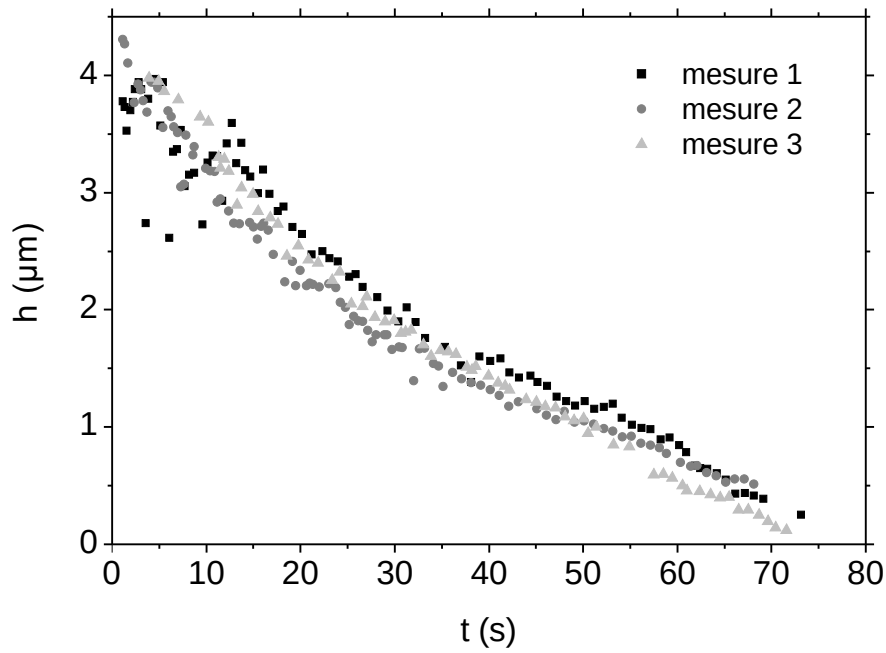
8.3 Drainage des bulles

Dans cette section, nous nous intéressons au drainage des bulles à leur apex. Comme au chapitre précédent, nous chercherons à extraire des informations sur l'écoulement dans le film à partir de la mesure de l'épaisseur en fonction du temps.

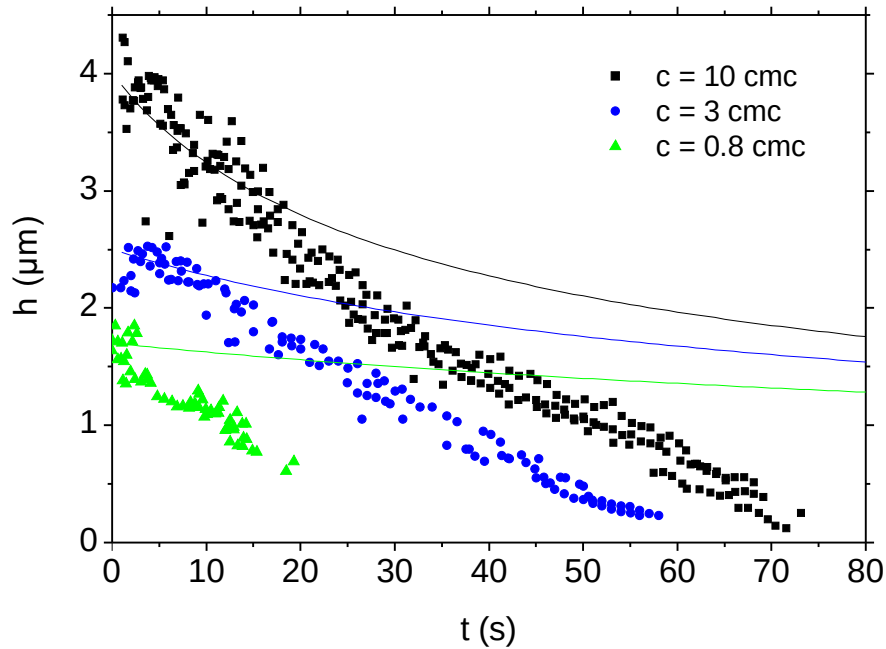
8.3.1 Résultats expérimentaux

L'épaisseur h à l'apex de bulles de volume $V = 1$ mL, générées à un débit $Q_{\text{air}} = 4$ mL/min, est mesurée en fonction du temps pour différentes concentrations en $C_{14}\text{TAB}$: $c = 0.8, 3$ et 10 cmc. La variation d'épaisseur durant la phase de gonflage de la bulle n'est pas accessible avec notre montage expérimental car le sommet de la bulle se déplace, tandis que le point de focalisation du faisceau de lumière blanche est fixe et réglé de manière à sonder l'apex de la bulle finale. Sur les courbes de drainage présentées dans la suite, l'instant initial $t = 0$ correspond donc à la fin de la génération de la bulle et au début de la phase de drainage libre, que nous mesurons. L'erreur sur l'instant initial est de l'ordre d'une seconde.

La figure 8.6a représente les courbes de drainage à l'apex pour trois bulles générées dans les mêmes conditions à partir d'une solution de $C_{14}\text{TAB}$ de concentration 10 cmc.



(a) Variation temporelle de l'épaisseur h à l'apex de trois bulles générées dans les mêmes conditions, montrant la reproductibilité de la courbe de drainage. La concentration de la solution de $C_{14}TAB$ est égale à 10 cmc.



(b) Les courbes de drainage à l'apex sont tracées ensemble pour trois concentrations en $C_{14}TAB$ (symboles). Pour chaque concentration, on a superposé les données correspondant à trois bulles distinctes et l'on représente également la prédiction du modèle de drainage avec interfaces rigides (lignes en trait plein), donné par l'équation (8.4).

Figure 8.6 – Variation temporelle de l'épaisseur h à l'apex de bulles de volume final $V = 1$ mL, initialement générées à un débit $Q_{\text{air}} = 4$ mL/min.

L'épaisseur initiale de la bulle à son sommet, ainsi que la dynamique de drainage qui suit, sont reproductibles. L'épaisseur, qui vaut initialement environ $4\text{ }\mu\text{m}$, diminue au cours du temps de manière non-linéaire. Notons que le drainage continue encore pendant quelques secondes après la dernière valeur d'épaisseur mesurée, puis la bulle éclate. Cette ultime partie de la courbe de drainage n'a pas pu être obtenue en raison du mauvais contraste des spectres dans cette gamme d'épaisseurs inférieures à quelques centaines de nanomètres.

Nous reproduisons l'expérience avec des solutions de C_{14}TAB de concentrations plus faibles ($c = 0.8$ et 3 cmc) et les courbes de drainage correspondantes sont présentées sur la figure 8.6b, où on a, pour chaque concentration, superposé les résultats de mesures sur trois bulles distinctes (symboles). On constate que l'épaisseur initiale à l'apex h_0 diminue clairement lorsque c décroît, passant de $h_0 \approx 4\text{ }\mu\text{m}$ pour $c = 10\text{ cmc}$ à $h_0 \approx 1.7\text{ }\mu\text{m}$ pour $c = 0.8\text{ cmc}$. La dynamique de drainage est discutée dans le paragraphe suivant.

8.3.2 Discussion

Afin de déterminer quel est le moteur principal du drainage, commençons par évaluer le nombre de Bond Bo , défini par l'équation (8.1). Pour des bulles de volume $V = 1\text{ mL}$, le diamètre vaut $D \approx 18\text{ mm}$. La tension de surface des solutions de C_{14}TAB à 3 et 10 cmc est égale à 38.5 mN/m , tandis que celle de la solution à 0.8 cmc vaut 41.8 mN/m [8]. Les nombres de Bond correspondants sont $\text{Bo} = 83$ pour $c = 3$ et 10 cmc , et $\text{Bo} = 76$ pour $c = 0.8\text{ cmc}$, tous deux très grands devant l'unité, si bien que la gravité est dominante.

Il semble naturel de comparer les données expérimentales de la figure 8.6b avec les prédictions du modèle de drainage gravitaire supposant des interfaces rigides (équation (8.4), lignes en trait plein). La diminution réelle de l'épaisseur à l'apex de la bulle est bien plus rapide que ne le prévoit le modèle rigide, ce qui nous amène à examiner les modèles de drainage avec contrainte nulle aux interfaces présentés au paragraphe 8.1.1. La représentation de la figure 8.8 montre que les données expérimentales sont en accord (sauf juste avant la rupture) avec la décroissance exponentielle de l'épaisseur prédite en l'absence de contrainte tangentielle aux interfaces (équation (8.2)). Néanmoins, le temps caractéristique associé $T = \eta/\rho g D$ prédit dans cette situation est de l'ordre de $10\text{ }\mu\text{s}$, si bien que le temps typique de drainage T/a (où a est le taux d'amincissement d'introduit par Kočárková *et al.* [51]) est de l'ordre de 0.1 ms dans la limite des grands nombres de Bond. Nos données indiquent que le drainage se déroule sur quelques dizaines de secondes, ce qui est clairement incompatible avec l'hypothèse d'une contrainte nulle aux interfaces.

Finalement, la comparaison entre nos données expérimentales et les modèles rapportés dans la littérature montre que la contrainte aux interfaces liquide/air de la bulle est sans doute intermédiaire entre une contrainte nulle et la contrainte associée au cas rigide. Nous proposons donc dans le paragraphe suivant un petit modèle de drainage avec interfaces partiellement rigides, que nous confrontons aux expériences.

8.3.3 Modèle de drainage avec interfaces partiellement rigides

Nous cherchons à décrire le drainage gravitaire d'une bulle hémisphérique de rayon R , représentée sur la figure 8.7. Comme pour le drainage des films plans (voir para-

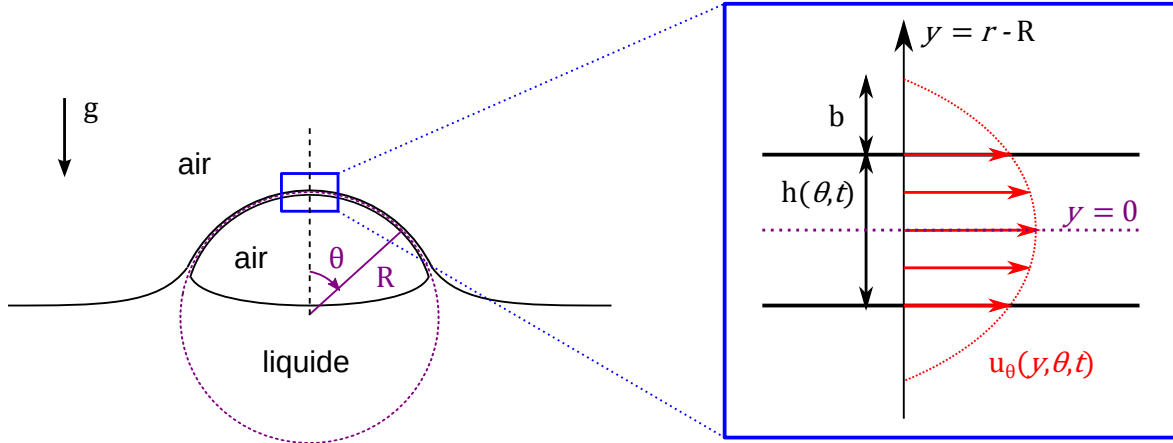


Figure 8.7 – Schéma de la bulle avec les coordonnées sphériques utilisées dans le modèle. L'agrandissement du film à droite introduit les notations relatives à l'écoulement dans le film. On définit en particulier la longueur d'extrapolation b , qui quantifie l'écart du profil de vitesse $u_\theta(y, \theta, t)$ dans le film à un écoulement de Poiseuille (*i.e.* un profil de vitesse parabolique s'annulant aux interfaces).

graphe 7.2.3, en particulier la figure 7.9), nous proposons de décrire l'écart entre le profil d'écoulement dans le film et le profil de Poiseuille, correspondant à des interfaces rigides, par une longueur d'extrapolation b .

Le rayon de la bulle $R \approx 9$ mm étant grand devant l'épaisseur typique du film, nous nous plaçons dans l'approximation de lubrification. L'équation de Stokes gouvernant le champ de vitesse $u_\theta(y, \theta, t)$ dans la direction localement tangente à la bulle s'écrit alors [9]

$$\eta \partial_{yy} u_\theta = -\rho g \sin \theta, \quad (8.6)$$

où la coordonnée $y = r - R$ est définie en translatant la coordonnée radiale r de manière à ce que le film corresponde à $y \in [-h/2, h/2]$ (voir figure 8.7). La condition de symétrie du film par rapport à y , $\partial_y u_\theta = 0$, et la définition de la longueur d'extrapolation $u_\theta(y = h/2 + b) = 0$ permettent d'intégrer l'équation (8.6) pour trouver le profil de vitesse

$$u_\theta = -\frac{\rho g}{2\eta} \sin \theta \left[y^2 - \left(\frac{h}{2} + b \right)^2 \right]. \quad (8.7)$$

La variation temporelle de l'épaisseur h du film s'obtient alors grâce à la conservation de la masse dans le film, qui s'écrit dans l'approximation de lubrification [91]

$$\partial_t h + \frac{1}{R \sin \theta} \partial_\theta (\sin \theta h \bar{u}_\theta) = 0, \quad (8.8)$$

où $\bar{u}_\theta$ est la vitesse moyenne à l'angle θ

$$\bar{u}_\theta(\theta, t) \equiv \frac{1}{h} \int_{-h/2}^{h/2} u_\theta(y, \theta, t) dy = -\frac{\rho g}{2\eta} \sin \theta \left[\frac{h^2}{12} - \left(\frac{h}{2} + b \right)^2 \right]. \quad (8.9)$$

En faisant l'hypothèse supplémentaire que la longueur d'extrapolation b est indépendante de la position angulaire θ , l'équation de conservation de la masse (8.8) prend finalement la forme

$$\partial_t h - \frac{\rho g}{2\eta R} \left\{ 2 \cos \theta \left[\frac{h^3}{12} - h \left(\frac{h}{2} + b \right)^2 \right] - \sin \theta \partial_\theta h \left(\frac{h^2}{2} + 2hb + b^2 \right) \right\} = 0. \quad (8.10)$$

concentration c	0.8 cmc	3 cmc	10 cmc
épaisseur initiale h_0 (nm)	1700	2877	4202
échelle de temps T (s)	22.9	34.1	37.0

Table 8.1 – Valeurs de l'épaisseur initiale h_0 et du temps caractéristique T obtenues en ajustant les données expérimentales de la figure 8.6b à l'aide de l'équation (8.12).

Des deux termes entre accolades, seul celui de gauche subsiste lorsque l'on se place à l'apex de la bulle, c'est-à-dire en $\theta = 0$. La dépendance spatiale disparaît alors de l'équation (8.10), qui se réduit à l'équation différentielle ordinaire

$$\partial_t h + \frac{\rho g}{\eta R} \left(\frac{h^3}{6} + bh^2 + b^2 h \right) = 0. \quad (8.11)$$

Plusieurs cas de figures se présentent alors. Pour $b \ll h/2$, on retrouve bien l'équation régissant le drainage avec des interfaces liquide/air rigides, dont la solution est donnée par l'équation (8.4), et l'écoulement dans le film suit un profil parabolique de Poiseuille. Pour $b \gg h/2$ au contraire, l'équation (8.11) devient linéaire et conduit à une décroissance exponentielle de l'épaisseur avec le temps

$$h(t) = h_0 \exp(-t/T) \quad \text{avec} \quad T \equiv \frac{\eta R}{\rho g b^2}. \quad (8.12)$$

L'écoulement dans le film est alors proche d'un écoulement « bouchon ». Enfin, lorsque $b \sim h/2$, il faut conserver tous les termes de l'équation (8.11), qui doit être intégrée numériquement.

8.3.4 Comparaison aux données expérimentales

Les données expérimentales de la figure 8.6b sont ajustées avec une fonction de la forme de l'équation (8.12), où l'épaisseur initiale h_0 et l'échelle de temps T sont des paramètres libres. Pour chaque concentration, la table 8.1 donne les valeurs de h_0 et T ajustées. Les données normalisées à l'aide de ces valeurs sont présentées sur la figure 8.8 (symboles), en compagnie de la prédiction de l'équation (8.12) (ligne rouge en trait plein). Le modèle de décroissance exponentielle de l'épaisseur décrit raisonnablement bien les données, sauf dans la dernière partie du drainage, où l'épaisseur se met à diminuer plus rapidement que ne le prévoit l'équation (8.12).

Pour chaque concentration, l'échelle de temps T (voir table 8.1) permet de déterminer la longueur d'extrapolation b *via* la relation

$$b = \sqrt{\frac{\eta R}{\rho g T}}, \quad (8.13)$$

où le rayon correspondant à des bulles de volume $V = 1$ mL vaut $R \approx 9$ mm. Le rapport $2b/h_0$ de la longueur d'extrapolation sur l'épaisseur initiale h_0 est tracé en fonction de la concentration en C₁₄TAB dans l'insert de la figure 8.8. On constate que, si l'hypothèse d'un écoulement « bouchon » dominant ($2b/h_0 \gg 1$) s'avère raisonnable pour $c = 0.8$ cmc, elle semble tout juste validée pour les solutions les plus concentrées,

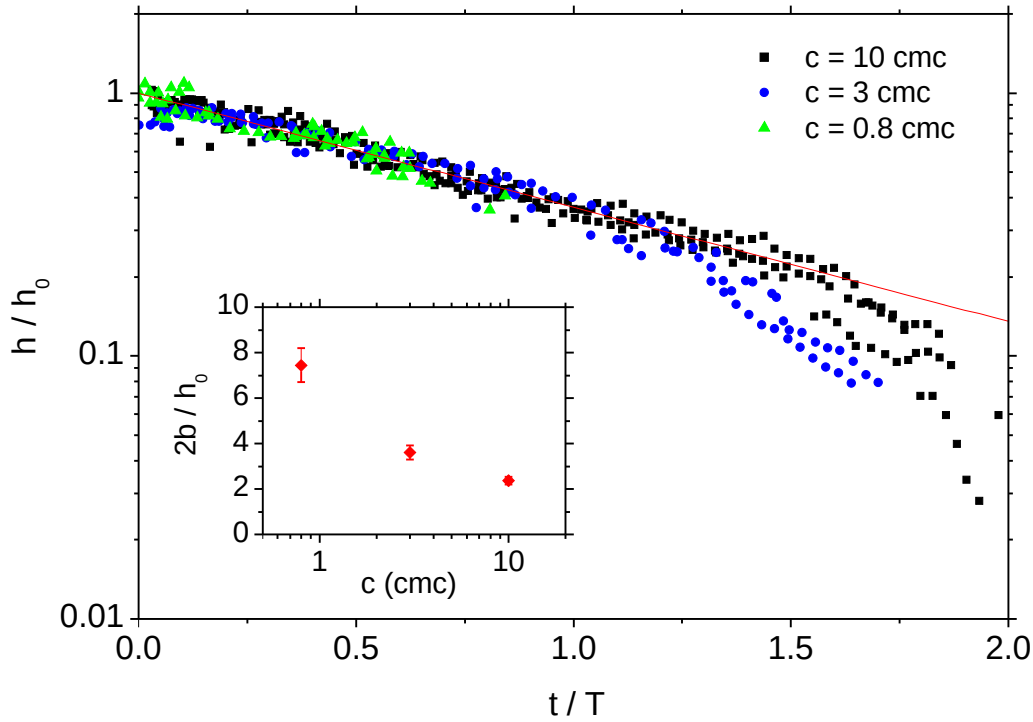


Figure 8.8 – La variation de l'épaisseur h , normalisée par l'épaisseur initiale h_0 , est représentée en fonction du temps, adimensionné par le temps caractéristique T , pour différentes concentrations en C_{14} TAB (symboles). Les valeurs de h_0 et T ont été ajustées pour chaque concentration à l'aide de l'équation (8.12) (ligne rouge en trait plein) et sont données dans la table 8.1. L'encart montre la valeur du paramètre $2b/h_0$ (où la longueur d'extrapolation b a été déduite de l'échelle de temps T) en fonction de la concentration c en C_{14} TAB.

où le rapport $2b/h_0$ est de l'ordre de 2 – 3. Notons que la valeur de la longueur d'extrapolation, de l'ordre de 5 – 6 μm , varie peu avec c : la variation de $2b/h_0$ avec la concentration vient essentiellement de la variation de l'épaisseur h_0 .

La diminution de $2b/h_0$ avec la concentration en C_{14} TAB correspond à une diminution de la contribution « bouchon » à l'écoulement, donc à une augmentation de la contrainte tangentielle aux interfaces. À la lumière des résultats obtenus pour le C_{10} TAB à très haute concentration (voir figures 3.9 et 7.11), on pourrait s'attendre à ce que la contrainte aux interfaces finisse par diminuer pour des concentrations de C_{14} TAB beaucoup plus grandes que $c = 10 \text{ cmc}$ ¹. Les échanges de tensioactifs entre la surface et le volume du film seraient alors suffisamment rapides pour annihiler les gradients de tensions de surface. On peut également envisager d'observer, à ces très grandes concentrations, la contribution de la viscosité de surface à la contrainte interfaciale.

Finalement, les courbes de drainage à l'apex des bulles de C_{14} TAB montrent que la contrainte tangentielle aux interfaces liquide/air est intermédiaire entre une contrainte nulle et la contrainte maximale correspondant à des interfaces rigides. La diminution du paramètre $2b/h_0$ avec la concentration indique une augmentation de la contrainte aux interfaces, associée à un ralentissement du drainage à grandes concentrations.

1. Rappelons que la concentration micellaire critique du C_{10} TAB est environ 20 fois plus grande que celle du C_{14} TAB.

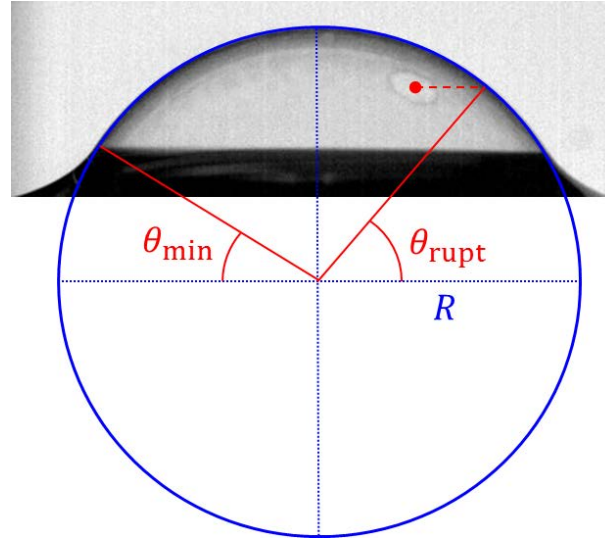


Figure 8.9 – Définition de l'angle θ_{rupt} , qui caractérise la position du point d'initiation de la rupture sur la bulle, et de l'angle θ_{min} , correspondant au sommet du ménisque.

8.4 Éclatement des bulles

Nous nous intéressons à présent à l'éclatement des bulles à la surface du bain savonneux, que nous observons à l'aide d'une caméra rapide. Les informations recueillies ainsi sont de deux types : nous mesurons d'une part la position à laquelle la rupture est initiée et d'autre part la vitesse d'ouverture du trou dans le film. En parallèle, le temps de vie de la bulle est déterminé à l'aide de l'observation à la caméra couleur. Dans toute cette section, nous étudions des bulles de volume fixé $V = 0.8 \text{ mL}$, ce qui correspond à un rayon $R \approx 8 \text{ mm}$. Sauf mention contraire, le débit de génération sera fixé à $Q_{\text{air}} = 4 \text{ mL/min}$. Les résultats expérimentaux sont présentés et décrits dans les paragraphes 8.4.1, 8.4.2 et 8.4.3, avant d'être discutés dans le paragraphe 8.4.4.

8.4.1 Position du point de rupture

Étant donnée la symétrie (hémi)sphérique de la bulle, nous caractérisons la position du point d'initiation de la rupture par sa latitude θ_{rupt} , représentée sur la figure 8.9. À l'aide du logiciel ImageJ, la bulle est ajustée par un cercle, ce qui permet de définir θ_{rupt} comme l'angle entre la projection du point de rupture sur le cercle et la direction horizontale. Dans ce système de coordonnées, nous introduisons également l'angle θ_{min} repérant la limite entre le ménisque et le film mince. En utilisant la symétrie de la bulle par rapport à l'axe vertical, l'intervalle de variation de l'angle de rupture θ_{rupt} se réduit à l'intervalle $[\theta_{\text{min}}, \pi/2]$.

Dans la suite, la position du point de rupture sera caractérisée par l'angle réduit

$$\Theta = \frac{\theta_{\text{rupt}} - \theta_{\text{min}}}{\pi/2 - \theta_{\text{min}}}, \quad (8.14)$$

qui varie entre 0, correspondant à une rupture à la lisière du ménisque, et 1, pour une rupture à l'apex de la bulle. Cette définition présente l'avantage d'être indépendante du rayon R de la bulle, car Θ est le quotient de la longueur d'arc $(\theta_{\text{rupt}} - \theta_{\text{min}})R$ à laquelle la rupture est initiée sur la longueur d'arc totale disponible $(\pi/2 - \theta_{\text{min}})R$.

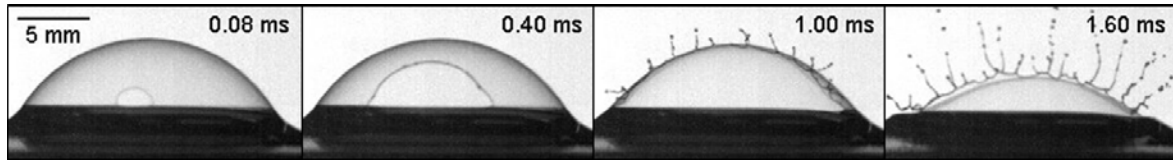
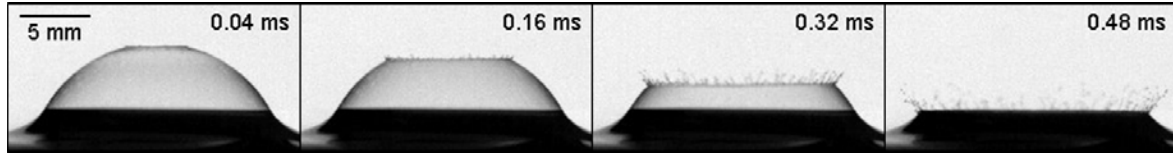
(a) $c = 0.1$ cmc : rupture à $\Theta = 0$ (b) $c = 10$ cmc : rupture à $\Theta = 1$

Figure 8.10 – Séquences d’images prises à la caméra rapide, à raison de 25 000 images par seconde, montrant l’éclatement de bulles pour une concentration en $C_{14}TAB$ de (a) $c = 0.1$ cmc et (b) $c = 10$ cmc. Dans les deux cas, l’origine des temps est prise à l’instant où l’apparition du trou est observée, et est donc définie à plus ou moins 0.04 ms.

Nous avons mesuré systématiquement l’angle de rupture Θ en fonction de la concentration en $C_{14}TAB$, comprise entre 0.01 et 10 cmc. Comme le montre la figure 8.10, toute la gamme des comportements, allant de $\Theta = 0$ (figure 8.10a) à $\Theta = 1$ (figure 8.10b), est observée expérimentalement. Différents types de conditions ont été testés : en laissant en place l’aiguille servant au gonflage de la bulle, en la retirant délicatement à l’issu de la génération ou encore en réalisant les expériences dans une boîte à gants. Pour ces dernières, le dispositif expérimental est placé dans une boîte, qui reste fermée pendant toute la durée de l’expérience. L’aiguille, la boîte de pétri, ainsi que la solution contenue dans celle-ci sont changées pour chaque nouvelle bulle.

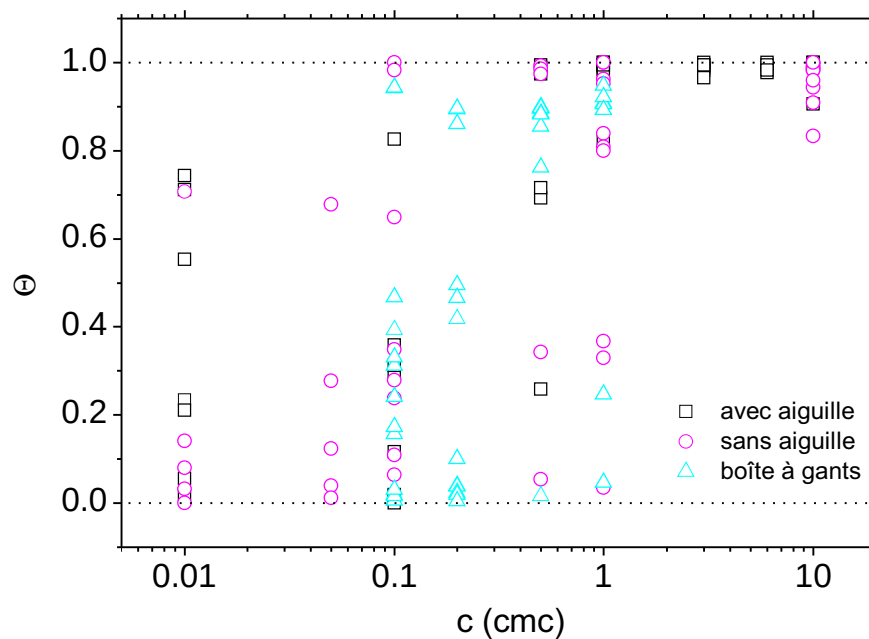
Les résultats obtenus dans ces différentes situations sont présentés sur la figure 8.11, où l’angle de rupture réduit Θ est tracé en fonction de la concentration en tensioactifs. Les données brutes montrées sur la figure 8.11a ont été moyennées pour obtenir la figure 8.11b, où les barres d’erreur matérialisent l’écart-type des mesures. Pour les concentrations supérieures à la cmc, la position du point de rupture s’avère plutôt reproductible et se situe à l’apex de la bulle ($\Theta = 1$, voir figure 8.10b). En revanche, en-dessous de la cmc, on observe que

- (i) la dispersion des données devient très importante : la position à laquelle la rupture s’initie n’est plus reproductible ;
- (ii) l’angle de rupture Θ diminue en moyenne lorsque la concentration décroît : à mesure que la concentration diminue, les événements de rupture proche du pied de la bulle $\Theta \approx 0$ sont de plus en plus nombreux.

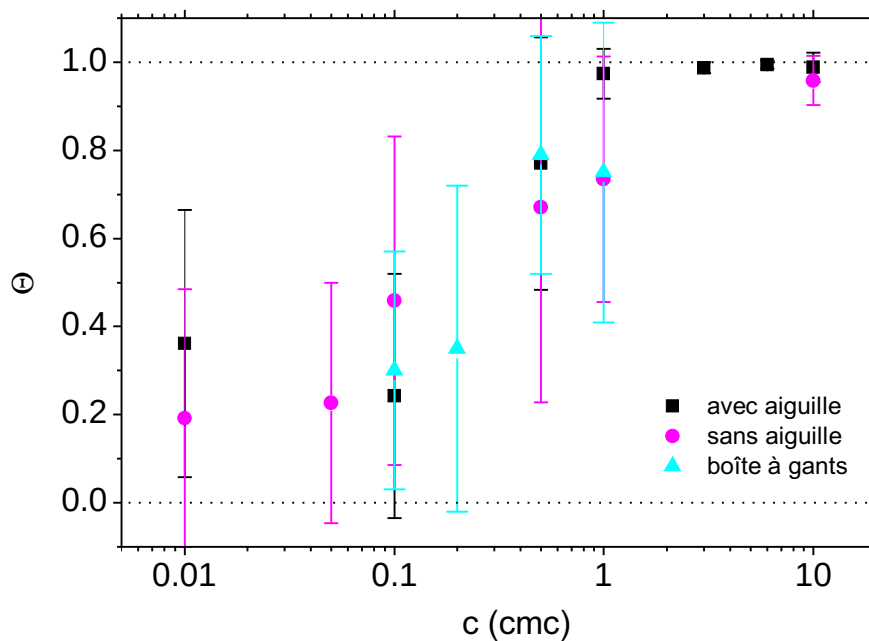
Notons enfin qu’aucune différence significative n’est observée entre les données obtenues dans les différentes conditions expérimentales mentionnées plus haut (avec aiguille, sans aiguille ou dans une boîte à gants).

8.4.2 Temps de vie des bulles

Le temps de vie τ des bulles est mesuré à l’aide de l’enregistrement de la caméra couleur qui filme la bulle durant toute la durée de l’expérience. Il est défini comme

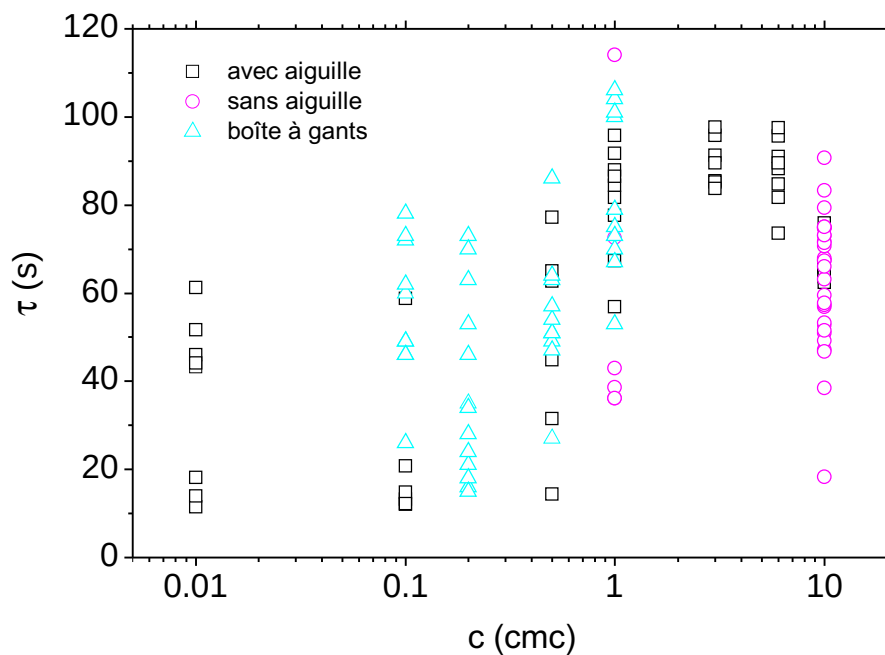


(a) Données expérimentales brutes.

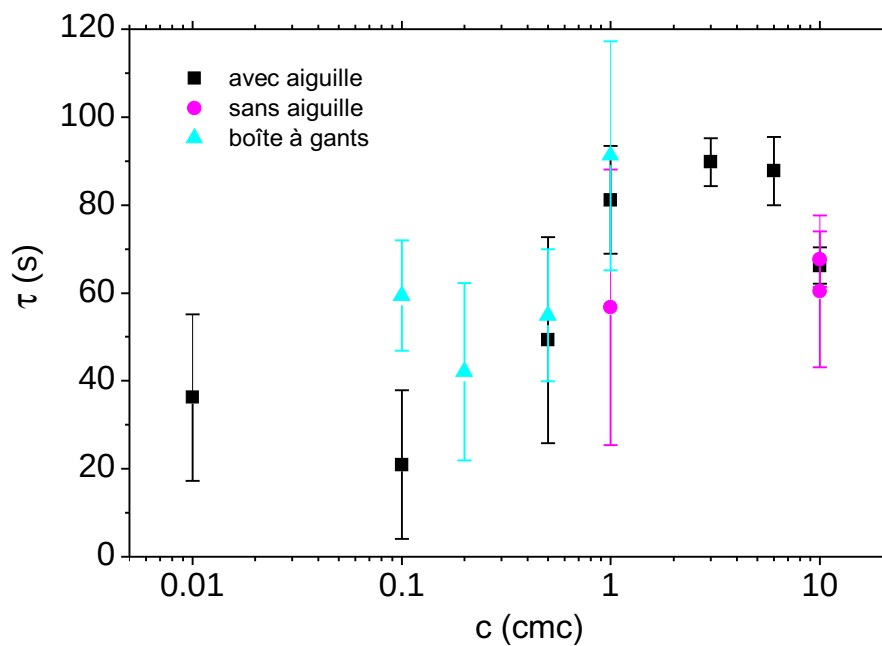


(b) Moyennes et écarts-types.

Figure 8.11 – L'angle de rupture réduit Θ , défini par l'équation (8.14), est tracé en fonction de la concentration c en $C_{14}TAB$ sous la forme (a) de données brutes, où chaque point correspond à une bulle et (b) de données moyennées, où chaque point et sa barre d'erreur représentent respectivement la moyenne et l'écart-type des données. Les différents symboles représentent différentes conditions expérimentales.



(a) Données expérimentales brutes.



(b) Moyennes et écarts-types.

Figure 8.12 – Le temps de vie τ , compté à partir du début de la génération de la bulle, est tracé en fonction de la concentration c en $C_{14}TAB$ sous la forme (a) de données brutes, où chaque point correspond à une bulle et (b) de données moyennées, où chaque point et sa barre d'erreur représentent respectivement la moyenne et l'écart-type des données. Les différents symboles représentent différentes conditions expérimentales.

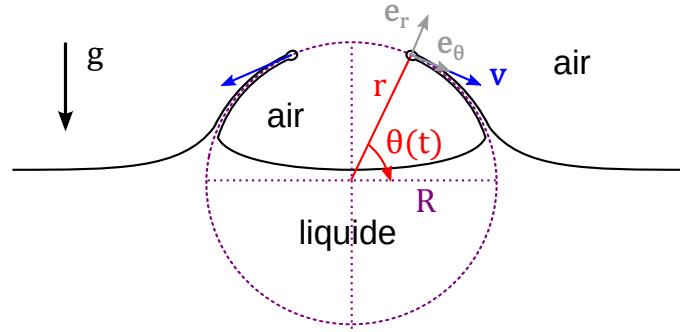


Figure 8.13 – Pour une rupture de la bulle initiée à l’apex, la position du bourrelet de liquide qui se rétracte est repérée au cours du temps par les coordonnées (r, θ) . Le rayon r est supposé rester constant et égal à R durant l’ouverture du trou, qui se fait donc à une vitesse $\mathbf{v} = R\dot{\theta} \mathbf{e}_\theta \equiv v \mathbf{e}_\theta$.

l’intervalle de temps écoulé entre le début de la génération de la bulle et son éclatement. Nous ne prenons en compte que les bulles qui éclatent après la fin de leur génération, si bien que le temps de vie minimal pour des bulles de volume $V = 0.8$ mL soufflées à un débit $Q_{\text{air}} = 4$ mL/min est de 12 s.

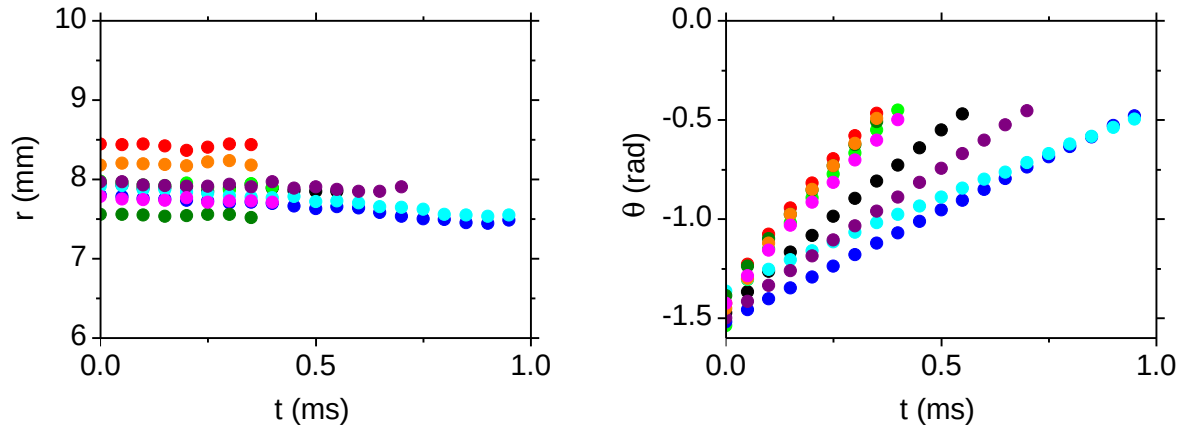
Le temps de vie τ est représenté en fonction de la concentration en $C_{14}\text{TAB}$ sur la figure 8.12. Les données brutes montrées sur la figure 8.12a ont été moyennées pour obtenir la figure 8.12b, où les barres d’erreur matérialisent l’écart-type des mesures. On constate que la dispersion des points expérimentaux est assez importante quelle que soit la concentration, en accord avec les observations de Lhuissier & Villermaux [57] et de Modini *et al.* [67]. Le temps de vie moyen des bulles semble augmenter avec la concentration en tensioactifs jusqu’à la cmc, avant de se stabiliser autour de 80 s pour $c > \text{cmc}$. La plus grande longévité des bulles concentrées est cohérente avec l’augmentation de la contrainte tangentielle avec c , ce qui ralentit le drainage (voir paragraphe 8.3.4).

Notons que le point à $c = 10$ cmc est un peu en dessous des autres, mais il n’est pas évident de déterminer s’il s’agit là d’un biais dû au fait que nous disposons de plus de points de mesure à 10 cmc ou bien si le temps de vie décroît réellement à partir de $c = 10$ cmc. Comme pour la position de rupture, aucune influence des différentes conditions expérimentales testées n’est visible.

8.4.3 Vitesse d’ouverture du trou

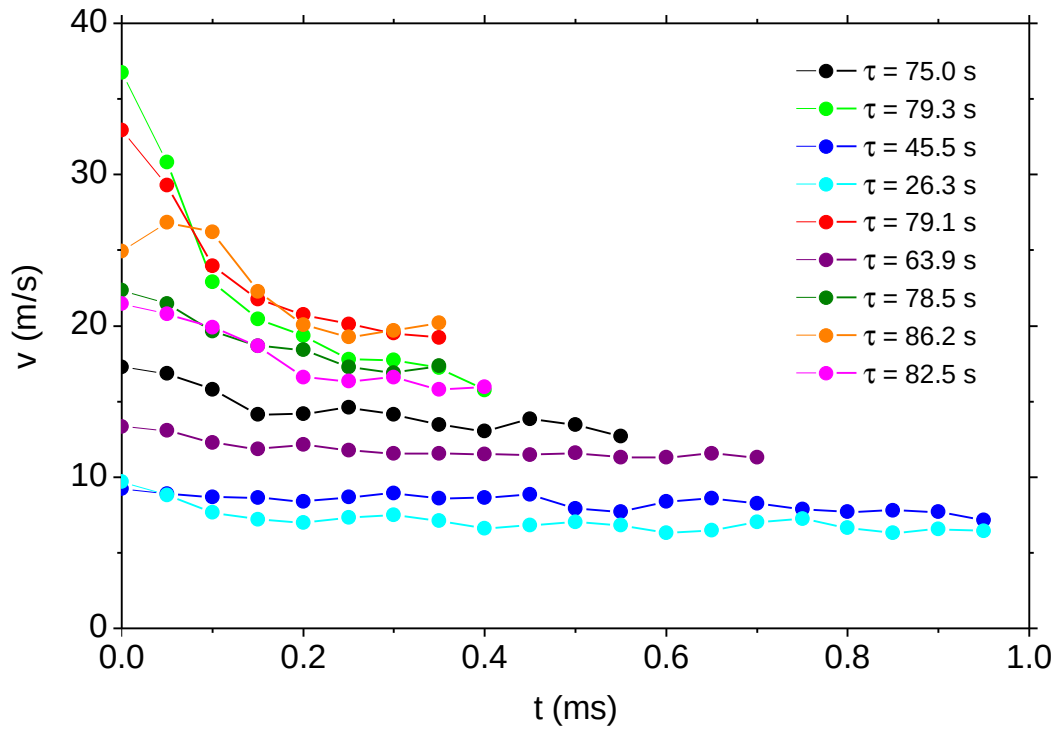
Nous terminons cette étude de la rupture des bulles à la surface d’un bain savonneux par quelques observations concernant la dynamique d’ouverture du trou. Nous enregistrons à la caméra rapide l’éclatement de neuf bulles de volume $V = 0.8$ mL, générées à partir d’une solution de $C_{14}\text{TAB}$ à $c = 10$ cmc à un débit $Q_{\text{air}} = 40$ mL/min. Pour chacune de ces bulles, le point d’initiation de la rupture se trouve à l’apex, si bien que la vue de profil de la caméra rapide (voir figure 8.10b) permet de mesurer la position du bord du trou à chaque instant au cours de son ouverture. Les temps de vie mesurés pour ces neuf bulles varient entre 26.3 et 86.2 s et sont donnés dans la légende de la figure 8.14.

Les coordonnées cylindriques (r, θ) du bord du trou, définies sur la figure 8.13, sont tracées en fonction du temps, respectivement sur les figures 8.14a et 8.14b. Ainsi que le montrait déjà qualitativement la séquence d’images de la figure 8.10b, la forme de la



(a) Coordonnée radiale r du bord du trou au cours du temps durant l'éclatement de la bulle.

(b) Coordonnée azimutale θ du bord du trou au cours du temps durant l'éclatement de la bulle.



(c) Vitesse azimutale d'ouverture du trou $v = r\dot{\theta}$ au cours du temps durant l'éclatement de la bulle.

Figure 8.14 – Pour neuf bulles générées dans les mêmes conditions ($V = 0.8$ mL et $Q_{\text{air}} = 40$ mL/min) à partir d'une solution de C_{14}TAB de concentration $c = 10$ cmc, nous mesurons les coordonnées (a) radiale r et (b) azimutale θ au cours du temps durant l'éclatement de la bulle, puis en déduisons la vitesse azimutale d'ouverture du trou $v = r\dot{\theta}$. Chaque bulle correspond à une couleur différente et est caractérisée par son temps de vie τ , donné dans la légende.

bulle change peu durant l'ouverture du trou et la coordonnée radiale r reste pratiquement constante, égale au rayon R de la bulle. Notons que, bien que les différentes bulles (symboles colorés) aient été produites dans les mêmes conditions, leur rayon présente une petite dispersion autour de la valeur $R = 8$ mm. L'angle θ diminue (en valeur absolue) de manière quasiment linéaire au cours du temps, mais la pente $\dot{\theta}$ correspondante dépend de la bulle observée.

La vitesse azimutale d'ouverture du trou $v = r\dot{\theta}$ est représentée sur la figure 8.14c en fonction du temps. Après une phase d'accélération initiale, la vitesse v tend vers une valeur constante, notée v_∞ , qui dépend de la bulle considérée. On remarque une corrélation entre le temps de vie τ et la vitesse d'ouverture du trou : plus la bulle vit longtemps, plus la vitesse v_∞ est grande. Ceci peut se comprendre qualitativement en faisant appel à la loi de Taylor et Culick (équation (2.42)), qui relie la vitesse d'ouverture du trou $v \propto h^{-1/2}$ à l'épaisseur h du film, supposée homogène. Plus une bulle vit longtemps, plus elle a le temps de drainer et plus son épaisseur moyenne est faible au moment de la rupture, d'où une plus grande vitesse d'ouverture. La décélération remarquée au début de la rupture peut venir du fait que l'épaisseur de la bulle n'est en réalité pas homogène : le film est plus mince à l'apex de la bulle que dans sa partie basse.

D'un point de vue plus quantitatif, la vitesse d'ouverture v_∞ peut être utilisée comme une mesure de l'épaisseur moyenne de la bulle, à l'instant de sa rupture. Le modèle de Taylor et Culick étant écrit pour un film plat, nous l'adaptions dans la suite à notre film de géométrie sphérique. Nous considérons une bulle d'épaisseur homogène h et de rayon R , au sommet de laquelle s'ouvre un trou. Comme dans l'approche originale [102, 27], nous partons du principe que l'ouverture du trou est gouvernée par l'équilibre entre la tension de surface et l'inertie du bourrelet de liquide qui s'accumule progressivement au bord du trou. Conformément aux observations de la figure 8.14a, la coordonnée radiale r du bord est supposée constante et égale à R .

Dans les notations de la figure 8.13, l'équation du mouvement du centre de masse du bourrelet liquide s'écrit en projection sur $\mathbf{e}_\theta$

$$m(\theta)R\ddot{\theta} + \frac{dm}{d\theta}R\dot{\theta}^2 = 4\pi\gamma R \cos \theta, \quad (8.15)$$

où la masse accumulée dans le bourrelet vaut $m(\theta) = 2\pi R^2 \rho h (1 + \sin \theta)$ pour $\theta \in [-\pi/2, 0]$. L'équation (8.15) admet une solution à vitesse azimutale constante

$$R\dot{\theta} = \sqrt{\frac{2\gamma}{\rho h}}, \quad (8.16)$$

analogue à celle de Taylor et Culick (équation (2.42)). Notons que le régime transitoire gouverné par l'équation (8.15) contribue sans doute à la variation de v observée au début des courbes de la figure 8.14c, avant que la vitesse limite ne soit atteinte.

L'épaisseur h du film peut donc être déduite de la vitesse v_∞ de rétraction du bourrelet liquide en régime permanent par la relation

$$h = \frac{2\gamma}{\rho v_\infty^2}. \quad (8.17)$$

En pratique, la vitesse limite v_∞ est déterminée pour chaque bulle en faisant la moyenne des vitesses mesurées pour $t > 0.2$ ms (voir figure 8.14c). La figure 8.15 présente les

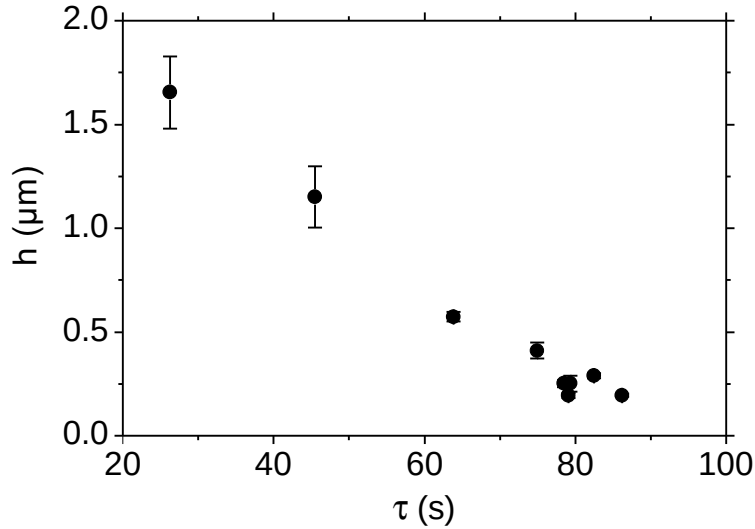


Figure 8.15 – L'épaisseur moyenne h de la bulle au moment de la rupture, déduite de la vitesse d'ouverture du trou v_∞ via l'équation (8.17), est représentée en fonction du temps de vie τ .

épaisseurs h ainsi déterminées en fonction du temps de vie τ de la bulle. Comme la durée de la rupture, de l'ordre de la milliseconde, est très petite devant de temps typique du drainage, de l'ordre de la seconde, l'éclatement d'une bulle fournit une mesure instantanée de l'épaisseur, moyennée sur la partie basse de la bulle. Notons que les épaisseurs mesurées, allant de quelques centaines de nanomètres à plus d'un micron, ne correspondent pas à l'épaisseur du film à l'apex, qui est sans doute beaucoup plus petite au moment de la rupture. L'ouverture du trou dans le film ultra-mince localisé à l'apex est alors trop rapide pour être résolue par notre caméra rapide.

Conformément à l'intuition, l'épaisseur moyenne du film au moment de la rupture est d'autant plus petite que la bulle a vécu longtemps. Si l'on suppose que toutes les bulles drainent de la même manière, la figure 8.15 constitue ainsi une « courbe de drainage moyenne ».

8.4.4 Discussion

Les résultats expérimentaux du paragraphe 8.4.1 ont permis de mettre en évidence des comportements différents selon la concentration c en $C_{14}\text{TAB}$, à savoir

- pour $c > \text{cmc}$, le point d'initiation de la rupture est reproductible et se trouve à l'apex de la bulle ;
- pour $c < \text{cmc}$, le point d'initiation de la rupture présente une large dispersion, quelles que soient les précautions prises pour réaliser les expériences, mais est en moyenne d'autant plus proche du pied de la bulle que la concentration est faible.

Les résultats aux concentrations $c > \text{cmc}$ sont en accord avec l'intuition, qui veut que le film rompe là où il est le plus mince, c'est-à-dire *a priori* au sommet de la bulle puisque le liquide draine par gravité vers le pied de la bulle. De manière intéressante, une observation similaire a été rapportée par Debrégeas *et al.* [30] pour des bulles d'huile silicone très visqueuses.

En diminuant la concentration en tensioactifs, on observe une transition vers un autre type de comportement, où la position du point de rupture se rapproche en moyenne du pied de la bulle. Ces résultats se rapprochent de ceux de Lhuissier & Villermaux

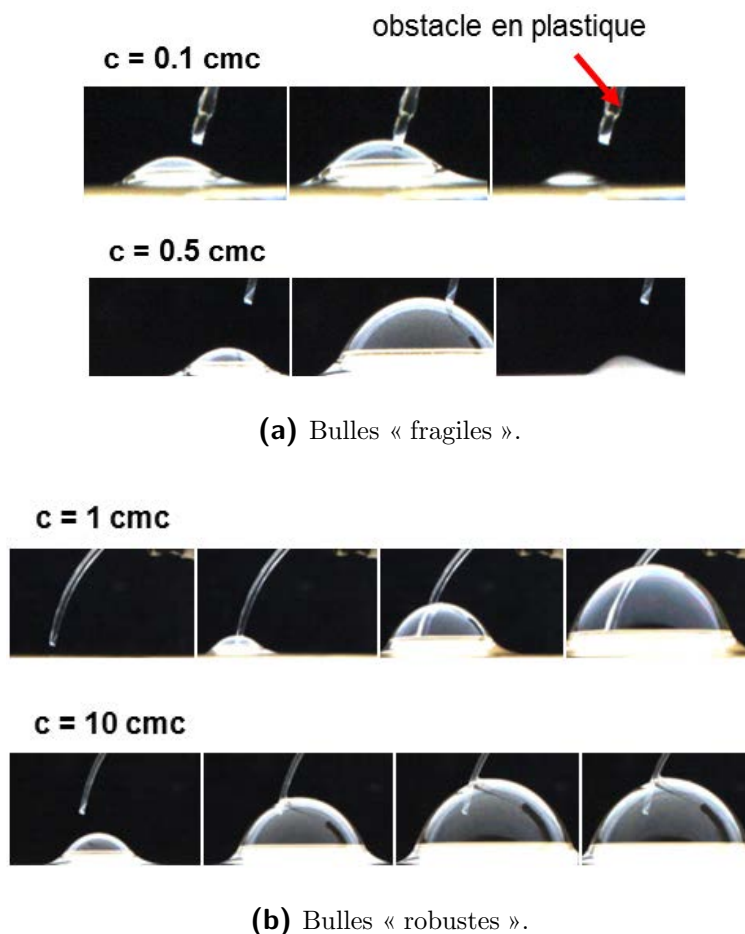


Figure 8.16 – Test de la sensibilité des bulles à une perturbation, qui prend ici la forme d'un petit obstacle en plastique placé à proximité des bulles en cours de génération. Selon la concentration c en $C_{14}TAB$, les bulles (a) éclatent au contact de l'obstacle ou (b) le traversent sans encombre.

[57] pour les bulles d'eau du robinet et de Modini et al. [67] pour des bulles d'eau salée contenant de faibles quantités (< 0.1 cmc) de tensioactifs.

Il semble donc y avoir une discontinuité de comportement entre les bulles de « vrai » liquide pur (de l'huile silicone par exemple) et les bulles contenant des traces de tensioactifs, même infimes (comme l'eau du robinet), alors même que l'écoulement dans le film est similaire dans les deux cas. En effet, l'analyse des courbes de drainage de la figure 8.8 montre que le cisaillement aux interfaces diminue lorsque la concentration en tensioactifs décroît, donc que le profil d'écoulement dans le film se rapproche de plus en plus du profil d'écoulement « bouchon » attendu dans la limite d'une contrainte nulle aux interfaces.

La décroissance du temps de vie observée à basses concentrations est cohérente avec la diminution de la contrainte interfaciale, qui permet un écoulement plus rapide dans le film. Ceci fait écho au mécanisme de rupture proposé au paragraphe 7.3.3 pour les films verticaux en génération continue, où la longueur maximale des films était proportionnelle au gradient de tension de surface.

Lhuissier & Villiermaux [57] ont attribué la rupture des bulles d'eau du robinet à un mécanisme lié à la régénération marginale, qui produit des zones d'épaisseur plus minces au voisinage du pied de la bulle. Cependant, nous avons observé la présence de plumes ca-

ractéristiques de la régénération marginale pour *toutes* les concentrations en $C_{14}TAB$, y compris à haute concentration (voir la séquence de la figure 8.4, correspondant à $c = 10$ cmc). Ceci suggère que les deux facteurs de rupture – drainage gravitaire et régénération marginale – sont tous deux présents, quelle que soit la concentration, mais que le premier prévaut à hautes concentrations, tandis que le second pilote l'éclatement à basses concentrations. La dispersion des données à concentration $c < \text{cmc}$ peut alors s'expliquer par la coexistence entre ces deux mécanismes, en particulier entre 0.1 et 1 cmc.

La fragilité des bulles est un autre facteur contribuant à la dispersion des données aux faibles concentrations. Nous avons déjà remarqué plus haut que les bulles peu concentrées ($c < 0.8$ cmc) éclataient au contact du cylindre en plastique (voir figure 8.3), ce qui n'était pas le cas des bulles concentrées ($c > 0.8$ cmc). Pour tester de manière plus systématique la sensibilité des bulles à une perturbation extérieure, nous avons placé un petit obstacle en plastique – préalablement trempé dans la solution – à proximité de la bulle en cours de gonflage.

La figure 8.16 présente des séquences d'images de cette expérience pour différentes concentrations en $C_{14}TAB$. On constate que les bulles faiblement concentrées ($c = 0.1$ et 0.5 cmc, figure 8.16a) éclatent dès qu'elles entrent en contact avec l'obstacle, tandis que les bulles concentrées ($c = 1$ et 10 cmc, figure 8.16b) le traversent sans difficulté. Pour $c < \text{cmc}$, les bulles sont donc « fragiles », au sens où elles sont plus sensibles aux perturbations extérieures que leurs homologues concentrées. Elles sont donc susceptibles de rompre de manière intempestive à la faveur d'une poussière ou d'une vibration mécanique, ce qui contribue sans doute à la dispersion des données aux basses concentrations. On peut avancer l'hypothèse que la fragilité des bulles peu concentrées ainsi que la prévalence du mécanisme de rupture par régénération marginale à ces concentrations soient liées à une faible valeur de l'élasticité de Gibbs-Marangoni.

8.4.5 Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons étudiés certains aspects du drainage et de l'éclatement de bulles hémisphériques flottant à la surface d'un bain savonneux. Nous avons montré que la diminution de l'épaisseur de la bulle à son apex ne peut être rationalisée ni par un modèle de drainage avec interfaces rigides, ni en faisant l'hypothèse d'une contrainte nulle aux interfaces. Un modèle simple supposant des interfaces partiellement rigides, où l'écart à la limite rigide est quantifié par la longueur d'extrapolation b , permet d'ajuster les données expérimentales. Il en ressort que l'écoulement dans la bulle comporte une composante « bouchon » d'autant plus importante que la concentration en $C_{14}TAB$ est faible.

L'observation de l'éclatement des bulles à la caméra rapide révèle que la rupture des bulles concentrées ($c > \text{cmc}$) est initialisée à l'apex, tandis que la position du point de rupture devient beaucoup plus dispersée pour les faibles concentrations ($c < \text{cmc}$) et se rapproche en moyenne du pied de la bulle. Debrégeas *et al.* [30] ayant observé que les bulles d'huile silicone (soit en l'absence totale de tensioactifs) rompent à leur sommet, il ne semble pas exister de corrélation simple entre la condition aux limites aux interfaces liquide/air – donc le profil d'écoulement – et la position du point de nucléation de la rupture sur la bulle. En nous appuyant sur les idées de Lhuissier & Villermaux, nous proposons que le drainage gravitaire du film et la régénération marginale soient tous deux impliqués dans l'éclatement des bulles, le premier prévalant

à hautes concentrations et conduisant à une rupture à l'apex, le second étant à l'origine de la nucléation d'un trou au pied.

Questions ouvertes et perspectives

Les travaux présentés dans ce chapitre ouvrent plusieurs perspectives. Le drainage des bulles faiblement concentrées ($c < 0.8$ cmc) n'a pas pu être exploré par mesure directe à l'apex en raison de leur fragilité. Une alternative possible consisterait à utiliser la vitesse d'ouverture du trou pour mesurer l'épaisseur moyenne de la bulle à la rupture, non plus en laissant la bulle rompre spontanément (comme au paragraphe 8.4.3) mais en la perçant à l'apex à des instants définis, de manière à reconstruire point par point la courbe de drainage. Ceci permettrait de s'affranchir du fait que la rupture ne se produit plus au sommet de la bulle à basses concentrations, ce qui rendrait difficile la mesure de la vitesse d'ouverture en raison des effets de perspective.

Dans toute cette étude, nous avons travaillé à volume de bulle et débit de génération fixé. Le rayon R de la bulle est, à travers le nombre de Bond Bo , un paramètre central des modèles présentés dans la section 8.1. Il pourrait être instructif d'examiner son influence sur les résultats présentés dans ce chapitre, en particulier la position du point de rupture. On peut également se demander, par analogie avec la génération des films plans à vitesse donnée, si l'épaisseur initiale de la bulle dépend du débit de génération, ce qui pourrait affecter son temps de vie.

Enfin, une dernière piste envisageable serait l'utilisation de tensioactifs de solubilité différente du $C_{14}TAB$, par exemple les autres membres de la famille des TAB, comme le $C_{10}TAB$ et le $C_{12}TAB$, qui sont plus solubles ou, à l'inverse, un tensioactif insoluble comme l'hexadécanol. Ceci permettrait d'obtenir des comportements interfaciaux potentiellement différents et d'éprouver la robustesse de la transition entre le mécanisme de rupture par régénération marginale, au pied de la bulle, et l'éclatement à l'apex, piloté par le drainage.

Conclusion générale

Au cours du travail de thèse présenté dans ce manuscrit, nous avons mis en œuvre une approche combinant expériences et modélisation pour étudier comment les propriétés macroscopiques d'un film de savon – son épaisseur et son temps de vie principalement – sont affectées par la physico-chimie des tensioactifs qui le stabilisent. Après une introduction générale aux interfaces liquide/air peuplées de tensioactifs et à leur rôle dans l'hydrodynamique des films liquides minces, nous avons organisé nos contributions en deux parties.

Dans la première partie, consacrée à la génération de films savonneux libres ou supportés, nous avons commencé par introduire le montage expérimental utilisé, ainsi que la technique de mesure de l'épaisseur. L'étude du profil d'épaisseur des films nous a permis de déterminer où et quand mesurer l'épaisseur pour que la comparaison avec un modèle de génération stationnaire ait du sens. Nous avons également présenté les données obtenues par J. Delacotte et L. Saulnier pour l'épaisseur en fonction de la vitesse de génération de films stabilisés par le tensioactif non-ionique $C_{12}E_6$.

En construisant deux modèles jumeaux pour la génération stationnaire de films libres ou supportés en présence de tensioactifs insolubles, nous avons montré que l'épaisseur des films est régie par un « paramètre de rigidité » qui dépend à la fois de la dynamique de l'expérience et de l'élasticité de Gibbs-Marangoni des tensioactifs. Ce modèle a pu être utilisé pour rendre compte quantitativement des déviations au comportement rigide observées à hautes vitesses de génération pour les films de $C_{12}E_6$. Le modèle insoluble décrit bien les données en raison du long temps d'adsorption de ce tensioactif par rapport au temps caractéristique de dilatation de l'interface. Les valeurs d'élasticité de Gibbs-Marangoni ajustées à l'aide du modèle se sont révélées en très bon accord avec des mesures indépendantes réalisées en cuve de Langmuir.

Nous avons enfin présenté un montage expérimental original permettant la génération et la mesure d'épaisseur de films libres stabilisés par des tensioactifs réellement insolubles. Les résultats préliminaires obtenus avec le phospholipide DPPC ont montré l'altération de la monocouche de tensioactifs par la génération successive de films. Nous avons également mis en évidence la sensibilité de l'épaisseur des films formés vis-à-vis de la pression de surface de la monocouche, qui doit être régulée à mieux que ± 1 mN/m au cours de la génération.

Dans la seconde partie de nos travaux, nous nous sommes intéressés aux aspects non stationnaires des films libres en génération continue, en étudiant d'une part la diminution de l'épaisseur des films dans le temps – *i.e.* leur drainage – et d'autre part leur durée de vie – ou, de manière équivalente, leur longueur au moment de la rupture. Nous avons commencé par le cas simplifié des liquides purs en écrivant un modèle non stationnaire décrivant le tirage de films d'huile silicone à partir d'un ménisque statique. Le modèle, intégrant la contribution déstabilisante des interactions de van der Waals,

a permis d'obtenir l'épaisseur critique et la longueur des films au moment de leur rupture en fonction de plusieurs paramètres, dont la vitesse de génération. Ces prédictions se sont révélées en accord quantitatif avec les mesures expérimentales de la longueur maximale de films d'huiles silicones visqueuses.

Nous sommes dans un deuxième temps revenus aux films libres savonneux en génération continue, dont nous avons montré que le drainage en un point se déroule en deux étapes. Dans une première phase, que nous avons appelée quasi-stationnaire, l'épaisseur diminue doucement avec le temps de manière approximativement linéaire, ce qui nous a permis de définir la vitesse de drainage quasi-stationnaire. Nous avons montré que cette vitesse dépend peu de la position dans le film, mais augmente fortement avec la vitesse de génération. La deuxième phase de drainage, que nous avons qualifiée de non stationnaire, se manifeste sous la forme d'une décroissance en loi de puissance de l'épaisseur. Les exposants de drainage obtenus, ainsi que l'examen de la vitesse d'avancée des franges d'épaisseur indiquent que l'écoulement correspondant contient une contribution extensionnelle importante. Nous avons enfin généralisé le modèle non stationnaire développé pour les liquides purs au cas des films stabilisés par des tensioactifs insolubles, et avons validé notre approche en retrouvant les résultats du modèle stationnaire étudié précédemment.

Nous avons terminé ce manuscrit par une étude du drainage et de l'éclatement de bulles flottant à la surface d'un bain savonneux. L'analyse des courbes de drainage à l'apex de bulles stabilisées par le tensioactif cationique $C_{14}TAB$ a montré que la contrainte aux interfaces liquide/air, intermédiaire entre la limite rigide et une contrainte nulle, augmente avec la concentration en tensioactifs. L'observation de l'éclatement des bulles à la caméra rapide a permis de mettre en lumière une transition de comportement entre les bulles concentrées ($c > cmc$), pour lesquelles la nucléation de la rupture se produit systématiquement à l'apex, et les bulles peu concentrées ($c < cmc$), pour lesquelles la position du point de rupture est plus aléatoire, mais se rapproche en moyenne du pied de la bulle. Nous avons proposé d'interpréter ce changement de comportement par le passage d'une rupture essentiellement contrôlée par le drainage à grandes concentrations à une rupture contrôlée par la régénération marginale pour les bulles diluées.

Les films libres savonneux sur lesquels nous avons travaillé au cours de cette thèse peuvent être vus comme les briques élémentaires d'une mousse liquide en cours de génération. L'étude que nous avons réalisée ouvre donc la perspective d'une meilleure compréhension de la coalescence dans les mousses liquides, phénomène encore mal compris mais essentiel dans la déstabilisation des architectures savonneuses complexes.

Ce travail de thèse a été effectué dans le cadre de l'ANR F2F, visant à utiliser une meilleure compréhension de la rupture de films savonneux individuels pour aller vers un contrôle de la porosité des mousses solidifiées. Les mousses liquides sont en effet souvent utilisées comme précurseurs pour la fabrication de matériaux solides poreux, matériaux omniprésents dont les applications vont de l'isolation des chocs à la culture de tissus biologiques. La connectivité des cellules de la mousse solide finale – c'est-à-dire leur degré d'ouverture – dépend essentiellement de la subsistance ou non des films minces séparant les bulles au cours du processus de solidification. Une prédiction du temps de vie moyen des films dans la mousse liquide permettrait alors, par comparaison avec le temps nécessaire à la solidification, de prédire la connectivité des cellules dans le matériau final. Si les films éclatent avant d'être solidifiés, les cellules de la mousse solide communiquent entre elles et le matériau est poreux, tandis que si la plupart des films subsistent, les cellules sont en majorité fermées et la porosité du matériau est

limitée. La suite du chemin jusqu'au contrôle de la porosité dans les mousses solidifiées rejoint les travaux de Wiebke Drenckhan et Thibaut Gaillard, avec qui nous interagissons d'ores et déjà sur le sujet de films libres de polymères pouvant être solidifiés.

L'étude des bulles flottant à la surface d'un bain savonneux ouvre des perspectives d'applications assez différentes. Nous avons vu que l'éclatement des bulles à la surface de l'océan participe à la production d'aérosols dans l'atmosphère, et a donc un impact sur le climat. À une échelle plus proche de nous, les petites bulles que l'on voit éclater par centaines à la surface des boissons gazeuses dispersent dans l'air des micro-gouttelettes de liquide, qui jouent un rôle important dans la perception gustative de la boisson. La distribution de taille des gouttelettes ainsi formées dépend essentiellement de l'épaisseur du film au moment de la rupture, en lien étroit avec son temps de vie lorsque celui-ci est contrôlé par le drainage. Ainsi, une exploration plus approfondie de l'éclatement de ces bulles va prochainement faire l'objet d'une collaboration avec un industriel.

Finalement, que ce soit pour la porosité des mousses solides ou le goût des boissons gazeuses, la question de la « recette des bulles qui durent très longtemps » a bien sa place dans notre quotidien. Initialement requête de parents en manque de liquide à bulles, elle a tout autant prouvé sa richesse en problèmes scientifiques fondamentaux. Finalement, si les bulles sont éphémères, leurs mystères semblent, eux, durables.

Annexe A

Films libres stationnaires en présence de diffusion de surface

Dans cette annexe, nous explicitons le système d'équations régissant, dans l'approximation de lubrification, la génération d'un film libre stationnaire stabilisé par des tensioactifs insolubles, en présence de diffusion de surface. Ce système est obtenu à partir des équations de Stokes (4.16), de l'équilibre des contraintes normales (4.17) et tangentielles (4.18), de l'équation de conservation de la masse (4.20) et enfin de l'équation de transport des tensioactifs à l'interface (4.32). Dans la suite, les notations sont identiques à celles de la section 4.2 et nous nous plaçons dans l'approximation de faible élasticité de surface $Ma \ll 1$.

Le système d'équations adimensionnées régissant les variations de l'épaisseur h , de la vitesse de surface u_s et de la concentration de surface Γ s'écrit alors

$$h''' = 3 \frac{(1 - u_s h)}{\gamma h^3}, \quad (\text{A.1a})$$

$$\frac{\Gamma'}{\Gamma} = \frac{3}{\Lambda} \frac{(1 - u_s h)}{h^2}, \quad (\text{A.1b})$$

$$\frac{1}{Pe} \Gamma'' = \Gamma' u_s + \Gamma u_s', \quad (\text{A.1c})$$

où l'on a utilisé la loi d'échelle $\varepsilon = h_0/\ell = Ca^{1/3}$. Dans le système (A.1) apparaissent le nombre de Marangoni $Ma = E_{\text{insol}}/\gamma_0$, le paramètre de rigidité $\Lambda = Ma/Ca^{2/3}$ (où $Ca = \eta U/\gamma_0$) et le nombre de Péclet $Pe \equiv U\ell/D_s$. L'équation (A.1a) est inchangée par rapport au cas sans diffusion de surface. En revanche, la variation de concentration de surface Γ'/Γ dans l'équation (A.1b) ne peut plus être simplement remplacée par $-u_s'/u_s$ à cause du terme supplémentaire en Γ'' dans l'équation de transport des tensioactifs (A.1c).

Pour la résolution de ce système d'équations dans AUTO-07P, nous avons besoin de reformuler le système (A.1) de manière à exprimer u_s' en fonction de dérivées d'ordre 1 (au maximum) des variables. En dérivant l'équation (A.1b) par rapport à la coordonnée sans dimension x , nous pouvons exprimer la dérivée seconde Γ'' comme

$$\Gamma'' = \frac{3Pe}{h^2} \frac{\Gamma' h + h' \Gamma (u_s h - 2)}{3 + \Lambda h Pe}. \quad (\text{A.2})$$

L'équation (A.1c) permet alors d'obtenir l'expression suivante pour u'_s

$$u'_s = \frac{1}{\Gamma} \left[\frac{3}{h^2} \frac{\Gamma'h + h'\Gamma(u_sh - 2)}{3 + \Lambda h \text{Pe}} - \Gamma'u_s \right]. \quad (\text{A.3})$$

La résolution dans AUTO-07P du système composé des équations (A.1a), (A.2) et (A.3), assorti des conditions aux limites (4.29) et $\Gamma'(0) = 0$, permet d'obtenir les courbes de la figure 4.9.

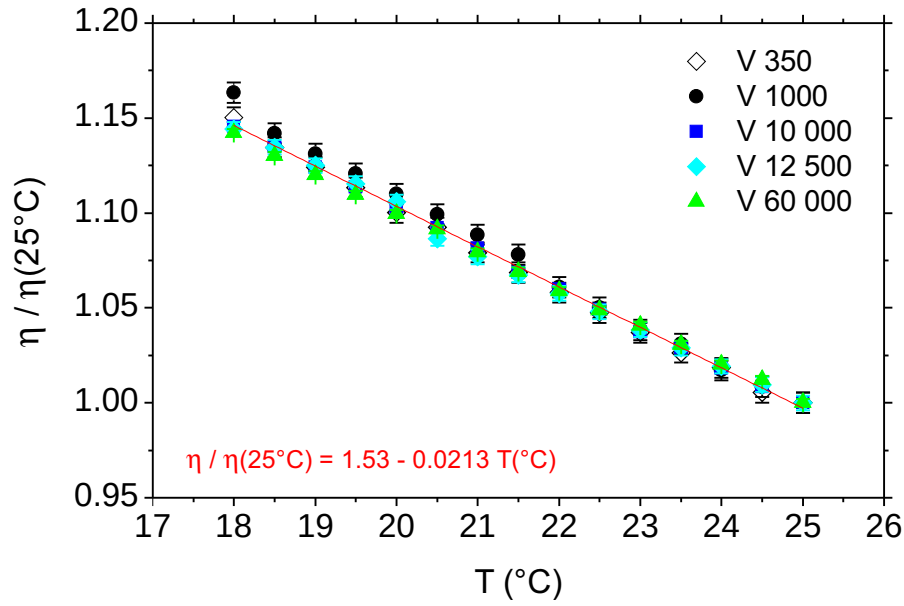
Annexe B

Viscosité et tension de surface des huiles silicones

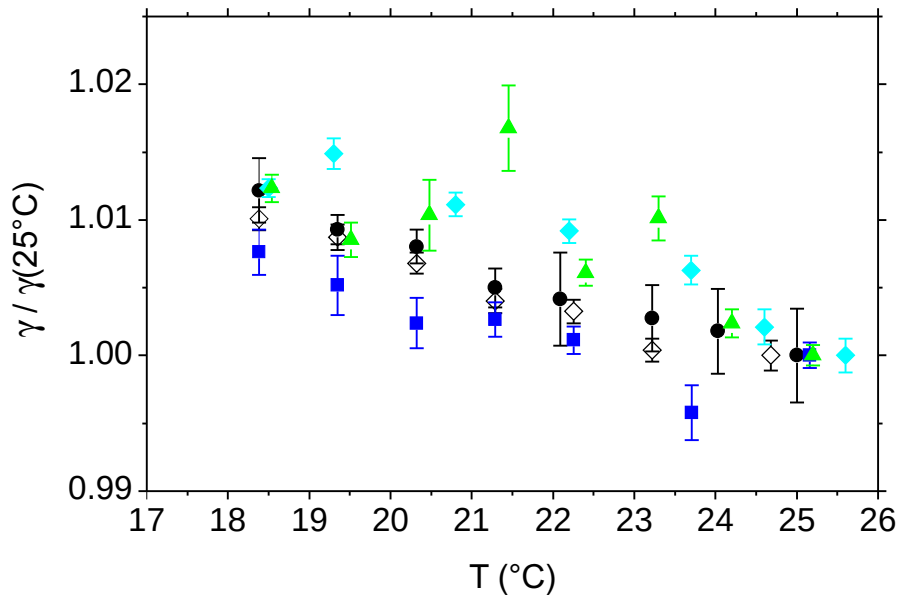
Les données présentées dans la section 6.4 ont été obtenues à la température ambiante, dont la valeur a varié entre 18 et 25 °C durant la période où les expériences ont été effectuées. Afin de s'affranchir des erreurs liées à cette variabilité, nous avons réalisé des mesures systématiques de la viscosité dynamique et de la tension de surface en fonction de la température pour les huiles utilisées dans les expériences. Précisons que, pour les huiles ayant subi une ou plusieurs fractionnements (V350 et V1000), ce sont bien la viscosité et la tension de surface des huiles *fractionnées* qui sont mesurées, car ces propriétés ont pu être légèrement modifiées par le processus de fractionnement.

Les viscosités ont été mesurées à l'aide d'un rhéomètre (Physica MCR 300) en géométrie cône-plan. Un temps d'attente d'une dizaine de minutes a été respectée à chaque changement de température, de manière à laisser au système le temps de se thermaliser. Les résultats sont présentés sur la figure B.1a, où la viscosité a été normalisée par sa valeur à 25 °C (symboles). On constate que, pour toutes les huiles testées, la viscosité décroît linéairement avec la température dans la gamme 18 – 25 °C, avec une pente de l'ordre de 2 % par degré °C donnée par l'ajustement de l'ensemble des données (ligne rouge). Les variations de température peuvent ainsi mener à des erreurs de l'ordre de 10 % sur la viscosité, donc sur le nombre capillaire.

Les tensions de surface ont été mesurées à l'aide de la technique de la bulle montante (Tracker, TECLIS). Notons que la rétroaction sur le volume de la bulle a dû être supprimée pour les huiles les plus visqueuses (V10000 et au-delà) car elle menait à des oscillations de la tension de surface. Les résultats sont présentés sur la figure B.1b, où la tension de surface a été normalisée par sa valeur à 25 °C. Les données pour les huiles les plus visqueuses (V10000 et au-delà) sont un peu dispersées en raison de la difficultés à obtenir une bulle de forme lapacienne. Pour toutes les huiles testées, la tension de surface décroît avec la température, avec une variation de l'ordre de 1 % dans la gamme 18 – 25 °C. L'erreur sur le nombre capillaire liée à la valeur de la tension de surface est ainsi dix fois plus faible que celle liée à la viscosité.



(a) Variation de la viscosité dynamique η avec la température T .



(b) Variation de la tension de surface γ avec la température T .

Figure B.1 – Pour les différentes huiles silicones utilisées dans la section 6.4, nous mesurons (a) la viscosité dynamique η et (b) la tension de surface γ en fonction de la température dans l'intervalle $18 - 25^\circ\text{C}$. La viscosité et la tension de surface sont normalisées par leurs valeurs respectives $\eta(25^\circ\text{C})$ et $\gamma(25^\circ\text{C})$ à $T = 25^\circ\text{C}$. La ligne rouge en trait plein représente un ajustement linéaire de l'ensemble des données de viscosité en fonction de la température.

Liste des publications

Articles publiés

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont pour l'instant fait l'objet de deux publications. La première concerne les résultats sur la génération stationnaire de films libres et supportés en présence d'élasticité de surface, exposés au chapitre 4. Dans la seconde, nous avons contribué à l'interprétation des données, notamment par la loi d'échelle présentée au chapitre 7 (paragraphe 7.3.3), reliant la longueur maximale d'un film au gradient de tension de surface.

Chapitre 4 « Surfactant-induced rigidity of interfaces : a unified approach to free and dip-coated films »
L. Champougny, B. Scheid, F. Restagno, J. Vermant and E. Rio,
Soft Matter, **11**, 2758 - 2770 (2015)

Chapitre 7 « A study of generation and rupture of soap films »
L. Saulnier, L. Champougny, G. Bastien, F. Restagno, D. Langevin and E. Rio,
Soft Matter, **10**, 2899 - 2906 (2014)

Articles en préparation

Deux articles sont actuellement en préparation. Le premier expose les travaux du chapitre 6 sur la rupture des films de liquide pur. Le second concerne l'étude du chapitre 8 sur le drainage et l'éclatement de bulles à la surface d'un bain savonneux.

Chapitre 6 « The break-up of free films pulled out of a pure liquid bath »
L. Champougny, E. Rio, F. Restagno and B. Scheid.

Chapitre 8 « Life and death of not so “bare” bubbles »
L. Champougny, M. Roché, W. Drenckhan and E. Rio

Bibliographie

- [1] N. Adami and H. Caps. Surface tension profiles in vertical soap films. *Physical Review E*, 91 :013007, 2015.
- [2] E. A. Adelizzi and S. M. Troian. Interfacial slip in entrained soap films containing associating hydrosoluble polymer. *Langmuir*, 20(18) :7482–7492, 2004.
- [3] A. Aradian, E. Raphaël, and P.-G. de Gennes. “marginal pinching” in soap films. *Europhysics Letters*, 55(6) :834–840, 2001.
- [4] A. D. Bangham. Membrane models with phospholipids. *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, 18 :29–95, 1968.
- [5] M. Bechert, D.W. Schubert, and B. Scheid. On the stabilizing effect of the aspect ratio in Newtonian film casting, 2015. Submitted to Physics of Fluids.
- [6] R. L. Bendure. Dynamic surface tension determination with the maximum bubble pressure method. *Journal of Colloid and Interface Science*, 35(2) :238–248, 1971.
- [7] S. Berg, E. A. Adelizzi, and S. M. Troian. Experimental study of entrainment and drainage flows in microscale soap films. *Langmuir*, 21(9) :3867–3876, 2005.
- [8] V. Bergeron. Disjoining pressures and film stability of alkyltrimethylammonium bromide foam films. *Langmuir*, 13(13) :3474–3482, 1997.
- [9] M. S. Bhamla, C. E. Giacomini, C. Balemans, and G. G. Fuller. Influence of interfacial rheology on drainage from curved surfaces. *Soft Matter*, 10(36) :6917–6925, 2014.
- [10] B. Bhushan and B. K. Gupta. *Handbook of tribology : materials, coatings, and surface treatments*. McGraw-Hill, New York, NY (United States), 1991.
- [11] J. Boussinesq. Sur l’existence d’une viscosité superficielle, dans la mince couche de transition séparant un liquide d’un autre fluide contigu. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l’Académie des Sciences*, 156 :985–989, 1913.
- [12] R. J. Braun, S. A. Snow, and S. Naire. Models for gravitationally-driven free-film drainage. *Journal of Engineering Mathematics*, 43(2-4) :281–314, 2002.
- [13] F. P. Bretherton. The motion of long bubbles in tubes. *Journal of Fluid Mechanics*, 10(2) :166–188, 1961.
- [14] C. J. W. Breward and P. D. Howell. The drainage of a foam lamella. *Journal of Fluid Mechanics*, 458 :379–406, 2002.
- [15] R. Bruinsma, J.-M. Di Meglio, D. Quéré, and S. Cohen-Addad. Formation of soap films from polymer solutions. *Langmuir*, 8(12) :3161–3167, 1992.
- [16] H.-J. Butt, K. Graf, and M. Kappl. *Physics and Chemistry of Interfaces*. Wiley-VCH, 2003.

- [17] B. Cabane and S. Hénon. *Liquides. Solutions, dispersions, émulsions, gels*. Belin, 2007.
- [18] I. Cantat, S. Cohen-Addad, F. Elias, F. Graner, R. Höhler, O. Pitois, F. Rouyer, and A. Saint-Jalmes. *Les mousses : structure et dynamique*. Belin, 2010.
- [19] I. Cantat and B. Dollet. Liquid films with high surface modulus moving in tubes : dynamic wetting film and jumpy motion. *Soft Matter*, 8(30) :7790–7796, 2012.
- [20] L. Champougny, B. Scheid, F. Restagno, J. Vermant, and E. Rio. Surfactant-induced rigidity of interfaces : a unified approach to free and dip-coated films. *Soft Matter*, 11(14) :2758–2770, 2015.
- [21] C.-H. Chang and E. I. Franses. Adsorption dynamics of surfactants at the air/water interface : a critical review of mathematical models, data, and mechanisms. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 100 :1–45, 1995.
- [22] L.-J. Chen, S.-Y. Lin, C.-C. Huang, and E.-M. Chen. Temperature dependence of critical micelle concentration of polyoxyethylenated non-ionic surfactants. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 135(1) :175–181, 1998.
- [23] J. Chomaz. The dynamics of a viscous soap film with soluble surfactant. *Journal of Fluid Mechanics*, 442 :387–409, 2001.
- [24] C. Cohen. *Mécanismes moléculaires de la friction aux interfaces polymères souples*. PhD thesis, Université Paris Sud, 2011.
- [25] S. Cohen-Addad and J.-M. di Meglio. Stabilization of aqueous foam by hydro-soluble polymers. 2. Role of polymer/surfactant interactions. *Langmuir*, 10(3) :773–778, 1994.
- [26] J. E. Coons, P. J. Halley, S. A. McGlashan, and T. Tran-Cong. A review of drainage and spontaneous rupture in free standing thin films with tangentially immobile interfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 105(1) :3–62, 2003.
- [27] F. E. C. Culick. Comments on a ruptured soap film. *Journal of Applied Physics*, 31(6) :1128–1129, 1960.
- [28] P.-G. de Gennes. “Young” soap films. *Langmuir*, 17(8) :2416–2419, 2001.
- [29] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Belin, 2002.
- [30] G. Debrégeas, P.-G. de Gennes, and F. Brochard-Wyart. The life and death of “bare” viscous bubbles. *Science*, 279(5357) :1704–1707, 1998.
- [31] G. Debrégeas, P. Martin, and F. Brochard-Wyart. Viscous bursting of suspended films. *Physical Review Letters*, 75(21) :3886, 1995.
- [32] J. Delacotte. *Rôle des interfaces et du confinement dans les films liquides minces*. PhD thesis, Université Paris Sud, 2009.
- [33] J. Delacotte, L. Montel, F. Restagno, B. Scheid, B. Dollet, H. A. Stone, D. Langevin, and E. Rio. Plate coating : Influence of concentrated surfactants on the film thickness. *Langmuir*, 28(8) :3821–3830, 2012.
- [34] B. Derjaguin. On the thickness of the liquid film adhering to the walls of a vessel after emptying. *Acta Physicochim. USSR.*, 20 :349, 1943.

- [35] E. J. Doedel, R. C. Paffenroth, A. R. Champneys, T. F. Fairgrieve, Y. A. Kuznetsov, B. E. Oldeman, B. Sandstede, and X. J. Wang. Auto-07p : Continuation and bifurcation software for ordinary differential equations, 2007. Available for download from <http://indy.cs.concordia.ca/auto>.
- [36] C. J. Drummond and D. Y. C. Chan. van der Waals interaction, surface free energies, and contact angles : dispersive polymers and liquids. *Langmuir*, 13(14) :3890–3895, 1997.
- [37] D. A. Edwards, H. Brenner, and D. T. Wasan. *Interfacial Transport Processes and Rheology*. Butterworth-Heinemann, 1991.
- [38] G. L. Gaines. *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*. John Wiley & Sons, 1966.
- [39] J. W. Gibbs. *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs*. Longmans, Green and Company, 1906.
- [40] J. Goerke. Lung surfactant. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Reviews on Biomembranes*, 344(3) :241–261, 1974.
- [41] F. S. Goucher and H. Ward. The thickness of liquid films formed on solid surfaces under dynamic conditions. *Phil. Mag.*, 44 :1002–1014, 1922.
- [42] P. Groenvelt. Low capillary number withdrawal. *Chemical Engineering Science*, 25(8) :1259–1266, 1970.
- [43] Y. He, S. Yazhuo, L. Honglai, D. Langevin, and A. Salonen. Surfactant adsorption onto interfaces : measuring the surface excess in time. *Langmuir*, 28(6) :3146–3151, 2012.
- [44] M. Heller. *Numerical study of free surfaces and particle sorting in microfluidics systems*. PhD thesis, Technical University of Denmark, 2008.
- [45] C. S. Hoffman and E. W. Anacker. Water solubilities of tetradecanol and hexadecanol. *Journal of Chromatography A*, 30 :390–396, 1967.
- [46] P. D. Howell and H. A. Stone. On the absence of marginal pinching in thin free films. *European Journal of Applied Mathematics*, 16(05) :569–582, 2005.
- [47] R. K. Jain and E. Ruckenstein. Stability of stagnant viscous films on a solid surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 54(1) :108–116, 1976.
- [48] A. Jyoti, R. M. Prokop, J. Li, D. Vollhardt, D. Y. Kwok, R. Miller, H. Möhwald, and A. W. Neumann. An investigation of the compression rate dependence on the surface pressure-surface area isotherm for a dipalmitoyl phosphatidylcholine monolayer at the air/water interface. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 116(1) :173–180, 1996.
- [49] A. Jyoti, R. M. Prokop, and A. W. Neumann. Manifestation of the liquid-expanded/liquid-condensed phase transition of a dipalmitoylphosphatidylcholine monolayer at the air-water interface. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, 8(3) :115–124, 1997.
- [50] V. M. Kaganer, H. Möhwald, and P. Dutta. Structure and phase transitions in Langmuir monolayers. *Reviews of Modern Physics*, 71(3) :779, 1999.
- [51] H. Kočárková, F. Rouyer, and F. Pigeonneau. Film drainage of viscous liquid on top of bare bubble : Influence of the bond number. *Physics of Fluids*, 25(2) :022105, 2013.

- [52] G. M. Krechetnikov and R. Homsy. Experimental study of substrate roughness and surfactant effects on the landau-levich law. *Physics of Fluids*, 17 :102108, 2005.
- [53] J. Lal and J.-M. di Meglio. Formation of soap films from insoluble surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 164(2) :506–509, 1994.
- [54] L. Landau and B. Levich. Dragging of a liquid by a moving plate. *Acta Physicochim. USSR.*, 17 :42–54, 1942.
- [55] D. Langevin. Rheology of adsorbed surfactant monolayers at fluid surfaces. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 46 :47–65, 2014.
- [56] E. M. Lee, R. K. Thomas, J. Penfold, and R. C. Ward. Structure of aqueous decyltrimethylammonium bromide solutions at the air water interface studied by the specular reflection of neutrons. *The Journal of Physical Chemistry*, 93(1) :381–388, 1989.
- [57] H. Lhuissier and E. Villermaux. Bursting bubble aerosols. *Journal of Fluid Mechanics*, 696 :5–44, 2011.
- [58] X. Li, S. I. Karakashev, G. M. Evans, and P. Stevenson. Effect of environmental humidity on static foam stability. *Langmuir*, 28(9) :4060–4068, 2012.
- [59] S.-Y. Lin, Y.-C. Lee, and M.-J. Shao. Adsorption kinetics of $C_{12}E_6$ at the air-water interface. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 33(6) :631–643, 2002.
- [60] S. Lioni-Addad and J.-M. di Meglio. Stabilization of aqueous foam by hydrosoluble polymers. 1. Sodium dodecyl sulfate-poly (ethylene oxide) system. *Langmuir*, 8(1) :324–327, 1992.
- [61] J. Lucassen and R. S. Hansen. Damping of waves on monolayer-covered surfaces : II. Influence of bulk-to-surface diffusional interchange on ripple characteristics. *Journal of Colloid and Interface Science*, 23(3) :319–328, 1967.
- [62] E. H. Lucassen-Reynders, A. Cagna, and J. Lucassen. Gibbs elasticity, surface dilational modulus and diffusional relaxation in nonionic surfactant monolayers. *Colloids and Surfaces A*, 186(1) :63–72, 2001.
- [63] E. D. Manev and A. V. Nguyen. Critical thickness of microscopic thin liquid films. *Advances in Colloid and Interface Science*, 114 :133–146, 2005.
- [64] N. H. March. *Liquid Metals. Concepts and theory*. Cambridge University Press, 1990.
- [65] J. E. Mark. *Polymer Data Handbook*. Oxford university press New York, 1999.
- [66] W. R. McEntee and K. J. Mysels. Bursting of soap films. I. An experimental study. *The Journal of Physical Chemistry*, 73(9) :3018–3028, 1969.
- [67] R. L. Modini, L. M. Russell, G. B. Deane, and M. D. Stokes. Effect of soluble surfactant on bubble persistence and bubble-produced aerosol particles. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 118(3) :1388–1400, 2013.
- [68] E. C. Monahan and H. G. Dam. Bubbles : an estimate of their role in the global oceanic flux. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 106 :9377–9383, 2001.
- [69] F. C. Morey. Thickness of a liquid film adhering to surface slowly withdrawn from the liquid. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 25 :385–393, 1940.

- [70] S. H. Myrick and E. I. Franses. Effect of chain length on equilibrium and dynamic surface tension of spread monolayers of aqueous alcohols. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 143(2) :503–515, 1998.
- [71] K. J. Mysels and M. C. Cox. An experimental test of Frankel’s law of film thickness. *Journal of Colloid Science*, 17(2) :136–145, 1962.
- [72] K. J. Mysels, S. Frankel, and K. Shinoda. *Soap films : studies of their thinning and a bibliography*. Pergamon Press, 1959.
- [73] S. Naire, R. J. Braun, and S. A. Snow. An insoluble surfactant model for a vertical draining free film. *Journal of Colloid and Interface Science*, 230(1) :91–106, 2000.
- [74] S. Naire, R. J. Braun, and S. A. Snow. An insoluble surfactant model for a vertical draining free film with variable surface viscosity. *Physics of Fluids*, 13 :2492, 2001.
- [75] C. T. Nguyen, H. M. Gonnermann, Y. Chen, C. Huber, A. A. Maiorano, A. Gouldstone, and J. Dufek. Film drainage and the lifetime of bubbles. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 14(9) :3616–3631, 2013.
- [76] O. Ou Ramdane and D. Quéré. Thickening factor in Marangoni coating. *Langmuir*, 13(11) :2911–2916, 1997.
- [77] C.-W. Park. Effects of insoluble surfactants on dip coating. *Journal of Colloid and Interface Science*, 146(2) :382–394, 1991.
- [78] P. Petit. *Déformation d’interfaces complexes : des architectures savonneuses aux mousses de particules*. PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, 2014.
- [79] P. Petit, M. Le Merrer, and A.-L. Biance. Holes and cracks in rigid foam films. *arXiv preprint arXiv :1503.06197*, 2015.
- [80] J. T. Petkov, T. D. Gurkov, B. E. Campbell, and R. P. Borwankar. Dilatational and shear elasticity of gel-like protein layers on air/water interface. *Langmuir*, 16(8) :3703–3711, 2000.
- [81] F. Pigeonneau, H. Kočárková, and F. Rouyer. Stability of vertical films of molten glass due to evaporation. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 408 :8–16, 2012.
- [82] C. Poulard. *Dynamics of wetting droplets*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2005.
- [83] A. Prins, C. Arcuri, and M. van den Tempel. Elasticity of thin liquid films. *Journal of Colloid and Interface Science*, 24(1) :84–90, 1967.
- [84] D. Quéré. Fluid coating on a fiber. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 31(1) :347–384, 1999.
- [85] J. Ratulowski and H.-C. Chang. Marangoni effects of trace impurities on the motion of long gas bubbles in capillaries. *Journal of Fluid Mechanics*, 210 :303–328, 1990.
- [86] E. Rio and A.-L. Biance. Thermodynamic and mechanical timescales involved in foam film rupture and liquid foam coalescence. *ChemPhysChem*, 15(17) :3692–3707, 2014.
- [87] L. Saulnier. *Étude de la coalescence et du mûrissement dans les mousses liquides : des expériences modèles à différentes échelles*. PhD thesis, Université Paris-Sud, 2012.

- [88] L. Saulnier, L. Champougny, G. Bastien, F. Restagno, D. Langevin, and E. Rio. A study of generation and rupture of soap films. *Soft Matter*, 10(16) :2899–2906, 2014.
- [89] L. Saulnier, F. Restagno, J. Delacotte, D. Langevin, and E. Rio. What is the mechanism of soap film entrainment ? *Langmuir*, 27(22) :13406–13409, 2011.
- [90] B. Scheid, J. Delacotte, B. Dollet, E. Rio, F. Restagno, E. A. Van Nierop, I. Cantat, D. Langevin, and H. A. Stone. The role of surface rheology in liquid film formation. *Europhysics Letters*, 90(2) :24002, 2010.
- [91] B. Scheid, S. Dorbolo, L. R. Arriaga, and E. Rio. Antibubble dynamics : The drainage of an air film with viscous interfaces. *Physical Review Letters*, 109(26) :264502, 2012.
- [92] B. Scheid, E. A. van Nierop, and H. A. Stone. Thermocapillary-assisted pulling of thin films : Application to molten metals. *Applied Physics Letters*, 97(17) :171906–171906, 2010.
- [93] B. Scheid, E. A. van Nierop, and H. A. Stone. Thermocapillary-assisted pulling of contact-free liquid films. *Physics of Fluids*, 24 :032107, 2012.
- [94] L. W. Schwartz and R. V. Roy. Modeling draining flow in mobile and immobile soap films. *Journal of Colloid and Interface Science*, 218(1) :309–323, 1999.
- [95] L. E. Scriven. Dynamics of a fluid interface : equation of motion for Newtonian surface fluids. *Chemical Engineering Science*, 12(2) :98–108, 1960.
- [96] J. Seiwert, B. Dollet, and I. Cantat. Theoretical study of the generation of soap films : role of interfacial visco-elasticity. *Journal of Fluid Mechanics*, 739 :124–142, 2014.
- [97] A. Q. Shen, B. Gleason, G. H. McKinley, and H. A. Stone. Fiber coating with surfactant solutions. *Physics of Fluids*, 14(11) :4055–4068, 2002.
- [98] R. Smith and C. Tanford. The critical micelle concentration of 1- α -dipalmitoylphosphatidylcholine in water and water/methanol solutions. *Journal of Molecular Biology*, 67(1) :75–83, 1972.
- [99] J. H. Snoeijer, J. Ziegler, B. Andreotti, M. Fermigier, and J. Eggers. Thick films of viscous fluid coating a plate withdrawn from a liquid reservoir. *Physical Review Letters*, 100(24) :244502, 2008.
- [100] K. J. Stebe and D. Barthes-Biesel. Marangoni effects of adsorption—desorption controlled surfactants on the leading end of an infinitely long bubble in a capillary. *Journal of Fluid Mechanics*, 286 :25–48, 1995.
- [101] C. Stubenrauch and R. von Klitzing. Disjoining pressure in thin liquid foam and emulsion films—new concepts and perspectives. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 15(27) :R1197, 2003.
- [102] G. Taylor. The dynamics of thin sheets of fluid. III. Disintegration of fluid sheets. In *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 253, pages 313–321, 1959.
- [103] S. T. Tobin, A. J. Meagher, B. Bulfin, M. Möbius, and S. Hutzler. A public study of the lifetime distribution of soap films. *American Journal of Physics*, 79(8) :819–824, 2011.

- [104] M. van den Tempel, J. Lucassen, and E. H. Lucassen-Reynders. Application of surface thermodynamics to Gibbs elasticity. *The Journal of Physical Chemistry*, 69(6) :1798–1804, 1965.
- [105] E. A. van Nierop. *Flows in Films and Over Flippers*. PhD thesis, Harvard University, 2009.
- [106] E. A. van Nierop, D. J. Keupp, and H. A. Stone. Formation of free films of aqueous solutions of poly-(ethylene oxide) : The influence of surfactant. *Europhysics Letters*, 88(6) :66005, 2009.
- [107] E. A. van Nierop, B. Scheid, and H. A. Stone. On the thickness of soap films : an alternative to Frankel’s law. *Journal of Fluid Mechanics*, 602 :119, 2008.
- [108] E. A. van Nierop, B. Scheid, and H. A. Stone. On the thickness of soap films : an alternative to Frankel’s law – Corrigendum. *Journal of Fluid Mechanics*, 630 :443–443, 2009.
- [109] A. Vrij. Light scattering by soap films. *Journal of Colloid Science*, 19(1) :1–27, 1964.
- [110] A. Vrij. Possible mechanism for the spontaneous rupture of thin, free liquid films. *Discussions of the Faraday Society*, 42 :23–33, 1966.
- [111] A. Vrij and J. T. G. Overbeek. Rupture of thin liquid films due to spontaneous fluctuations in thickness. *Journal of the American Chemical Society*, 90(12) :3074–3078, 1968.
- [112] D. A. White and J. A. Tallmadge. A theory of withdrawal of cylinders from liquid baths. *A.I.Ch.E. Journal*, 12(2) :333–339, 1966.
- [113] L. Wilhelmly. Über die Abhängigkeit der Capillaritäts-Constanten des Alkohols von Substanz und Gestalt des benetzten festen Körpers. *Annalen der Physik*, 195(6) :177–217, 1863.

Titre Génération et rupture de films liquides minces

Mots-clés films liquides, interfaces, tensioactifs, drainage, coalescence, écoulement de Marangoni, élasticité de surface.

Résumé Source d'émerveillement et d'inspiration poétique, la beauté éphémère des films de savon recèle des questions scientifiques fondamentales, qui ont de nombreuses répercussions pour des applications allant de la formulation des shampoings à la récupération du pétrole. L'objectif de cette thèse est de comprendre comment la vie d'un film de savon, depuis sa génération jusqu'à sa rupture, dépend des propriétés physico-chimiques des tensioactifs qui le stabilisent.

Dans une première partie, je m'étends à la génération de films savonneux verticaux, que je modélise à l'aide d'un modèle stationnaire supposant des tensioactifs insolubles. Je montre que l'épaisseur de tels films est gouvernée à la fois par la vitesse de génération et l'élasticité de surface du film. Le modèle décrit avec succès les données expérimentales pour des tensioactifs solubles, au moins dans le cas où l'adsorption est lente. Je présente également un dispositif expérimental original permettant de générer des films stabilisés par

des tensioactifs insolubles, qui constituent un système modèle prometteur.

Dans un second temps, j'étudie l'évolution temporelle – *i.e.* le drainage et la rupture – de films liquides minces en génération continue, en commençant par le cas simplifié des liquides purs.   l'aide d'une simulation non-stationnaire, je parviens   prédire le temps de vie de films d'huile silicone fonction de la vitesse de génération, qui se montre en accord quantitatif avec les expériences. Je caractérise ensuite expérimentalement le drainage des films savonneux en fonction de différents paramètres – position dans le film, vitesse de génération et humidité ambiante – et montre l'influence de la concentration en tensioactif dTAB et de l'humidité sur le temps de vie du film. Pour terminer, j' plore l'influence de la concentration en tensioactifs sur le drainage et la rupture de bulles hémisphériques flottant à la surface d'un bain savonneux, un système se rapprochant des mousses réelles.

Title Generation and rupture of thin liquid films

Keywords liquid films, interfaces, surfactants, drainage, coalescence, Marangoni flow, surface elasticity.

Abstract The ephemeral beauty of soap films is not only a source of wonder and poetic inspiration, but also conceals fundamental scientific questions, which are at the heart of various applications, ranging from shampoo formulation to oil recovery. This work aims at understanding how the life of a soap film, from its generation until its rupture, is affected by the physical-chemical properties of the surfactants used to stabilise it.

First, I present a stationary model describing the generation of vertical soap films, under the assumption of insoluble surfactants. I show that the film thickness is controlled by both the generation velocity and the film surface elasticity. The model successfully describes experimental data for soluble surfactants, at least when adsorption is slow. I also introduce an original experimental set up for the generation of liquid films stabilised by insoluble surfactants, which are certainly a promi-

sing model system.

Secondly, I study the time evolution – *i.e.* the drainage and rupture – of thin films pulled from a liquid bath, starting with the simplified case of pure liquids. Implementing a non-stationary simulation, I am able to predict the lifetime of silicone oil thin films as a function of the generation velocity, which I find in quantitative agreement with experimental data. I then carry out systematic experiments to characterise the drainage of soap films for various generation velocities, environmental humidities and positions in the film. I also demonstrate the influence of dTAB concentration and humidity on film lifetime. Finally, I investigate how surfactant concentration affects the drainage and break-up dynamics of hemispherical soap bubbles at the surface of a liquid pool, which is a system somewhat closer to real foams.