



HAL
open science

**Écoulements confinés à haut et bas Reynolds :
génération millifluidique de mousse et drainage de films
minces de copolymères**

Thibaut Gaillard

► **To cite this version:**

Thibaut Gaillard. Écoulements confinés à haut et bas Reynolds : génération millifluidique de mousse et drainage de films minces de copolymères. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Université Paris Saclay (COMUE), 2016. Français. NNT : 2016SACLS368 . tel-01402333

HAL Id: tel-01402333

<https://theses.hal.science/tel-01402333v1>

Submitted on 24 Nov 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.

**THESE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITE PARIS SACLAY**

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

ECOLE DOCTORALE N°564
Physique en Ile de France

Spécialité Physique

**Ecoulements confinés à haut et bas Reynolds:
génération millifluidique de mousse et drainage de
films minces de copolymères**

présentée par

Thibaut GAILLARD

et soutenue le 03 Novembre 2016 à Orsay

devant le Jury composé de :

M. Marc Rabaud	Professeur, Univ. Paris Sud	Président du Jury
M. Arnaud Saint-Jalmes	Directeur de recherche, Univ. Rennes 1	Rapporteur
Mme Regine Von Klitzing	Professeur, TU Berlin	Rapporteuse
Mme Wiebke Drenckhan	Chargée de recherche, Univ. Paris Sud	Directrice de thèse
M. Matthieu Roché	Chargé de recherche, Univ. Paris Diderot	Co-encadrant
M. Christophe Poulard	Maitre de conférence, Univ. Paris Sud	Co-encadrant

*«When I went to school, they asked me what I
wanted to be when I grew up. I wrote down
"happy". They told me I didn't understand the
assignment, and I told them they didn't understand
life. »*

— JOHN LENNON

Remerciements

L'écriture de ces lignes boucle une histoire commencée en septembre 2013. C'est maintenant le moment pour moi de remercier toutes les personnes que j'ai pu côtoyer pendant ces trois années et sans qui cette thèse n'aurait pas vu le jour. En premier lieu je tiens à remercier pour leur accueil les deux directeurs successifs du Laboratoire de Physique des Solides, Dominique Chandèsris et Sylvain Ravy. Merci aussi à mes deux rapporteurs, Regine Von-Klitzing et Arnaud Saint-Jalmes, d'avoir accepté de prendre le temps de rapporter ce manuscrit, et enfin à Marc Rabaud d'avoir présider mon Jury. Et bien entendu un grand merci à mes trois parents de thèse : Wiebke Drenckhan, Matthieu Roché, et Christophe Poulard.

Wiebke, je sais que tu n'aimes pas les compliments alors je ne ferai pas une liste de toutes tes qualités, et je reprends simplement les mots que j'ai déjà utilisés dans mon rapport de stage de Master : "thank your for your smile stuck on your face!". Au delà de ta bonne humeur et tes qualités scientifiques et humaines indiscutables, je pense que si cette thèse s'est aussi bien passée c'est au final parce que tu as vite compris que j'avais besoin d'une grande liberté, mais que tu étais toujours disponible quand j'en avais besoin. Je ne pouvais espérer mieux, et je suis heureux de t'avoir eu comme directrice de thèse. Matthieu, c'était un réel plaisir d'être co-encadré par toi. Parmi toutes les choses qui me viennent en tête je souhaite te remercier pour deux d'entre elles. En tant que scientifique tu m'as communiqué ton sens de la rigueur et de la précision, en laissant toute fois la part belle à l'imagination (vive les manipes du Vendredi après-midi!). En tant que personne je crois pouvoir dire, avec tout ce qu'on a pu vivre au sein et en dehors du labo, que tu es aussi quelqu'un de benaïse avec qui il fait bon travailler, discuter, faire la fête...! Christophe, je souhaite te remercier car tu as apporté un équilibre au sein de cette thèse. Ceci est vrai autant scientifiquement avec ta casquette de polymériste, sans qui nous n'en serions peut-être pas là, qu'en tant que co-encadrant exigeant qui m'a poussé à donner le meilleur de moi-même...

Je dois beaucoup aussi à d'autres personnes sans qui je n'aurais pas réussi à mener cette thèse à bien, et en premier lieu toutes les personnes avec qui j'ai pu collaborer scientifiquement. Concernant toutes les questions sur les films de polymères je tiens à remercier très chaleureusement Emanuelle Rio, Lorène Champougny, Patrick Davidson, Benjamin Abecassis, Nicolo Castro, Pierre-Antoine Albouy, et Mehdi Zeghal, toujours disponibles et enthousiastes pour nous aider à faire avancer le schmilblic. Je remercie aussi Regine Von-Klitzing et Sebastian Schön pour les tests qu'ils ont réalisés pour nous sur leur AFM. Merci aussi à Frédéric Moisy, Marc Rabaud, Stéphane Popinet, Christophe Josserand, Thomas Séon, et Jens Eggers pour leurs avis éclairés sur les questions de fragmentations de bulles.

Si je ressors heureux de cette thèse c'est aussi parce que j'ai eu la chance de "grandir" au milieu de deux équipes composées de personnes formidables. Manue, Anniina, Fred, Delphine, Liliane, Dominique, je ne saurais assez vous remercier pour votre disponibilité, votre sourire, et votre bonne humeur. Merci aussi à toi, Sandrine, pour tes rires et sursauts audibles dans tous le labo, et pour ta spontanéité rafraichissante. Merci à mon petit Clément, mi-geek mi-ingénieur et re mi-geek derrière, toi qui m'a construit de belles expériences, toi

qui avait toujours plein d'histoires de GN et autres jeux à me raconter, toi qui était un peu comme un grand frère à vrai dire. Merci à tous les thésards et post-doc de MMOI que j'ai pu côtoyer. Dans le désordre : Anais, Lorène, Stéphanie, Émilie, Maxime, Pavel, Jonas, Sian, Pauline V., Pauline P., Zenaïda, Hector, Alesya, Alexis, Joe,... Anais quand tu es arrivée je ne te connaissais pas bien, et j'avais un peu peur de ton caractère tranchant je l'avoue. Mais tu t'es avérée être une co-bureau exemplaire : toujours motivée pour aller boire des verres, au bureau aussi mal rangé que le mien, toujours là pour prêter l'oreille quand j'en avais marre, que j'étais énervé,...Merci pour tout ça ! Lorène merci pour tous ces moments passés à bavarder et pour les formidables "vacances" à Cargèse. Une petite confession : maintenant que je vois le désordre pour dans le labo je comprends ce que tu devait ressentir quand tu ne retrouvais plus quelque chose par ma faute... Stéphanie, merci d'avoir été la minorité de l'équipe dont on pouvait se moquer. Pauline V., je n'aurais jamais fait autant de pause café que ces quelques mois où tu étais au LPS, merci pour cette bonne habitude que tu as instauré. Émilie, merci d'avoir volé au secours de mes stagiaires quand j'étais débordé. D'ailleurs un grand merci aux trois stagiaires que j'ai pu encadrer : Caroline, Adeline, et Guillaume. Outre le fait que j'ai beaucoup aimé vous voir grandir sous mon aile je vous dois beaucoup de résultats expérimentaux et je vous en suis très reconnaissant.

Je tiens aussi remercier tout le personnel technique et administratif du LPS. Tout d'abord merci aux gens du service Elinstru et en particulier à Vincent et Jérémie, vous qui avez toujours été disponible pour m'aider quand j'étais en galère (de manipe comme d'embourbement...). Merci aussi à Ilan qui m'a appris plein de petites choses en informatique ! Enfin merci à nos secrétaires bien aimées : Sabine, Véronique, Mélanie, et Sophie, qui ont toujours été d'une efficacité redoutable tout en gardant leur sourire et leur bonne humeur.

Si j'ai remercié jusqu'ici les gens que j'ai pu côtoyer au laboratoire, je me tourne maintenant vers tous les autres. D'abord merci à vous tous rockeurs et autres plongeurs, que j'ai pu rencontrer lors de mes activités "extra-thèse". Un petit mot à mes amis les plus proches : Toto, Lolo, et Seb, aka les gros, merci pour les soirées à jouer à des jeux vidéos bourrins et débilisants qui me défoulaient bien. Toto merci à toi en particulier pour nos séances de psy du lundi soir qui me permettaient de vider mon sac et m'aidaient à retrouver de la motivation. Yohan et Marion, mes parfumeurs préférés, merci pour ces soirées à Ver inoubliables, quoique que certaines mériteraient à être oubliées. A bientôt en Indonésie ! Merci à toi Thom aussi, pour ta simplicité et ta gentillesse, je n'aurais pu trouver mieux comme colocataire pour bien finir cette thèse. Iaia, merci pour toutes ces galères en snow et pour super trips en Espagne et en Italie entres potes Polos. J'espère que j'aurai bientôt l'occasion de te mettre la piquette en bike aussi. Momo merci de m'avoir prêté Iaia tout ce temps là et d'avoir héberger si régulièrement un parisien en manque de montagne. Enfin merci Charlène d'être rentrée dans ma vie. J'espère qu'un jour nous relirons ces lignes au coin d'un feu et que nous nous rappellerons ces premiers mois ensemble avec un brin de nostalgie. Enfin merci à toute ma famille et en particulier à mes parents, sans qui je ne serais pas qui je suis aujourd'hui !

Table des matières

	Page
Table des matières	i
Introduction Générale	1
I Génération de bulles dans des écoulements diphasiques confinés	5
Introduction	7
1 Mousse : propriétés, génération, et instabilités	9
1.1 Description d'une mousse	9
1.2 Stabilité	10
1.2.1 Coalescence	11
1.2.2 Mûrissement	12
1.3 Génération de bulles	13
1.3.1 Processus de génération de mousses	13
1.3.2 Les instabilités hydrodynamiques au coeur du moussage	16
1.3.3 Commentaire sur les instabilités dans les techniques de moussages	20
2 Matériaux et Méthodes	21
2.1 Matériaux	21
2.1.1 Solutions de tensioactifs	21
2.1.2 Gaz	22
2.2 La technique des Doubles-seringues	23
2.3 Les géométries millifluidique	24
2.4 Mesure de la taille des bulles	27
2.4.1 Mesure in-situ	27
2.4.2 Mesure après la génération de la mousse	29
3 Doubles-seringues	37
3.1 Influence des paramètres de l'appareil : vitesse, nombre de cycles, et fraction liquide	38
3.2 Influence de la géométrie	43
3.2.1 Dimensions du tuyau	43
3.2.2 Constriction	43
3.3 Influence de la formulation	45
3.3.1 Viscosité	45
3.3.2 Agent Stabilisant	48
3.4 Discussion	52
3.4.1 Influence du vieillissement	52
3.4.2 Visualisation du processus de génération	55

3.4.3	Quelle(s) instabilité(s) hydrodynamiques contrôlent la fragmentation des bulles?	59
4	Millifluidique inertielle dans diverses géométries	67
4.1	Ecoulement sans constriction : le "Mélange Turbulent"	67
4.1.1	Résultats	69
4.1.2	Discussion	70
4.2	Ecoulement avec une constriction : le "Flow-Focusing"	73
4.2.1	Déformation des bulles	78
4.2.2	Fragmentation des bulles	80
4.3	Doubles-seringues comportant de multiples constrictions	82
4.3.1	Volume de mousse générée	83
4.3.2	Taille de bulles	83
4.3.3	Mécanismes	86
	Conclusion et perspectives	91
	II Stabilité de films minces d'un fondu de copolymères en peigne	93
	Introduction	95
5	Matériaux et Méthodes	97
5.1	Caractérisation des polymères étudiés	97
5.1.1	Chromatographie par perméation de gel	99
5.1.2	Calorimétrie différentielle à balayage	102
5.1.3	Rhéologie de volume	103
5.1.4	Propriétés de surface	105
5.1.5	Diffusion des rayons X aux petits angles	110
5.1.6	Résumé de la caractérisation des PDMS- <i>g</i> -PEG-PPG	113
5.2	Etude des films minces	114
5.2.1	Drainage de films verticaux	114
5.2.2	Drainage de films horizontaux : Balance à films minces	116
5.2.3	Interférométrie	120
6	Stabilité des films minces de PDMS-<i>g</i>-PEG-PPG	125
6.1	Drainage des films verticaux	125
6.1.1	Description de la vie d'un film vertical	125
6.1.2	Stabilité : effet de la viscosité?	126
6.1.3	Profils d'épaisseur	128
6.1.4	Effet de la température	129
6.1.5	Modélisation	130
6.1.6	Comparaison modèles-expérience	133
6.1.7	Stratifications dans les films verticaux	134
6.2	Drainage des films horizontaux	136
6.2.1	Description de la vie d'un film horizontal	137
6.2.2	Stratifications dans les films horizontaux	137
6.3	Discussion	142
6.3.1	Drainage et stabilité : effet(s) de surface?	142
6.3.2	Drainage : effet(s) de volume?	142
	Conclusion et perspectives	147
	Conclusion Générale	149

A	Ecoulements diphasiques	151
A.1	Usinage	151
A.2	Mélange Turbulent	153
B	Films Minces	155
B.1	Caractérisation des molécules par spectrométrie infrarouge	155
B.2	Mesure d'épaisseur par interférométrie trichromatique	155
B.3	Solidification	156
	Bibliographie	159

Introduction Générale

Vague, ébullition, dégagements gazeux,...de nombreux phénomènes physiques, biologiques, et chimiques sont responsables depuis des millions d'années de la formation de poches (ou inclusions) de gaz enfermées dans des liquides - des bulles - qui parfois s'amassent, et finissent leur vie ensemble (Figures 1a et 1b). Ces amas de bulles sont communément appelées "Mousses", nom qui leur vient sans doute de leurs similarités avec leurs cousines biologiques. La découverte de la réaction de saponification et la création du savon environ deux mille ans avant notre ère a marqué l'apparition des premières mousses artificielles. Cette matière à alors envahie de plus en plus notre quotidien...et est désormais omniprésente : alimentaire, bâtiment, hygiène et santé,... Pour comprendre pourquoi ce matériau est si intéressant et a des applications si variées il faut commencer par se pencher sur leur fabrication.

La Figure 2 schématise le processus général de génération de mousses liquides ou solides. Pour obtenir une mousse liquide il faut incorporer une phase gazeuse au sein d'une phase liquide. Selon la technique utilisée pour mélanger ces deux phases on obtient alors une mousse dont les propriétés physiques vont dépendre de plusieurs paramètres :

- le liquide utilisé (eau, polymère, métal fondu,...),
- le rapport entre le volume de la phase dispersée et celui de la phase continue,
- la taille typique et la dispersion en taille des inclusions gazeuses.

Ensuite si le matériau utilisé le permet cette matrice liquide peut-être solidifiée pour obtenir une mousse solide. Dans certains cas l'incorporation de gaz dans le liquide ne se fait pas avant la solidification mais pendant : nommées "mousses expansées", elles sont formées par une réaction dégageant du gaz - la mousse "s'expand" - en même temps que la matrice se solidifie.

Bien sûr le procédé et le matériau utilisés pour fabriquer cette mousse solide varient d'une application à l'autre. Ainsi si pour faire une planche de surf (Figure 1c) il faut utiliser une mousse très légère et rigide, au contraire pour faire un matelas (Figure 1d) une mousse dense et déformable est nécessaire. On voit que la propriété d'intérêt de la mousse dans ces deux exemples est sa capacité à se déformer ou non, propriété liée à sa structure [1]. Dans d'autres cas on peut être intéressé par les propriétés de surface des mousses, celles-ci possédant un grand rapport entre la surface de contact avec le gaz et le volume total de la mousse. Cela en fait par exemple un matériau d'intérêt pour toutes les réactions de catalyse [2]. Il est donc important de contrôler à la fois la structure de la mousse et ses propriétés de surface. C'est dans ce contexte que se situe ma thèse, et pour cette raison que ce mémoire se décompose en deux parties distinctes, que j'aime à voir comme deux rappels à notre jeunesse insouciante.

Une joie de l'enfance pour certains est de jouer avec les vagues, d'être tourné et retourné au milieu de son écume. Dans la Partie I je décris et discute comment des vagues et des écoulements diphasiques dans des milieux confinés peuvent générer des bulles. C'est un sujet très large ayant occupé des générations de chercheurs [3–5] et pour ma part je me suis intéressé à comment dans différents écoulements des petites bulles - toutes de rayon caractéristique \widehat{R}_B entre $7 \mu\text{m}$ et $40 \mu\text{m}$ - peuvent être créées. La question motivant ces travaux étant la



(a) Vague déferlant et formant de petites bulles remontant à la surface. © Hans Braxmeier



(b) Site géothermique (Manana) où l'eau y est partout en ébullition, formant des bulles de boue grises éclatant dans de petites cuvettes. © Alice Aubert



(c) Mousse de polystyrène en train d'être façonnée pour fabriquer un surf (Fatlines Surfboards).



(d) Matelas en mousse de polyéther.

Figure 1 – Exemples de mousses naturelles ou artificielles.

suivante : *Quels sont les mécanismes et les grandeurs physiques contrôlant la taille de ces micro-bulles ?*

Une autre joie de l'enfance est de faire de bulles après avoir trempé un cadre dans un mélange savonneux. Seulement la vie de ces films de savons est éphémère et parfois l'un d'eux éclate avant même d'avoir eu le temps de souffler dessus. Ce problème rencontré dans notre jeune âge, pose la question de la stabilité des films de savons et de leur rupture [6–8]. Il se trouve que nous avons découvert un liquide aillant la capacité de faire des films minces et libres extrêmement stables, pouvant vivre plusieurs jours. Cependant au contraire des films de savon constitués d'un mélange d'eau et de tensioactifs, ces films sont formés en utilisant un liquide pur auquel aucun produit n'est ajouté. On retrouve dans la Partie II la vie des films de ce liquide - un fondu de polymères - passée au peigne fin, ainsi que de nombreuses caractérisations de ce liquide (chromatographie, rhéologie, diffractions des rayons X,...) pour faire le lien entre ses propriétés moléculaire et macroscopiques, tout dans le but d'apporter des éléments de réponse à la question *Quel est le mécanisme physique contrôlant la stabilité de ces films ?*

Répondre à ces deux questions est non seulement très intéressant d'un point de vue fondamental, mais aussi pour leurs potentielles applications. En premier lieu comprendre la stabilité des films minces du fondu de polymère permettrait d'appliquer ses propriétés

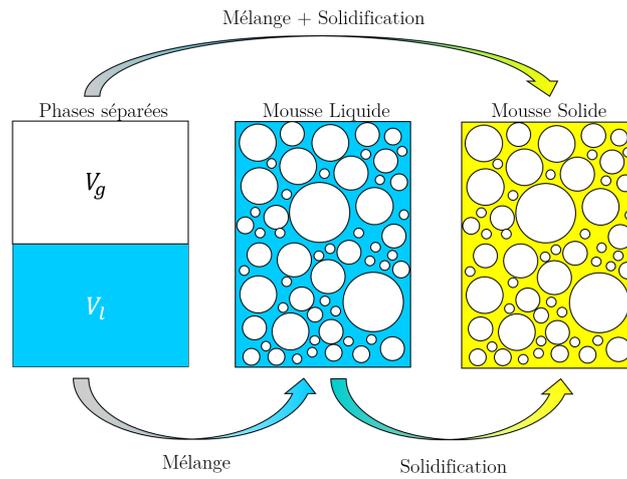


Figure 2 – Fabrication d'une mousse liquide ou solide à partir d'un volume de gaz V_g et d'un volume de liquide V_l .

à d'autres macro-molécules, pour pouvoir produire des mousses de polymères à façon et contrôler à la fois les propriétés de surface et de volume. D'autre part comprendre ce qui fixe la taille des bulles micrométriques dans les écoulements diphasiques permettrait d'être capable de varier précisément la taille de ces bulles et donc les propriétés macroscopiques des mousses produites.

Première partie

Génération de bulles dans des écoulements diphasiques confinés

Un problème majeur de la plupart des techniques de génération de mousse est le fait que la fraction liquide de la mousse et la taille des bulles sont non seulement étroitement couplés [5] mais qu'il est difficile de les contrôler avec précision pour obtenir une mousse aux propriétés reproductibles. De plus un des principaux défis est la production de mousses sèches constituées de petites bulles. Deux techniques se démarquent dans ce domaine et permettent de faire varier la fraction liquide indépendamment de la taille des bulles.

L'une datant d'il y a environ 40 ans et adaptée des traitements contre la sclérothérapie [9–11] est constituée des deux seringues contenant un volume donné de gaz et de liquide et reliées par un tuyau. Si elle est encore couramment utilisée pour lutter contre les varices c'est parce qu'elle permet de *produire de façon très reproductible des mousses de petites bulles* qui peuvent être injectées dans les veines. C'est pour cette même particularité qu'elle est aussi très utilisée dans les laboratoires où des chercheurs s'intéressent à la mousse et à ses applications [12–14].

L'autre, s'inspire des technologies de lutte contre les incendies [15], dont l'élément majeur est une chambre permettant de contrôler précisément l'injection de gaz et de liquide dans un tuyau. Nous appellerons ces deux techniques respectivement les "**Doubles-seringues**" et le "**Mélange Turbulent**".

Le coeur de cette partie porte sur les expériences sur les Doubles-seringues Section 3. Ces travaux ont été motivés par le fait qu'il était connu que cette technique permet de produire des mousses composées de très petites bulles, et ce indépendamment de la fraction liquide, mais que le *mécanisme de génération de ces micro-bulles nous échappait*. Nous avons d'abord caractérisé les mousses produites en fonction de divers paramètres et montrons ici que *seule la physico-chimie à effet sur la taille des micro-bulles produites*, permettant de varier leur taille caractéristique entre **7** et **25** μm . Puis grâce à des techniques d'imagerie haute vitesse nous montrons comment à deux endroits différents dans le dispositif des bulles micrométriques sont générées. Notamment il est apparu que la présence d'une **constriction** dans l'écoulement est essentielle à la génération de ces micro-bulles.

L'observation précise des mécanismes étant difficile avec cette technique, entre autres à cause de l'opacité des seringues et des tuyaux, nous avons effectué plusieurs autres expériences en utilisant des géométries contrôlées "**millifluidiques**". Celles-ci sont rapportées dans la Section 4 en mettant l'accent sur l'importance des constriction sur la génération des microbulles :

- Section 4.1 : Génération de bulles dans un canal rectiligne
- Section 4.2 : Génération de bulles dans une constriction
- Section 4.3 : Génération de bulles dans une succession de constriction.

En premier lieu la Section 1 rappelle quelques notions essentielles à nos discussions sur les propriétés des mousses et leur génération, puis la Section 2 porte sur les matériaux utilisés et les techniques développées (Conception des expériences, mesure de taille de bulles) pour réaliser nos expériences.

CHAPITRE 1

Mousse : propriétés, génération, et instabilités

Dans ce chapitre nous introduisons tout d'abord dans la Section 1.1 des généralités sur les bulles et les mousses : taille de bulles, fraction liquide, stabilité et vieillissement,... Nous décrivons ensuite dans la Section 1.3 des techniques industrielles permettant de générer des mousses, et la cascade de mécanismes et d'instabilités y intervenant et menant à la création de bulles.

1.1 Description d'une mousse

Deux paramètres clés décrivent une mousse à un instant donné : la taille des bulles (et leur distribution de taille) et la fraction liquide. Ce sont ces caractéristiques qui vont contrôler ses propriétés physiques [16–18]. *La fraction liquide* quantifie la quantité de liquide au sein de la mousse et influence sa structure. Elle est définie comme

$$\phi = \frac{V_L}{V_{mousse}} = \frac{V_L}{V_G + V_L}, \quad (1.1)$$

où V_G et V_L sont respectivement le volume de gaz et le volume de liquide de la mousse. Plus la part de liquide est faible plus les bulles sont déformées. On peut catégoriser les mousses en fonction de ϕ :

- $\phi \gtrsim 36\%$: liquide bulleux, les bulles sont sphériques et indépendantes.
- $5\% \lesssim \phi \lesssim 36\%$: mousse humide, les bulles sont compressées et deviennent des polyèdres. $\phi \approx 36\%$ est la valeur d'empilement compact de billes monodisperses [19, 20], et cette transition liquide bulleux-mousse humide varie légèrement si la mousse est polydisperse.
- $\phi \lesssim 5\%$: mousse sèche, les bulles sont uniquement composée de films minces et des bords de Plateau (zone d'intersection des films minces, contenant l'essentiel du liquide de la mousse).

De plus sous l'effet de la gravité le liquide va s'écouler vers le bas de la mousse et celle-ci ne va pas avoir une fraction liquide constante sur toute sa hauteur. Ceci est illustré sur la Figure 1.1 montrant une mousse reposant sur un bain de solution en tensioactifs, dont la fraction liquide, et donc la sphéricité des bulles, diminue avec la hauteur de la mousse.

Pour discuter de la *taille des bulles* n'est considéré souvent que leur valeur moyenne et leur dispersion par rapport à la moyenne. Cependant il peut être nécessaire, et cela sera notre cas tout au long de cette partie, de connaître avec précision la distribution de taille de bulles et de pouvoir comparer les distributions de différentes expériences. Selon l'expérience il peut être pertinent d'utiliser la *fonction de densité de probabilité* (PDF) en nombre

$$\text{PDF}_N(\Delta_R) = \frac{N(R < R_B < R + \Delta_R)}{N_{tot}\Delta_R}, \quad (1.2)$$

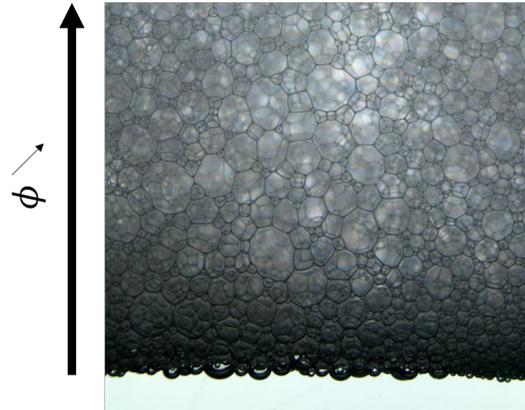


Figure 1.1 – Mousse reposant sur un bain de solution en tensioactifs. La fraction liquide diminue avec la hauteur sous l'effet du drainage et les bulles sont de moins en moins sphériques. ©W.Drenckhan

ou en volume

$$\text{PDF}_V(\Delta_R) = \frac{V(R < R_B < R + \Delta_R)}{V_{tot}\Delta_R}, \quad (1.3)$$

où $N(R < R_B < R + \Delta_R)$ est le nombre de bulles dont le rayon R_B est compris en R et $R + \Delta_R$, $V(R < R_B < R + \Delta_R)$ est le volume total des bulles dont le rayon R_B est compris en R et $R + \Delta_R$, N_{tot} et V_{tot} sont le nombre total et le volume total des bulles, et Δ_R est la largeur d'un échantillon de rayons. Cette dernière définition donne une part plus importante aux grosses bulles, celles-ci pouvant représenter dans certains cas une part non négligeable du volume de la mousse et jouer un grand rôle dans ses propriétés générales telles que sa stabilité [21], sa rhéologie [22], ou encore ses propriétés acoustiques [17, 23].

1.2 Stabilité

Nous avons jusqu'ici parlé des propriétés macroscopiques permettant de décrire une mousse, mais qu'en est-il des propriétés à l'échelle des films de savon ? Les Forces de van der Waals entre les molécules, attractives, assurent la cohésion du liquide. Il est énergétiquement plus favorable d'avoir une interface minimale avec une autre phase. Il est donc coûteux en énergie de créer de l'interface, et on définit la *tension de surface* comme la variation d'énergie libre de Gibbs G lorsque l'interface est variée d'une aire A [24] (tout autre paramètres thermodynamiques fixés par ailleurs)

$$\gamma \equiv \left. \frac{\partial G}{\partial A} \right|_{T,P,N_i}, \quad (1.4)$$

avec T la température, P la pression, et N_i le nombre de molécule de chaque espèce i . C'est à cause de la tension de surface que toutes les mousses vont évoluer pour ne former finalement plus qu'une seule grosse bulle. Le vieillissement d'une mousse et la diminution du nombre de bulles jusqu'à leur disparition totale se fait par deux processus distincts diminuant le nombre de films minces de la mousse. Ces deux processus, dont on voit l'effet sur une mousse 2D sur la Figure 1.2, se nomment le mûrissement et la coalescence et sont maintenant discutés.

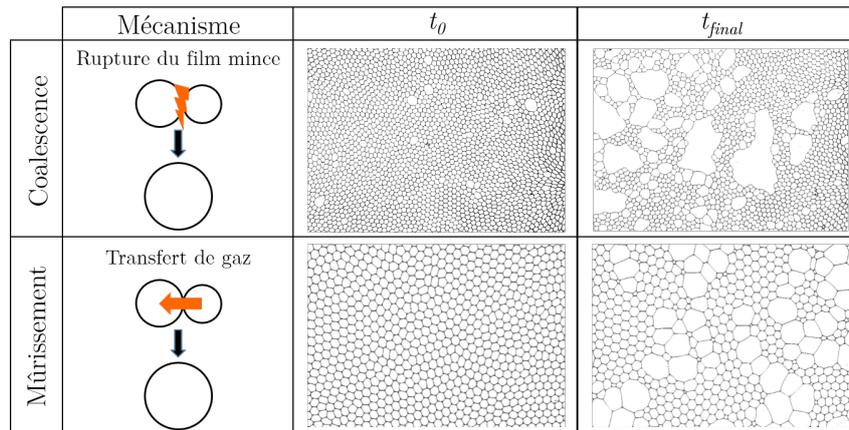


Figure 1.2 – Comparaison des mécanismes de coalescence et mûrissement, et leur effet sur l'évolution de mousse 2D. © Émilie Forel.

1.2.1 Coalescence

La **coalescence** est le phénomène de rupture des films minces séparant deux bulles. Elle est étroitement liée à la fraction liquide [25–27] car plus une mousse est sèche plus les films sont minces, et il semblerait, instables. Les phénomènes de stabilité des films minces seront discutés plus en détail dans la Partie II. La durée de vie d'une mousse sèche est ainsi bien plus faible que celle d'une mousse liquide [28]. Comme on le voit sur la Figure 1.2 en cas de coalescence la taille des bulles reste essentiellement identique mais des amas non sphériques se forment.

Pour ralentir la cinétique de la coalescence il est possible de rajouter des agents stabilisants : les tensioactifs. Lors de l'ajout de tensioactifs dans une solution celles-ci vont entre autres peupler l'interface à cause de leur nature amphiphile, et faire chuter la valeur de la tension de surface. La stabilité des films de savon provient non pas de cette baisse de tension de surface, mais des forces de répulsions entre les tensioactifs adsorbés sur les interfaces [29–31].

Déplétion des tensioactifs

Lorsqu'une mousse est produite l'aire de l'interface entre le liquide et le gaz est énormément augmentée et les tensioactifs viennent s'y adsorber, diminuant par ailleurs la quantité de tensioactifs en volume. Si la quantité d'interface créée est telle qu'il n'y a plus assez de tensioactifs pour couvrir la totalité des interfaces la stabilité des films de savon s'en voit altérée, c'est le phénomène de **déplétion**. Dans nos expériences il est donc nécessaire que la concentration en tensioactifs de nos solutions soit assez élevée. Calculons la concentration minimum initiale C_0 telle que la concentration finale C_f (une fois la mousse générée) soit supérieure à la concentration micellaire critique¹ (CMC). Nous exprimerons cette concentration finale C_f en fonction notamment de fraction liquide ϕ de la mousse et de la taille des bulles produites R_B , en considérant une mousse **monodisperse**.

Le lien entre la concentration de surface Γ en tensioactifs, leur concentration en volume C , et la tension de surface peut s'écrire à température T constante dans le cadre du modèle de Gibbs [32] comme

1. La concentration micellaire critique est la concentration à laquelle les tensioactifs commencent à s'agréger spontanément en micelles.

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left. \frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \right|_T, \quad (1.5)$$

où R est la constante des gaz parfaits et γ la tension de surface de la solution à l'équilibre. Cette concentration de surface peut aussi s'écrire plus simplement comme la quantité de molécules N recouvrant une interface d'aire S

$$\Gamma = \frac{N}{S}. \quad (1.6)$$

La diminution de concentration en tensioactif en volume lorsque l'on crée une interface liquide/gaz de surface S s'écrit [33]

$$\Delta C = \frac{1}{V_L} \frac{S}{N_A A_{mol}} \quad (1.7)$$

où N_A le nombre d'Avogadro ($6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), A_{mol} l'aire occupée par une molécule ($\sim 50 \text{ \AA}^2$ pour du SDS à l'interface eau/air [34]), et V_L le volume de la solution. La surface S créée lors de la génération des bulles est proportionnelle aux nombres de bulles N_B de surface S_B

$$S = N_B S_B = \frac{V_G}{V_B} S_B, \quad (1.8)$$

où V_G est le volume total de gaz de la mousse et V_B le volume d'une bulle. Dans la limite où les bulles sont sphériques, c'est à dire tant que $\phi \geq 0.36$,

$$S = \frac{3V_G}{R_B}, \quad (1.9)$$

car $S_B = 4\pi R_B^2$ et $V_B = 4/3\pi R_B^3$. En introduisant l'équation (1.9) dans l'équation (1.7) ceci permet d'écrire

$$\Delta C = \frac{3V_G}{V_L} \frac{1}{R_B N_A A_{mol}}. \quad (1.10)$$

Finalement en introduisant la fraction liquide ϕ définie par l'équation (1.1) on peut écrire $C_f = C_0 - \Delta C$ la concentration finale en tensioactifs en solution après génération de la mousse

$$C_f = C_0 - \frac{3V_{mousse}}{V_L} \frac{1 - \phi}{R_B N_A A_{mol}}. \quad (1.11)$$

En toute rigueur l'équation 1.11 n'est pas applicable pour ces fractions liquides (nous avons vu dans l'introduction de cette Section que les bulles ne sont plus sphériques mais polyédriques). Par exemple une mousse dont la fraction liquide est inférieure à 6.3% adopte une structure de Kelvin [16]. Cependant il a été montré [35] qu'une bulle polyédrique n'a une surface qu'environ 1.1 fois plus grande que celle d'une bulle sphérique de même volume, et l'équation (1.11) peut donc être considérée comme correcte en première approximation.

1.2.2 Mûrissement

L'autre mode de vieillissement d'une mousse est le *mûrissement*. Nous avons vu que la tension de surface tend à minimiser l'aire d'une interface pour en minimiser l'énergie. Appliquée à une interface elle va donc lui imposer une courbure, ce qui se traduit par une différence de pression ΔP de part et d'autre de cette interface. C'est la loi de Young-Laplace [16]

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (1.12)$$

où R_1 et R_2 sont les deux rayons de courbures de l'interface. Dans le cas d'une bulle parfaitement sphérique dans un milieu liquide cela s'écrit simplement

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R_B}, \quad (1.13)$$

où R_B est le rayon de la bulle.

C'est cette différence de pression de part et d'autre de l'interface qui est le moteur du mûrissement. Si le gaz est soluble dans la phase liquide les bulles où la pression est la plus élevée se vident dans les bulles adjacentes de pression plus faibles. Le mûrissement a donc pour effet l'augmentation du diamètre moyen des bulles et la diminution du nombre de bulles. Après un certain temps le mûrissement atteint un régime auto-similaire où la forme de la distribution de taille des bulles n'évolue plus et suit une loi log-normale [36]. Notons qu'il est possible de ralentir cet effet en jouant sur la physico-chimie de la mousse en variant par exemple l'agent stabilisant ou en utilisant des gaz de faible solubilité dans l'eau pour ralentir la diffusion du gaz à travers les films [16].

1.3 Génération de bulles

Nous avons vu que les deux paramètres clefs décrivant l'état d'une mousse sont sa fraction liquide et la distribution de taille des bulles la composant. Ces deux paramètres, avec la physico-chimie, contrôlent les propriétés structurales de la mousse. Pour faire une mousse aillant des propriétés données il faut être capable de contrôler précisément la génération des bulles, et donc comprendre le mécanisme physique générant ces bulles. Nous allons tout d'abord faire un court résumé des processus industriels et naturelles de génération de mousse (Section 1.3.1), puis nous verrons que ces processus peuvent être décomposés en une série d'instabilités hydrodynamiques (Section 1.3.2). Le but de cette Section n'est pas faire une liste exhaustive des tous les processus de génération de bulle existants, mais de se concentrer sur quelques phénomènes produisant de petites bulles et qui nous permettront de discuter nos observations et nos résultats expérimentaux des Chapitres 3.4 et 4. Un panel plus large de techniques et de processus de génération de mousse est décrit dans l'article de review de W.Drenckhan et A. Saint-Jalmes [5]. Toutes les images illustrant les différents processus sont regroupés dans la Figure 1.3.

1.3.1 Processus de génération de mousses

Mélange actif : le mixer

Le dispositif le plus simple et intuitif pour faire de la mousse est le mixer [37, 41–44]. Le principe de tout les appareils reste le même : une turbine est équipée de pâles qui en tournant rapidement entraîne de l'air depuis la surface dans le liquide, créant des "grosses" bulles. Ces bulles sont ensuite cassées sous l'effet du **cisaillement** important du rotor. La taille des bulles produites, pouvant descendre jusqu'à quelques microns selon les appareils, dépend notamment de la vitesse du rotor, de la viscosité du liquide, et du temps de fonctionnement de l'appareil. Parmi tous les articles de la littérature, les travaux de Souidi *et al.* [37] sont particulièrement intéressants pour nous. Ils ont notamment mis en évidence plusieurs régimes pouvant casser des bulles millimétriques dans un mixer. Lorsque le cisaillement n'est pas trop important les bulles millimétriques sont allongées et des bulles micrométriques sont emportées au niveau de leur pointe, c'est le phénomène de **tip-streaming** (Figure 1.3a). Au contraire lorsque le cisaillement est élevé les grosses bulles sont fragmentés par une **succession de brisures**. Un autre résultat notable est le fait qu'au-delà d'une vitesse

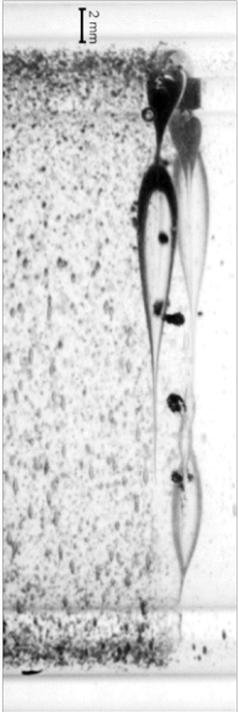
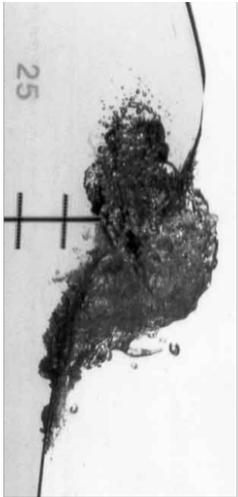
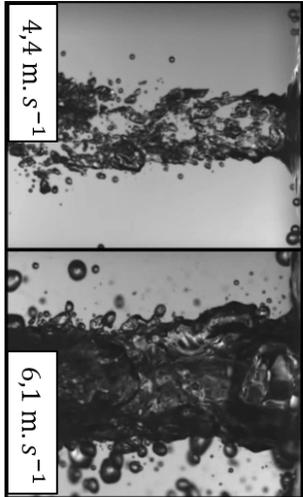
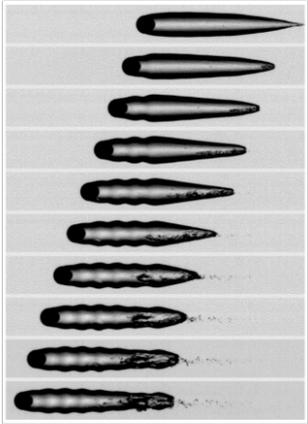
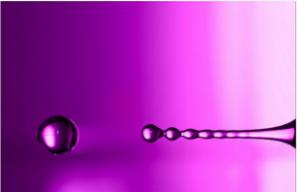
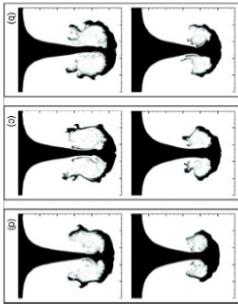
Techniques	Entrainement d'air	Instabilités
 <p>(a) Mixer</p>  <p>(b) Ecoulement dans un tuyau</p>  <p>(c) Cavitation à l'arrière d'un hydrofoil</p>	 <p>(d) Vague</p>  <p>(e) Jets d'eau plongeants</p>  <p>(f) Bille plongeante</p>	 <p>(h) Kelvin-Helmoltz</p>  <p>(i) Rayleigh-Plateau</p>  <p>(g) Richtmyer-Meshkov</p>

Figure 1.3 – Génération de bulles : Techniques, Mécanismes d'entraînement d'air, et instabilités dispersant l'air. Sources : (a) [37] (b) Norwegian University of Science and Technology (c) University of Minnesota (d) [4] (e) [38] (f) [39] (g) [40] (h) Washington Post (i) © Kerry Coffin .

critique de rotation du cylindre la taille moyenne des bulles tend vers $10 - 20 \mu\text{m}$ et ne diminue plus.

Mélange passif : écoulement dans des canaux

Nous avons vu un exemple de mélangeur actif, le mixer, où un élément en mouvement est responsable du mélange entre l'air et le liquide. Un autre moyen de générer des grands volumes de mousse est simplement d'utiliser un tube dans lequel sont co-injectés le gaz et le liquide [15, 45–49], le mélange se faisant alors par réarrangement du liquide et du gaz au sein du tube en fonction de la fraction liquide et des rapports des pressions (Figure 1.3b). De tels **écoulement diphasiques** sont très complexes [4], et font intervenir de nombreux mécanismes d'entraînement d'air et de déstabilisation d'interfaces. Dans les bonnes conditions des systèmes de génération de mousses à haut débit composées de petites bulles de rayon environ $20 \mu\text{m}$ peuvent être obtenus [50]. Nous étudierons en l'occurrence deux exemples de mélange passif dans un canal : le cas d'un écoulement permanent, la technique dite du *Mélange Turbulent* (Section 4.1), et celui d'un écoulement cyclique, les *Doubles-seringues* (Section 3).

Nucléation de bulles

Un autre moyen de produire des mousses ne nécessitant pas l'incorporation du gaz au sein du liquide est la génération de bulles par nucléation. On distinguera deux phénomènes différents : la **cavitation** et la **saturation**.

Lorsque la pression statique dans un écoulement descend localement en dessous de la pression de vapeur du liquide alors celui-ci s'évapore pour former des cavités gazeuses, ie des bulles. C'est la cavitation. La Figure 1.3c montre un exemple de phénomène de cavitation le long d'un aileron immergé autour duquel de l'eau s'écoule rapidement. [51, 52]. Lors de l'apparition de bulles par saturation c'est non pas le liquide qui se vaporise, mais le gaz dissous dans l'eau qui nucléée. C'est le phénomène observé lorsque l'on ouvre une canette de Coca-cola ou de bière, et qui dépend de la solubilité du gaz. Il a été montré que les phénomènes de nucléation peuvent produire des bulles ayant un rayon de **quelques microns**.

Vagues

Sans aucun doute parmi tous les phénomènes naturels générant des bulles, la contribution des vagues est une des plus fréquente. Ceci justifie largement le nombre de travaux sur ce phénomène, essentiel à l'aération des mers et océans. Une question essentielle est donc de savoir quel volume de gaz est emporté par la vague lorsque celle-ci se brise [38, 53], mais certains travaux se concentrent aussi sur la taille des bulles alors produites [54–57]. Comme on peut l'observer sur la Figure 1.3d l'entraînement d'air se fait en partie lorsque la crête de la vague percute la surface du liquide. Ce jet primaire entraine donc des bulles, mais rebondi aussi en partie créant des jets secondaires, qui entraînent à leur tour de l'air et rebondissent... Des poches d'air peuvent être aussi entraînées à l'arrière des vagues, de la même façon que dans des phénomènes de ressauts hydrauliques [3]. Enfin de l'air est aussi entraîné dans l'eau à cause de la turbulence de la surface du liquide lors de la percussion du jet plongeant. Les différents articles rapportent des tailles de bulles pouvant aller de 10 microns à 10 mm, avec des distributions suivant diverses lois de puissances [54, 56], voire parfois des lois exponentielles [57]. Il n'y a pas de description complète des différents événements intervenants lorsqu'une vague se brise et la façon dont elle entraine des bulles. Un des modes d'entraînement d'air le plus étudié pour simplifier ce problème est le cas d'un jet plongeant dans un bain de liquide. D'autre part les gouttes détachées de la crête de la vague sont, elles-aussi, susceptibles d'entraîner des bulles d'air. Nous allons maintenant discuter ces deux phénomènes d'entraînement de gaz dans un liquide par des jets ou des gouttes.

Jet et gouttes plongeant dans un liquide

Le jet plongeant dans un liquide est une des expériences d'entraînement d'air à une surface libre les répandues [3, 38, 58, 59]. Entre autres il a été montré que dans des fluides de basse viscosité l'air n'est entraîné que si la surface du jet est perturbée [60]. Ces perturbations dépendant entre autres de la vitesse du jet, de son diamètre D_{Jet} , et de sa hauteur. La Figure 1.3e montre l'effet d'un jet d'eau plongeant dans un bain ayant des diamètres équivalents mais des vitesses différentes. On observe notamment que le jet le plus rapide (6.1 m.s^{-1}) entraîne un film d'air très perturbé et semble générer le plus de bulles. Il existe plein de régimes différents d'entraînement d'air et de rupture du film d'air, et l'on peut globalement différencier deux grandes catégories :

1. Le jet ne plonge pas profondément dans le bain. Que le liquide soit visqueux ou que la vitesse du jet soit faible l'entraînement d'air se fait au niveau de la corne du jet [61–63] dont l'épaisseur du film d'air dépend du nombre capillaire du jet.
2. Le jet plonge profondément et des bulles sont créées à la fois au niveau de la corne, mais aussi tout le long du film d'air entraîné dans le liquide [38].

Bien sûr d'autres paramètres entrent en jeu et le phénomène se complique encore lorsque le bain du liquide est en mouvement, ou que le jet n'est pas perpendiculaire à la surface du bain [59]. Étonnamment très peu de travaux traitent de la taille des bulles incluses dans le liquide par ce phénomène. Après analyse des différentes images trouvées dans la littérature on peut affirmer que des bulles d'une taille allant de la centaine de microns à quelques millimètres sont produites, et l'on peut postuler que dans certaines conditions la taille des bulles descend certainement *jusqu'à la dizaine de microns*, ordre de grandeur des plus petites bulles observées lors de la rupture de vagues.

Enfin lorsque le jet est très perturbé il peut se fragmenter et des gouttes viennent impacter la surface du liquide entraînant elles-aussi de l'air. Pour étudier ce type de processus d'entraînement d'air des billes plutôt que des gouttes sont souvent utilisées [39, 64]. Différents types de cavités peuvent alors se former, dépendant de l'hydrophobicité de la bille, de la viscosité du liquide, de sa vitesse d'impact, de son angle d'impact, etc.

1.3.2 Les instabilités hydrodynamiques au coeur du moussage

Nous avons mentionné quelques moyens permettant de générer des bulles micrométriques, et à part dans le cas des phénomènes de nucléation plusieurs étapes sont nécessaires à leur apparition. Ces micro-bulles résultent de la succession de plusieurs phénomènes :

1. 1ère **instabilité** menant à l'**entraînement** de "gros bulles" dans le liquide
2. **déformation** des grosses bulles à cause de l'écoulement
3. 2ème **instabilité** rompant ces grosses bulles
4. puis potentiellement de nouvelle déformation + instabilité menant à la génération de bulles plus petites
5. ...

L'élément commun entre toutes les techniques de mélange et de génération de mousse est le rôle critique des instabilités hydrodynamiques déformant et rompant les interfaces, produisant des bulles. Ces instabilités résultent de la compétition entre les contraintes, suivantes, pouvant être stabilisantes ou déstabilisantes selon le processus :

- les contraintes interfaciales $\sim \gamma/L$,
- les contraintes inertielles $\sim \rho U^2$,
- les contraintes visqueuses $\sim \eta U/L$,
- les contraintes gravitaire $\sim \rho g L$,

où ρ et η sont la masse volumique et la viscosité du fluide considéré, U sa vitesse caractéristique, g la gravité, et L la taille caractéristique de l'écoulement. Ceci permet de construire plusieurs nombres sans dimensions présentés dans le Tableau 1.3.2, comparant l'importance relative des différentes contraintes.

Nombre Capillaire	$\frac{\text{Viscosité}}{\text{Tension de surface}}$	$Ca = \frac{\eta U}{\gamma}$
Nombre de Reynolds	$\frac{\text{Inertie}}{\text{Viscosité}}$	$Re = \frac{\rho U}{\eta}$
Nombre de Weber	$\frac{\text{Inertie}}{\text{Tension de surface}}$	$We = \frac{\rho U^2 L}{\gamma}$
Nombre d'Ohnesorg	$\frac{\text{Viscosité}}{\sqrt{\text{Inertie} \cdot \text{Tension de surface}}}$	$Oh = \frac{\eta}{\sqrt{\rho \gamma L}}$
Nombre de Bond	$\frac{\text{Gravité}}{\text{Tension de surface}}$	$\frac{\Delta \rho g L^2}{\gamma}$

Dans les systèmes que nous étudierons dans les Sections 3 et 4 la gravité joue un rôle uniquement lorsque la dimension de l'écoulement est supérieure à la longueur capillaire $l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$, et fixe alors la position de l'interface mais n'a pas d'influence sur les mécanismes de rupture.

Des livres entier traitent des questions d'instabilités hydrodynamiques [65], mais nous allons discuter ici uniquement quatre mécanismes déstabilisant des interfaces et intervenant dans les phénomènes de générations de bulles présentées dans les sections précédentes :

- l'instabilité de Kelvin-Helmoltz,
- l'instabilité de Rayleigh-Plateau,
- les instabilités de Rayleigh-Taylor et Richtmyer-Meshkov,
- la turbulence.

Ces descriptions seront essentiellement qualitatives et s'attacheront à expliquer les différents ingrédients moteurs de ces instabilités et leur rôle potentiel dans la génération de bulles. Bien que l'on discute ces mécanismes séparément dans la plupart des processus de génération de bulles ils sont couplés de façon complexe, comme discuté brièvement dans la Section 1.3.3.

Instabilité de Kelvin-Helmoltz

L'instabilité de Kelvin-Helmoltz [66, 67] a fait l'objet de nombreux travaux dont les plus connus sont ceux de Chandrasekhar [68] et Drazin et Reid [69], sans doute parce que c'est une instabilité observable à de nombreuses échelles dans la nature, autant dans le ciel que dans la mer (Figure 1.3g). Cette instabilité de Kelvin-Helmoltz a lieu à une interface entre deux fluides non miscibles soumise à un *cisaillement perpendiculaire à cette interface*, les deux fluides se déplaçant à des vitesses différentes [4, 70, 71]. Ici *la tension de surface joue un rôle stabilisant* [72], du moins dans le régime de déclenchement de l'instabilité, tout comme la gravité. Cependant sous certaines conditions, impliquant le rapport de densité des liquides et leur différence de vitesse, des vortex se développent donnant naissance à des ondes des surfaces. Un faible cisaillement donne lieu à des ondes de faible amplitude et l'instabilité de Kelvin-Helmoltz peut alors être traitée de façon linéaire [73]. La condition d'instabilité en prenant en compte la différence de vitesse entre les deux liquides U_1 et U_2 , leur différence de densité ρ_1 et ρ_2 (avec $\rho_2 > \rho_1$), et la tension interfaciale γ s'écrit [74]

$$\boxed{4\rho_1\rho_2 \left(\frac{U}{2(\rho_2 + \rho_1)} \right)^2 > c_0^2}, \quad (1.14)$$

avec

$$c_0^2 = \frac{g}{k} \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_2 + \rho_1} + \frac{\gamma k}{\rho_2 + \rho_1}, \quad (1.15)$$

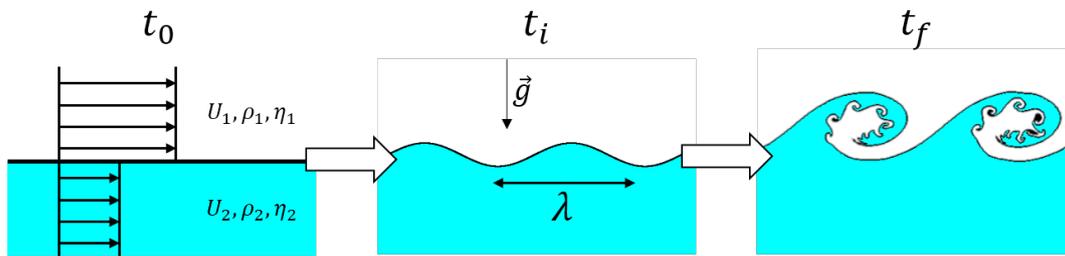


Figure 1.4 – Instabilité de Kelvin-Helmoltz à une interface entre deux fluides de vitesse U_i , de densité ρ_i , et de viscosité η_i . Image à t_f adaptée de [78].

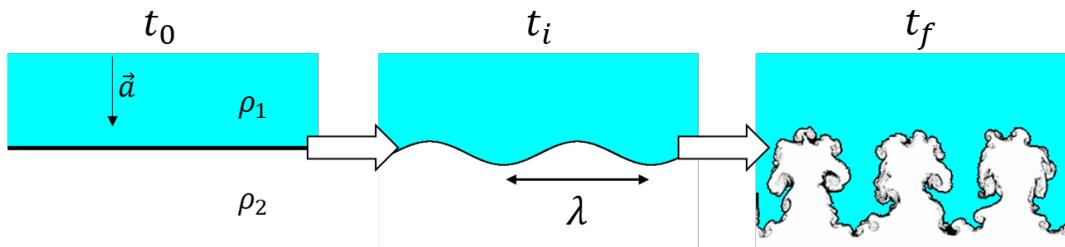


Figure 1.5 – Evolution de l'instabilité de Richtmyer-Meshkov à une interface entre deux fluides de densité $\rho_2 < \rho_1$ subissant une accélération a . Image à t_f adaptée de <https://www.youtube.com/watch?v=QLMfu8p-EAc>.

et $k = 2\pi/\lambda$ le nombre d'onde.

Cependant une grande partie des travaux portent sur le comportement non-linéaire de cette instabilité [75–77], comme c'est généralement le cas dans la nature. Tous les écoulements diphasiques stratifiés impliquent donc ce phénomène, et il est souvent essentiel à la génération de bulles. Ainsi par exemple il intervient pour déclencher des vagues de forte amplitude qui vont se déstabiliser et former des jets plongeant dans l'eau, entraînant des filets d'air. Ces filets d'air peuvent être déstabilisés par l'instabilité de Rayleigh-Plateau discutée plus tard.

Instabilité de Rayleigh-Taylor/Richtmyer-Meshkov

Alors que l'instabilité de Kelvin-Helmoltz concerne une interface soumise à une cisaillement perpendiculaire à celle-ci, l'instabilité de Rayleigh-Taylor [68] est une instabilité d'une interface résultant de la *poussée du fluide le plus lourd vers le fluide le plus léger* due à la **gravité**. Formellement l'instabilité de Richtmyer-Meshkov [79, 80] est identique, mais résulte de l'accélération impulsionnelle de l'interface. On peut calculer la longueur d'onde critique λ_c des perturbations au-delà de laquelle l'interface n'est plus stable [74]

$$\lambda_c = \sqrt{\frac{4\pi^2\gamma}{\Delta\rho a}}, \quad (1.16)$$

où $\Delta\rho = \rho_2 - \rho_1$ est la différence de densité entre les deux milieux, et a est l'intensité de l'accélération. Dans le cas d'une interface eau-air soumise à la gravité $\lambda_c \approx 0.02$ m, et on se trouve pratiquement toujours dans une situation où l'interface est instable.

De la même façon que l'instabilité de Kelvin-Helmoltz cette instabilité peut conduire à la création de filet d'air dans un liquide pouvant être déstabilisé par l'instabilité de Rayleigh-Plateau. Celle-ci est maintenant discutée.

Instabilité de Rayleigh-Plateau

L'instabilité de Rayleigh-Plateau [81, 82] explique pourquoi et comment un *jet cylindrique* d'un fluide dans un second fluide immiscible se rompt et forme des inclusions. Ceci est schématisé sur la Figure 1.6. Ceci est vrai à la fois pour des jets d'eau dans de l'air, formant des gouttes, et des jets d'air dans de l'eau, formant des bulles. Le moteur de cette instabilité est la tension de surface. Celle-ci tend à imposer au jet une surface minimale A pour minimiser son énergie de surface γA et en l'absence de perturbations le jet reste cylindrique. Cependant plus le diamètre du jet est petit plus le rapport entre sa surface et son volume est grand et plus il est énergétiquement favorable de transformer le cylindre en une série d'objets sphériques.

L'instabilité de Rayleigh-Plateau résulte du couplage d'ondes capillaires développées à cause de petites perturbation de la surface du cylindre. La surface du jet devient ondulée et son énergie de surface est alors plus grande, et si la déformation du jet est suffisamment grande il se déstabilise alors en une série d'objets sphériques. Parmi toutes ces ondes seules celles dont la longueur d'onde λ est supérieure au diamètre $2r$ du jet le déstabilise, et le mode le plus "dangereux", appelé mode de Rayleigh, est celui où

$$\boxed{kr = 0.697 \text{ et } \lambda = 9.02r,} \quad (1.17)$$

avec $k = 2\pi/\lambda$ le nombre d'onde. La taille finale des objets formés est typiquement de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de ce mode le plus instable. Soulignons qu'en pratique la taille des objets produits n'est pas nécessairement la même.

Un tel processus nécessite le déplacement d'un grand volume de fluide, déplacement auquel s'oppose l'inertie du fluide. La taille des gouttes produites est donc le compromis entre un facteur déstabilisant, la tension de surface, et un facteur ralentissant cette instabilité, l'inertie. Prenons l'exemple de la génération de goutte en microfluidique dans une géométrie "co-flow" [83]. Plus les effets inertiels sont grands devant la tension de surface plus le jet va se briser loin de l'embouchure, on parle du régime de "Jet", et réciproquement si la tension de surface domine on parle du régime de "Gouttes" où celles-ci se forment juste à la sortie de l'embouchure. De plus les effets visqueux sont à prendre en compte : un jet de liquide visqueux va avoir une dynamique lente, et le temps nécessaire pour sa déformation est plus élevé. Le jet est donc plus affiné que pour un liquide peu visqueux et les gouttes générées sont plus petites. Utada *et al.* [84] ont montrés en microfluidique que dans la limite des nombre de Reynolds faible les deux nombres adimensionnés permettant de déterminer la transition "jetting-dripping" sont le nombre Weber We_{in} et le nombre Capillaire de la phase externe $Ca_{out} = \eta_{out}U_{out}/\gamma$.

Bulles cisillées et écoulement turbulent

Une fois que des bulles sont créées elles n'ont pas nécessairement atteint leur état final. Lorsqu'elles se trouvent dans des écoulements à gradients de vitesse ou d'accélération elles peuvent être subdivisées. Nous avons mentionné l'exemple du phénomène de **tip-streaming** où des grosses bulles produisent à une extrémité des micro-bulles. Ce phénomène est couramment utilisé en microfluidique [85].

Ces grosses bulles peuvent aussi être étirées par cisaillement et se briser à cause de l'instabilité de Rayleigh-Plateau [86], ou si elles sont transportées dans un écoulement de plus petit nombre capillaire se briser lors de leur rétractation, si le temps de rétractation est plus long que le temps de propagation de l'instabilité de Rayleigh-Plateau [87]. C'est typiquement ce qu'il se passe dans un *écoulement turbulent* où localement des objets peuvent être étirées

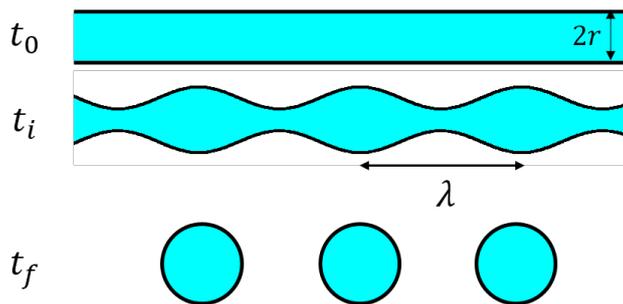


Figure 1.6 – Instabilité de Rayleigh-Plateau sur un jet cylindrique.

momentanément puis se briser en éléments plus petits. La fragmentation d'un objet dans un tel écoulement dépendant du rapport des contraintes inertielles et interfaciales [88] une bulle se fragmente si le nombre de Weber est supérieur à un nombre de Weber critique $We > We_c$ valant entre 3 et 4.7 [89, 90]. Il est alors possible de calculer la taille critique a_H en dessous de laquelle les bulles de rayon R_B ne se brisent plus, appelée *échelle de Hinze* et s'écrivant [56]

$$a_H = 2^{-8/5} \epsilon^{-2/5} \left(\frac{\gamma We_c}{\rho} \right)^{3/5}, \quad (1.18)$$

avec ϵ le taux de dissipation de la turbulence, et γ et ρ la tension de surface et la masse volumique du liquide.

Plus l'écoulement est turbulent plus des objets petits peuvent être formés. Classiquement pour des vagues se brisant dans les océans $a_H \sim 1$ mm, mais en injectant un jet d'air dans un flux de liquide très turbulent ($10^4 < Re < 10^5$) il est possible de produire des bulles dont la taille typique est entre 20 et 100 μm [91].

1.3.3 Commentaire sur les instabilités dans les techniques de moussages

Même si nous avons discuté séparément les mécanismes déstabilisant les interfaces ils peuvent être couplés de façon complexe dans les techniques de moussage. L'exemple de l'entraînement d'air par une vague permet de bien souligner ce dernier point.

Lorsque la crête de la vague se replie avant de plonger dans le liquide des filaments d'eau se forment. Certains filaments se déstabilisent et se brisent pour former des gouttes, qui en tombant dans le liquide entraînent des filets d'air eux même se déstabilisent à cause de l'instabilité de Rayleigh-Plateau et forment des bulles.

D'autres filaments ne se déstabilisent pas et entraînent des films d'air en plongeant dans l'eau. Ces films d'air peuvent se rompre à cause de l'instabilité de Rayleigh Plateau, ou des ondes peuvent se développer à leur surface à cause de l'instabilité de Kelvin-Helmoltz. Si l'amplitude de ces ondes est suffisamment grande elles finissent par former des petits jets d'air qui se déstabilisent alors par l'instabilité de Rayleigh-Plateau. De plus si la vitesse de la chute de la vague est grande après l'impact les écoulements du liquide sont turbulents et les bulles créées peuvent être cisailées en des bulles plus petites. Un phénomène qui semble somme toute assez classique s'avère être *extrêmement riche en mécanismes menant à la production de bulles*, et il peut être compliqué de distinguer la contribution de chaque mécanisme à la distribution finale de bulles.

CHAPITRE 2

Matériaux et Méthodes

Nous avons vu dans la Section 1 deux paramètres clefs pour décrire une mousse à un instant donné, la fraction liquide ϕ et la distribution de taille de bulles, en discutant leur influence sur la stabilité des mousses et le rôle de la physico-chimie. Puis nous avons décrit brièvement quelques instabilités hydrodynamiques responsables de la formation de bulles et jouant un rôle important dans des techniques classiquement utilisées pour produire des mousses.

Ici nous allons tout d'abord aborder la question de la préparation des solutions moussantes et des différents gaz utilisés (Section 2.1). A la suite de quoi nous décrirons dans les Sections 2.2 et 2.3) les dispositifs de génération de bulles que nous avons développés, d'une part les appareils automatisant l'expérience des double seringues et d'autre part les dispositifs de millifluidique. Enfin nous avons mis en place diverses méthodes d'automatisation de mesure de tailles de bulles, présentées dans la Section 2.4, pour pouvoir discuter précisément des distributions de tailles de bulles produites avec les différentes techniques et de leur lien avec les mécanismes de génération de bulles.

2.1 Matériaux

2.1.1 Solutions de tensioactifs

La Figure 2.1 représente l'évolution de la concentration de volume en tensioactifs en fonction de la taille des bulles produites et pour deux fractions liquides différentes $\phi = 3\%$ et $\phi = 36\%$, calculées d'après l'Equation (1.11). On voit que lors de la génération de mousses humides la concentration en tensioactifs diminue peu, et ce même si des petites bulles sont produites. Au contraire lorsque la fraction liquide est très basse la concentration diminue très vite avec la taille des bulles et pour des bulles de 10-20 μm il faut que la concentration initiale (avant moussage) soit *au moins supérieure à 3 CMC*.

Cependant l'adsorption et la désorption des tensioactifs à une interface sont des *processus dynamiques* [92–94], et si une interface est créée plus rapidement que le temps d'adsorption des tensioactifs, alors la tension de surface augmente temporellement résultant en des gradients de tension de surface pouvant affecter la dynamique de génération des bulles [95]. Pour minimiser ce phénomène il faut donc maximiser la vitesse d'adsorption des tensioactifs, c'est à dire utiliser des concentrations en tensioactifs grandes devant la CMC.

Pour toutes ces raisons les expériences de génération de bulles nécessitant des agents stabilisants ont été réalisées en utilisant des solutions de tensioactifs d'une concentration $\mathbf{C}_0 = 10$ CMC. Les solutions sont préparées par dissolution des tensioactifs dans de l'eau ultra-pure (résistivité supérieure à 18 $M\Omega\cdot\text{cm}$, obtenue avec un appareil "Millipore Simplicity 185 filtering device"). Les tensioactifs ont été achetés chez Sigma Aldrich, et utilisés tels quels. Pour chaque expérience des solutions en tensioactifs sont préparées le matin même pour éviter la dégradation des tensioactifs. Les différents tensioactifs utilisés sont résumés

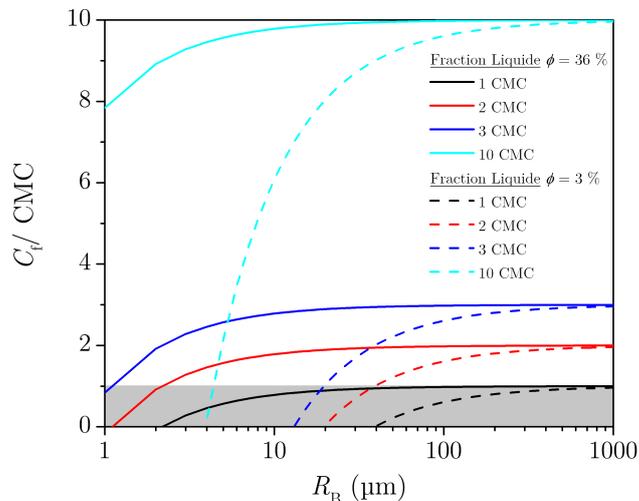


Figure 2.1 – Concentrations finales théoriques en tensioactifs C_f lors de la formation de mousse ayant une fraction liquide $\phi = 36\%$ ou $\phi = 3\%$ en fonction du rayon des bulles R_B (considérées comme monodisperses), pour différentes concentrations initiales en tensioactifs C_0 , calculées d'après l'Equation (1.11). La zone grise correspond à $C_f \leq CMC$.

Tensioactif	Abbréviation	CMC (g/l)	γ (mN/m)	C_0
Sodium Dodecyl Sulfate [97]	SDS	2.3	36	10 CMC
Tetradecyl Trimethyl Amonium Bromide [98]	TTAB	1.3	38	10 CMC
$\beta - C_{12}G_2$ [99]	$C_{12}G_2$	0.1	34	10 CMC
SLES+betaine+MAc [100]	Mélange Bulgare	-	23.8	-
Fairy dishwashing Liquid [101]	Fairy	-	31	30 wt%

Tableau 2.1 – Tensioactifs utilisés.

dans le tableau 2.1 ainsi que les abréviations utilisés tout au long de la discussion, leurs tension de surface γ , leurs CMC respectives, et les concentrations C_0 utilisées dans les expériences.

Enfin nous avons aussi varié la viscosité des solutions utilisées en y ajoutant du glycérol (Sigma Aldrich). Par exemple pour obtenir des viscosités $\eta \sim 2.4$ mPa.s et $\eta \sim 5.8$ mPa.s nous avons préparé des solutions composées respectivement de 30 % et 50 % en masse de glycérol. Soulignons que la valeur de la viscosité de la solution préparée varie avec la température [96].

2.1.2 Gaz

Nous avons vu que le gaz a un rôle important à jouer dans la vie des mousses à la fois lors de la génération à cause des phénomènes de nucléation de bulle (Section 1.3.1), mais aussi lors de son vieillissement (Section 1.2.2). Le paramètre important étant la **solubilité** du gaz dans l'eau nous avons utilisés pour nos expériences différents gaz ayant des solubilités différentes. Celles-ci sont indiquées dans le Tableau 2.2. Le moins soluble de tous est le C_6F_{14} , acheté chez Sigma Aldrich. Il est liquide à température ambiante mais sa température d'ébullition étant d'environ $60^\circ C$ il est très volatile. Il n'est donc pas utilisé pur

mais en *faisant buller de l'air ou de l'azote dedans*, quelques traces suffisant à ralentir le murissement d'une mousse [36]. Les autres gaz, achetés sous forme de bonbonnes chez Air Liquide, sont utilisés purs, soit en remplissant la seringue et en la connectant directement à la bonbonne dans le cas des Doubles-seringues, soit en se servant de la bonbonne comme source de pression pour le contrôleur de pression en millifluidique.

Gaz	CO ₂	N ₂	C ₂ F ₆	C ₆ F ₁₄
Solubilité dans l'eau à 25 ° C (% massique)	0.15	0.0017	0.0015	10 ⁻⁶

Tableau 2.2 – Gaz utilisés.

2.2 La technique des Doubles-seringues

Comme illustré sur la Figure 2.2 à l'état initial un volume de gaz V_G et de solution de tensioactifs V_L sont placés dans une seringue en PVC (Codan Medical) de diamètre D . Cette seringue est reliée à une deuxième seringue de même volume par un tuyau de longueur L et de diamètre d . La mousse est ensuite générée en poussant le gaz et le liquide à une vitesse U à plusieurs reprises à travers le tube les connectant. Si suffisamment de cycles sont effectués tout le gaz est incorporé dans le liquide, et la mousse a un volume $V_{mousse} = V_G + V_L$ et une fraction liquide $\phi = V_L/V_{mousse}$.

Pour réaliser les expériences des Doubles-seringues de façon contrôlée et reproductible nous avons développé successivement deux appareils. Dans les deux cas les pistons sont poussés en opposition de phase - lorsqu'un seringue se vide l'autre se remplit. Le premier appareil (Figure 2.3a) est constitué d'un moteur entraînant des bras par un mouvement de rotation à une fréquence constante ajustable allant de $1/6$ à $1/3$ s⁻¹. La vitesse des pistons est donc **sinusoïdale**, et vaut en moyenne 66 mm.s⁻¹, resp. 33 mm.s⁻¹, et atteint au maximum $U_{max} = 100$ mm.s⁻¹, respectivement $U_{max} = 50$ mm.s⁻¹. Le second appareil (Figure 2.3b) est constitué de deux vérins entraînés par des moteurs pas-à-pas à vitesse contrôlée. Cette vitesse est réglable via une interface Labview. Les pistons sont donc entraînés à vitesse **constante** pouvant aller de 1 à 60 mm.s⁻¹. Soulignons que pour ces deux appareils les seringues sont **horizontales**.

Des seringues de 60 mL ont été utilisées, achetées chez Fisher¹. Nous avons aussi utilisé des tuyaux de différentes longueurs et diamètres internes : $L = 20$ ou 40 cm, et $d = 1.6$ 3.5 ou

1. <https://fr.fishersci.com/fr/>

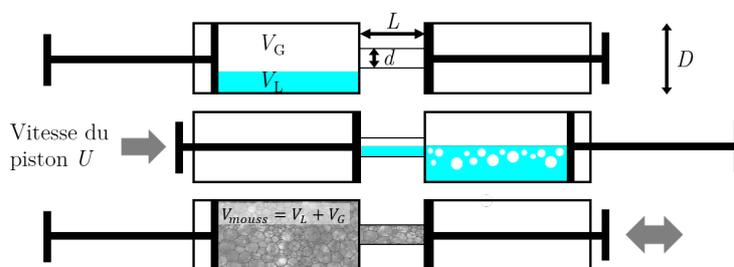


Figure 2.2 – Principe des Doubles-seringues : État initial, après une simple poussée, et après plusieurs poussées.

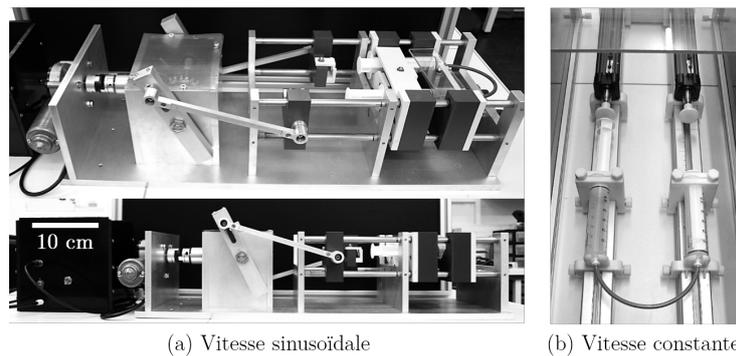


Figure 2.3 – Image des deux appareils utilisés pour la génération de mousse : (a) Deux pistons entraînés par des bras en rotation à fréquence constante ajustable. (b) Deux pistons mécaniques fournissant une poussée à vitesse constante ajustable.

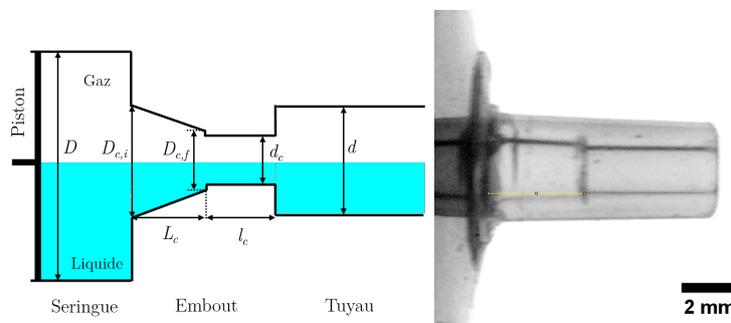


Figure 2.4 – Schéma du système seringue-constriction-tuyau, et image de la constriction. D dépend de la seringue mais dans tous les cas $D_{c,i} \approx 2.4$ mm, $D_{c,f} \approx 1.8$ mm ; $d_c \approx 1.6$ mm, $L_c \approx 3.0$ mm, $l_c \approx 5.0$ mm. d est le diamètre interne du tuyau utilisé.

4.8 mm. Ces tuyaux semi-rigides et opaques (en polyamide) ont été achetés chez Parker². Des connecteurs de chez Promepla³ ont aussi été utilisés pour connecter les seringues aux tuyaux. La géométrie de l'embout est la même pour les deux seringues utilisées et est schématisée sur la Figure 2.4. Cet embout n'est pas rectiligne sur toute sa longueur mais présente une portion convergente de longueur $L_c \approx 2.5$ mm de diamètre initial $D_{c,i} \approx 2.4$ mm et de diamètre final $D_{c,f} \approx 1.8$ mm, suivi d'une portion rectiligne de longueur $l_c \approx 2.5$ mm et de diamètre $d_c \approx 1.6$ mm. Les connecteurs utilisés ont le même diamètre d_c que l'extrémité de cet embout.

2.3 Les géométries millifluidique

Lors de cette thèse différentes géométries millifluidiques ont été utilisées pour tenter d'observer le(s) mécanisme(s) fixant la taille caractéristique des micro-bulles observées dans la technique des Doubles-Seringues. Nous allons tout d'abord expliquer le processus de fabrication que nous avons mis en place pour fabriquer nos **puces millifluidiques**, puis nous décrirons l'instrumentation autour de ces puces permettant d'y contrôler les écoulements de liquide et de gaz. Finalement toutes les géométries utilisées sont schématisés, et la raison de

2. www.parker.com

3. <http://www.promepla.com/>



Figure 2.5 – Schéma en coupe et image d'une puce millifluidique assemblée.

leur conception est succinctement expliquée.

Le processus de fabrication des puces que nous avons mis en place est le suivant :

1. Dessin de la puce avec le logiciel Solidworks⁴ (Logiciel de Conception assistée par ordinateur).
2. Préparation à l'usinage avec le logiciel Esprit⁵ (Logiciel de Fabrication Assistée par Ordinateur). Les différentes vitesses d'usinage à indiquer à Esprit en fonction de la fraise utilisée et du matériau à usiner sont résumées dans le Tableau A.1 de l'Annexe A.1.
3. Usinage de la pièce avec la microfraiseuse dans une plaque de Plexiglas, ou de COC⁶. La procédure complète d'usinage mise en place est décrite dans la l'Annexe A.1.
4. Perçage des arrivées de liquide et de gaz et des trous pour pouvoir sceller la puce.
5. La puce est scellée par *un joint de PDMS* (Sylgard 184) de 3-4 mm d'épaisseur, tenu par une plaque de Plexiglas serrée par des vis.

Un schéma en coupe et un exemple de puce finale prête à l'emploi sont présentés sur la Figure 2.5. Il est classique d'utiliser le micro-fraisage pour fabriquer des puces microfluidiques et millifluidiques, et l'originalité de la technique que nous avons mis en place est l'utilisation d'un joint de PDMS pour sceller la puce. L'avantage notable de ces joints est de permettre aux puces de *résister à des pressions allant jusqu'à environ 2.5 bars* sans fuir, tout en étant *facilement démontables et nettoyables*.

L'alimentation du liquide et du gaz dans les puces millifluidique est contrôlée grâce à un régulateur de pression (OB1 Mark II, Elveflow⁷), alimenté soit par l'air comprimé du laboratoire soit par des bonbonnes de gaz, et géré par ordinateur. Un schéma du dispositif complet est représenté sur la Figure 2.6. Le contrôleur de pression permet de contrôler séparément la **pression** appliquée au liquide P_L (via un réservoir contenant la solution) ou au gaz P_G . Des débitmètres à bille ont parfois été utilisés (achetés chez Radiospares⁸), permettant de mesurer le débit du liquide Q_L et du gaz Q_G et d'imposer une perte de charge contrôlable grâce à une vis.

Nous avons vu que la géométrie des Doubles-Seringues (Figure 2.4 est composée de 2 *constrictions*, les embouts des seringues, et d'un *tuyau de section constante*. Pour étudier séparément le comportement des écoulements diphasiques dans ces différentes portions nous avons conçu plusieurs géométries millifluidiques différentes que nous allons maintenant détailler. Toutes les géométries sont schématisés dans la Figure 2.7, et on notera N_c leur nombre de constrictions.

4. <http://www.solidworks.fr/>

5. <http://www.espritcham.fr/>

6. Cyclo Oléfin Copolymer

7. <http://www.elveflow.com/fr/>

8. <http://fr.rs-online.com/web/>

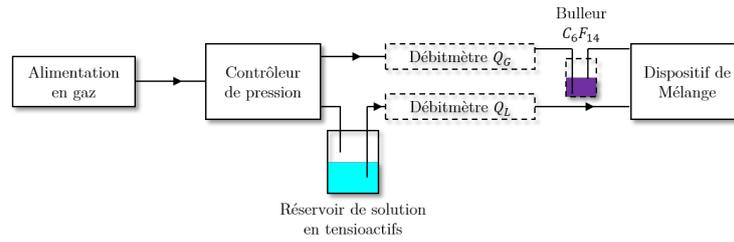


Figure 2.6 – Schéma du dispositif expérimental de millifluidique.

$N_c = 0$: le "Mélange Turbulent"

La première géométrie (Figure 2.7a) est constituée uniquement d'un canal rectiligne de longueur $L = 5$ cm ou $L = 20$ cm et de Section $S = d^2 = 1$ mm². Le canal est placé horizontalement et la chambre précédant le canal est placée verticalement. Ainsi le liquide arrive par le bas et le gaz par le haut. En variant le rapport des pressions P_G/P_L on varie le niveau de l'interface liquide/gaz dans la chambre (donc la fraction liquide de l'écoulement) et les vitesses du gaz et du liquide V_G et V_L .

$N_c = 1$: le "Flow-Focusing"

Ce deuxième type de puce millifluidique (Figure 2.7b) est bien connue en microfluidique car elle permet de générer de façon continue des bulles très monodisperses [5, 102, 103]. Nous montrons dans la Section 3 que des bulles millimétriques se forment à l'entrée de la constriction des Doubles-seringues, et nous avons conçu ces puces pour étudier l'influence de la géométrie de cette constriction sur la génération de ces bulles. Nous utilisons deux types de puces de Flow-focusing : l'une où la *constriction est rectiligne*, l'autre où elle est composée d'un *cône puis d'une portion rectiligne* comme l'embout des Doubles-seringues. Au total quatre puces ont été utilisées : deux de types rectangulaire et deux de types conique. Les dimensions respectives de chacune de ces puces sont résumées dans le Tableau 2.3. Les constriction ont une profondeur h égale à la largeur d_c de la portion rectiligne, et les autres zones ont une profondeur H égale à la largeur L du canal de sortie. En variant le rapport des pressions P_G/P_L nous verrons comment la taille des bulles produites et leur fréquence de production varient. D'autre part nous rapporterons comment les bulles millimétriques se comportent lorsqu'elles sortent de la constriction.

Type	$d_c(=h)$ (mm)	D_c (mm)	l_c (mm)	L_c (mm)	$D(=H)$ (mm)
"Rectangulaire 1"	1.4	-	9	-	3.1
"Rectangulaire 2"	2	-	5	-	5
"Cône 1"	1.4	3.1	4	5	3.1
"Cône 2"	2	5	2.5	2.5	5

Tableau 2.3 – Dimensions des différentes géométries "Flow-Focusing" utilisées.

$N_c = 8$: Doubles-seringues "Multi-constrictions"

Ce dernier type de géométrie (Figure 2.7c) est composé de 8 constriction. Plutôt que de l'utiliser avec le système de contrôleur de pression comme les deux géométries précédentes nous avons choisis de l'utiliser avec les Doubles-seringues en la *substituant au tuyau reliant les seringues*. D'une longueur totale de 20 cm ces puces sont reliées aux seringues par deux

tuyaux de 1.6 mm de diamètre et d'environ 3 cm de long. Le rôle de cette géométrie était d'étudier l'influence des constriction sur la quantité de mousses générée et sur la taille des bulles produites. De plus étant transparentes elles ont permis d'observer le comportement des bulles dans les constriction. Nous avons utilisé 3 puces différentes dont les dimensions sont résumées dans le Tableau 2.4. Nous avons varié à la fois la section des constriction et celles des canaux les connectant, pour étudier l'influence de la taille de la constriction et du rapport d'aspect $(D/d_c)^2$.

Type	$d_c(=h)$ (mm)	l_c (mm)	$D(=H)$ (mm)	L (mm)	Rapport d'aspect $(D/d_c)^2$
"MC 1"	1.4	10	3.1	13	~ 5
"MC 2"	1.4	10	4.4	13	~ 10
"MC 3"	1	10	3.1	13	~ 10

Tableau 2.4 – Dimensions des différentes géométries des puces à 8 constriction utilisées.

2.4 Mesure de la taille des bulles

La taille des bulles et leur distribution de tailles jouent un rôle fondamental dans les propriétés finales des mousses et doivent donc être connus avec une certaine précision. Des méthodes optiques (diffusion de lumière [104], balayage laser [105]) ou acoustiques ([106]) ont été développées, qui sont efficaces pour déterminer les tailles moyennes des bulles mais sont peu précises à propos des distributions. Par simplicité et pour leur coût des méthodes d'imagerie classique sont donc préférables pour déterminer précisément les tailles de bulles. Cependant à cause de la différence d'indices optiques entre le gaz et le liquide, et de la courbure des interfaces, les bulles interfèrent fortement avec la lumière [107] et il peut être difficile d'obtenir des images dont le traitement soit automatisable et fiable. Nous distinguerons le cas où les tailles des bulles sont mesurées directement au sein du canal (Section 2.4.1) du cas où les bulles sont mesurées à posteriori une fois que la mousse est produite (Section 2.4.2). Soulignons que tous les traitements d'images sont effectués en utilisant le logiciel ImageJ⁹.

2.4.1 Mesure in-situ

Toutes les observations des écoulements, avec les Doubles-seringues ou avec les puces millifluidiques, ont été réalisées grâce à une caméra rapide Photron Fastcam SA3. Dans le cas du Mélange Turbulent nous nous intéressons à la génération de micro-bulles dont nous avons mesuré la taille manuellement sous ImageJ. Pour ces expériences la caméra était équipée du zoom, et la résolution de l'image n'était pas assez bonne pour pouvoir automatiser le traitement. Un exemple de mesure de taille de bulles est montré sur la Figure 2.8. Compte tenue des erreurs de mesures nous avons mesuré systématiquement au moins deux cents bulles pour obtenir des distributions de taille de bulles fiables.

Dans le cas du Flow-Focusing nous avons mesuré la taille des bulles millimétrique de la façon suivante : Après avoir binarisé une image ("Make Binary") l'outil "Analyse Particle" permet de mesurer la surface apparente S_B de la bulle dans la constriction, son diamètre d_B , et sa longueur L_B . Si la bulle est quasiment sphérique ($L_B \sim d_B$) on en déduit le rayon de la bulle $R_B = \sqrt{S_B/\pi}$. Si la bulle est allongée ($L_B \gg d_B$) comme elles n'ont généralement pas une forme symétrique il n'est pas facile de connaître exactement leur volume V_B et on fait l'approximation $V_B = S_A d_B$. Or le volume de la bulle sphérique s'écrit $V_B = 4/3\pi R_B^3$ et l'on peut alors calculer son rayon

9. Disponible gratuitement ici : <http://imagej.nih.gov/ij/>

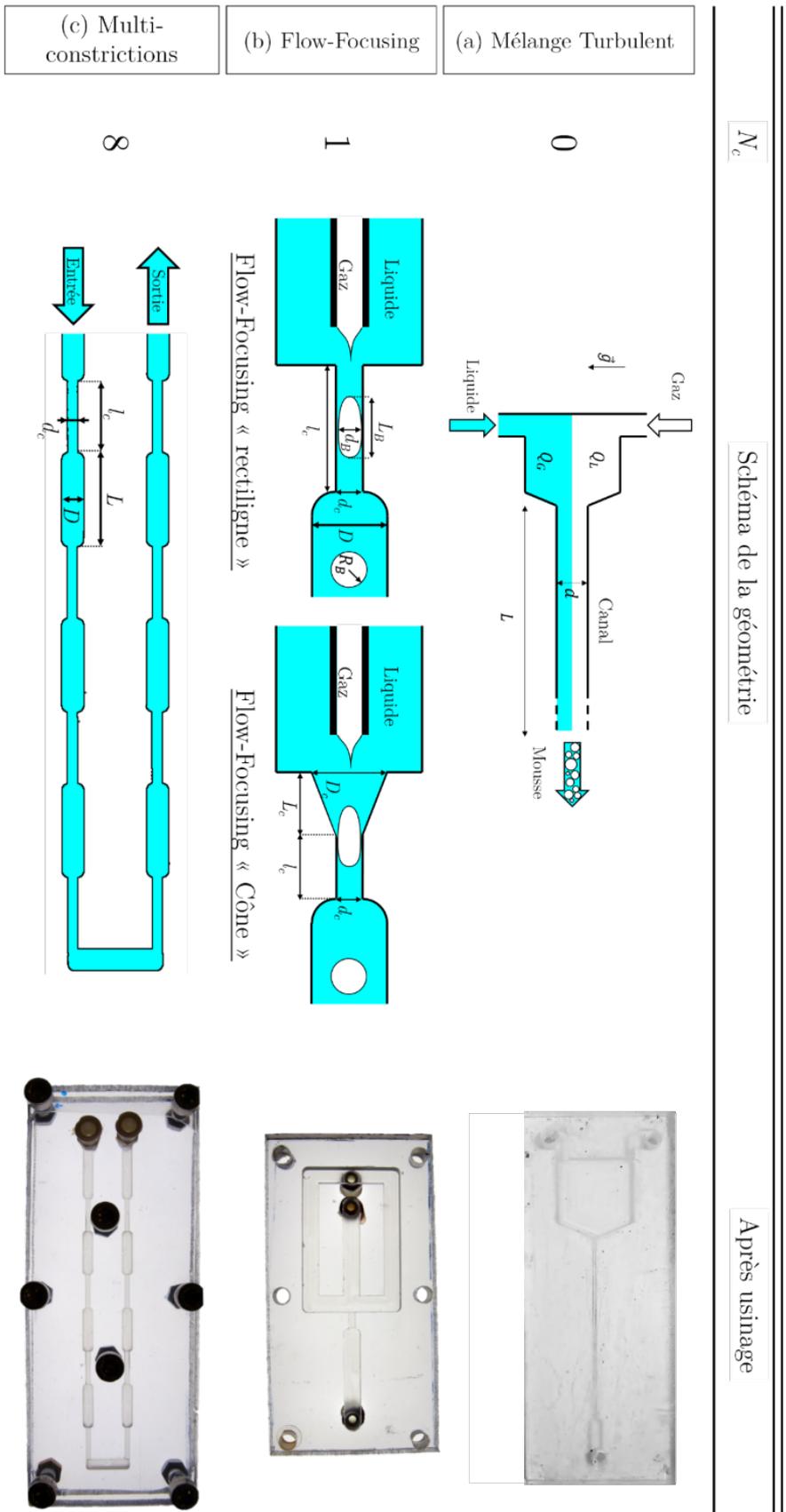


Figure 2.7 – Schémas des différentes géométries microfluidiques utilisées, constituées de N_c constrictions. Pour le Mélange Turbulent la longueur du tuyau est $L = 5$ cm ou $L = 20$ cm et sa section est $d^2 = 1$ mm². Les dimensions représentées sur les schémas des géométries "Flow-focusing" et "Multi-constrictions" sont résumées respectivement dans les Tableaux 2.3, et 2.4.

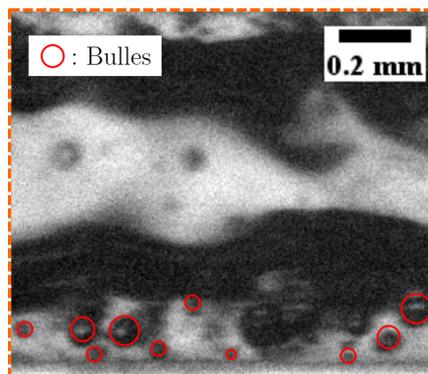


Figure 2.8 – Zoom sur un écoulement au sein du canal du Mélange Turbulent, et mesure de taille de bulles.

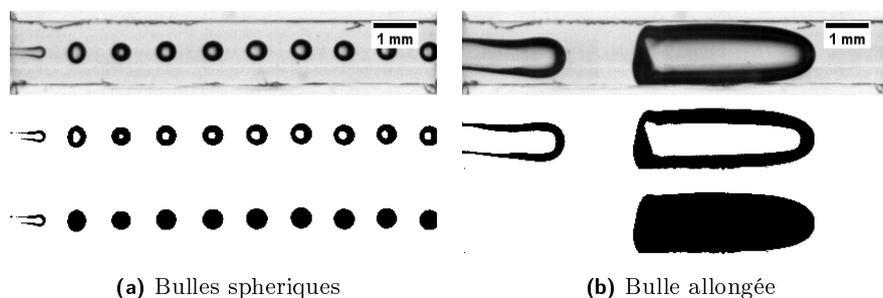


Figure 2.9 – Mesures de bulles dans la constriction d'une géométrie Flow-Focusing.

Dimensions	L_B (mm)	d_B (mm)	S_B (mm ²)	R_B (mm)
Bulles sphériques	0.47	0.47	0.17	0.23
Bulle allongée	4.13	1.40	5.11	1.71

Tableau 2.5 – Mesure des dimensions des bulles de la Figure 2.9.

$$R_B = \left(\frac{3S_B d_B}{4\pi} \right)^{1/3}. \quad (2.1)$$

Plus la bulle est grande plus l'erreur due à cette approximation est faible. La mesure est effectuée sur plusieurs bulles et l'erreur sur la mesure est une estimation tenant compte l'erreur due à cette approximation et de l'écart-type mesuré. La Figure 2.9 montre l'exemple du traitement d'image pour des bulles sphériques dans une constriction 2.9a et une bulle allongée 2.9b, et le Tableau 2.5 résume les tailles de bulles mesurées.

2.4.2 Mesure après la génération de la mousse

Pour caractériser les mousses après leur génération nous avons développé plusieurs méthodes d'imagerie classique où des bulles sont déposées sur un support et des images sont prises grâce à un microscope puis traitées numériquement. Ces techniques permettent la caractérisation de mousse constituées de bulles de rayon $R_B \geq 5 \mu\text{m}$. Nous avons utilisé deux supports différents pour imagier les bulles : Dans le premier cas elles

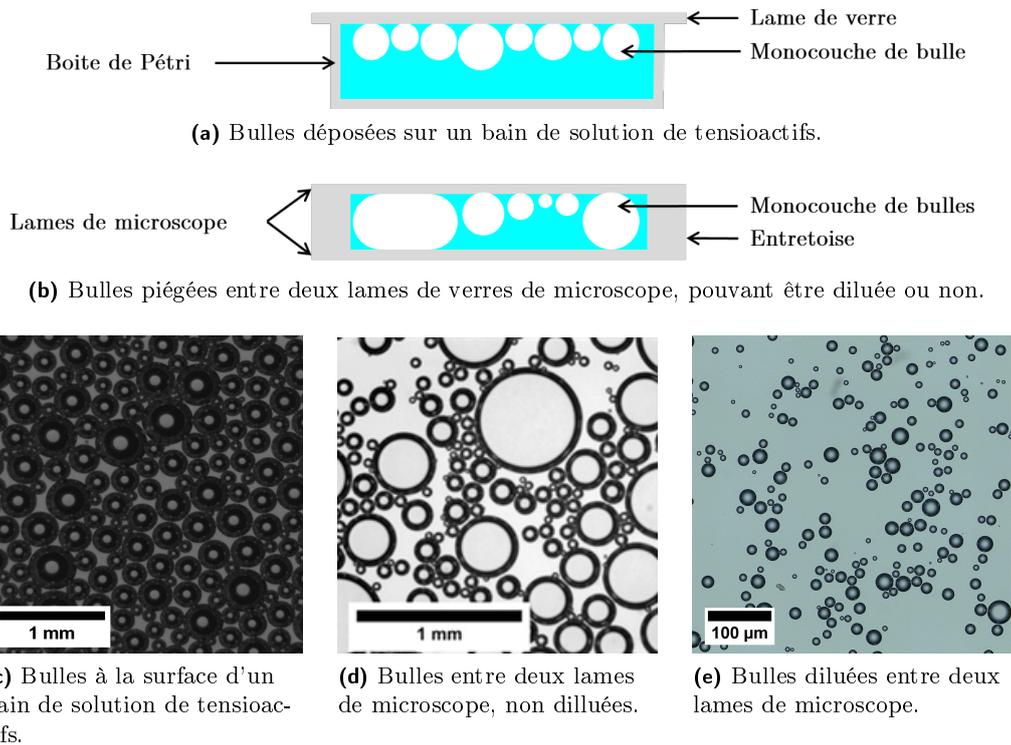


Figure 2.10 – Schéma des dispositifs et images typiques de bulles déposées sur une solution de tensioactifs ou entre des lames de microscope.

sont déposées sur un bain de solution de tensioactifs et recouverte par une lame de verre (Figure 2.10a), dans le deuxième cas elles sont piégées entre deux lames de verres séparées par des entretoises (Figure 2.10b). Le dépôt des bulles se fait en les prélevant à l'aide d'une petite spatule d'un amas de mousse fraîchement produit.

Les images obtenues et le traitement qui s'en suit dépendent alors de la *séparation des bulles* sur le support. La Figure 2.13 montre des bulles collées les unes contre les autres à la surface d'un bain en tensioactifs. Les Figures 2.10d et 2.10e montrent elles des bulles piégées entre deux lames de microscopes, ces bulles étaient collées dans le premier cas et séparées dans le deuxième. Cette séparation, assurée par *l'addition de quelques gouttes de solution de tensioactifs* sur le dépôt de mousse, permet de faciliter grandement le traitement des images. Celui-ci est décrit dans la Section 2.4.2.1. Le traitement des images dans le cas de bulles non diluées est quant à lui présenté dans la Section 2.4.2.2.

2.4.2.1 Monocouche de bulles diluées entre deux lames de microscope

Si les bulles ont été déposées sur une lame de microscope et diluées par l'ajout de quelques gouttes de la solution mère en tensioactifs pour assurer leur séparation il est alors facile d'imager ce dépôt de bulles à l'aide d'un microscope. Une petite portion d'une image typique obtenue est montrée sur la Figure 2.10e. Pour obtenir la distribution de tailles de bulles, l'image est d'abord binarisée puis traitée à l'aide de l'algorithme de "Watershed". L'image de la Figure 2.11a est alors obtenue. Finalement l'outil "Analyse Particles" d'ImageJ permet de mesurer la taille des bulles dont un exemple de distribution est tracé sur la Figure 2.11b. Soulignons que les bulles dont la taille est supérieure à l'espacement entre les deux lames de microscope prennent la forme de pancakes et une correction au traitement d'image doit être apportées pour connaître leur rayon réel, comme expliqué dans la Sec-

tion 2.4.2.4.

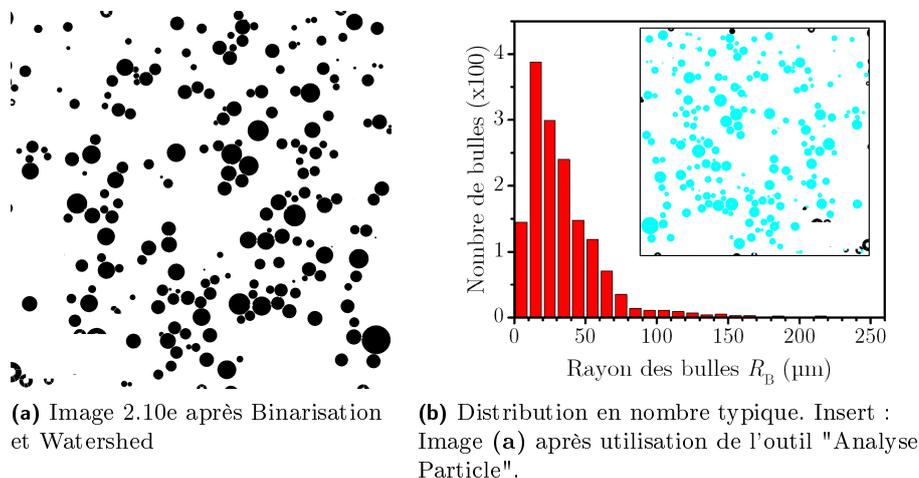


Figure 2.11 – Mesure de la taille de bulles d'une monocouche de bulles diluées.

Cette méthode est idéale pour obtenir la distribution de petites bulles dont le diamètre va de quelques microns à quelques centaines de microns. Cependant comme les bulles sont plus espacées que lorsqu'elles ne sont pas diluées pour en imager un grand nombre il faut acquérir beaucoup d'images, processus long s'il est effectué manuellement durant lequel la mousse risque de vieillir et la taille des bulles changer. L'utilisation d'un microscope numérique Keyence¹⁰ VHX Series 2000 dont la plateforme est motorisée nous a permis d'automatiser l'acquisition d'images pour couvrir en environ 1 minute une surface de l'ordre de 4 cm² avec le zoom x200. Nous avons utilisé exclusivement cette méthode pour *caractériser les mousses produites avec le dispositif des Doubles-seringues allant à une vitesse constante*.

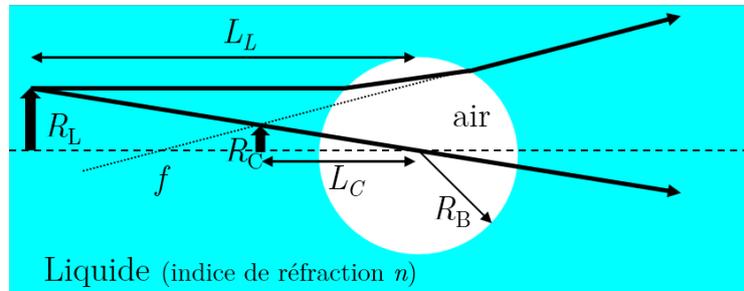
2.4.2.2 Monocouches de bulles non diluées

Si les bulles sont mal séparées il est difficile de mesurer le rayon des bulles directement car la détection des bords est compliquée. Il est alors intéressant d'exploiter le fait qu'une bulle se comporte comme une lentille sphérique inversée créant une image virtuelle d'un objet donnée que l'on peut alors mesurer, comme décrit dans notre article [108]. Compte tenu de la symétrie du problème nous avons choisi d'utiliser une source de lumière circulaire de rayon R_L et située à une distance L_L des bulles, dont nous détectons l'image créée par les bulles. Nous souhaitons déterminer le lien entre la taille de l'image créée R_C , la taille réelle de la source lumineuse R_L , et la taille des bulles R_B . Le schéma optique de ce problème est représenté sur la Figure 2.12a, et celui du dispositif utilisé sur la Figure 2.12b. Enfin la Figure 2.12c montre l'exemple de différents objets observés à travers des monocouches de bulles.

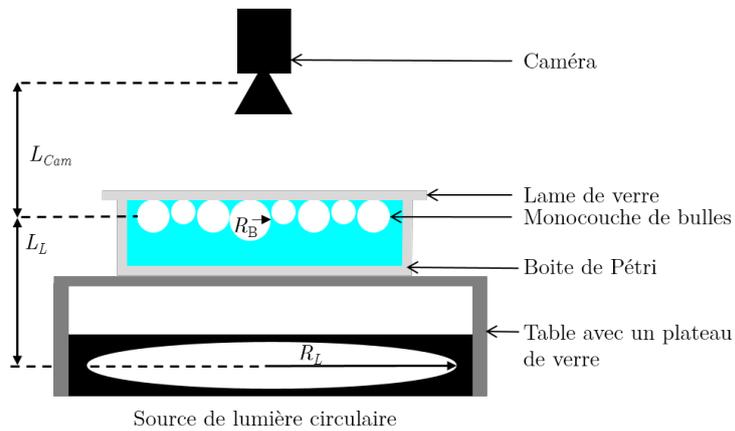
Si l'on considère une bulle de rayon R_B comme une lentille sphérique d'indice de réfraction $n' \sim 1$ alors sa distance focale f s'écrit

$$\frac{1}{f} = 2(n-1)\frac{1}{R_B}. \quad (2.2)$$

10. <http://www.keyence.fr/>



(a) Schéma du dispositif d'imagerie d'un objet circulaire de rayon R_L à travers une couche de bulles.



(b) Image d'un objet de dimension R_L à travers une bulle dans de l'eau (schéma non à l'échelle).



(c) Mousses reposant sur un bain d'une solution de tensioactifs contenant un colorant, un pochoir ayant été placé entre la source de lumière et les bulles pour produire les images réfractées à chaque interface bulle/liquide. © L.Lehoux, E.Boutillon.

Figure 2.12 – Images d'un objet à travers une bulle.

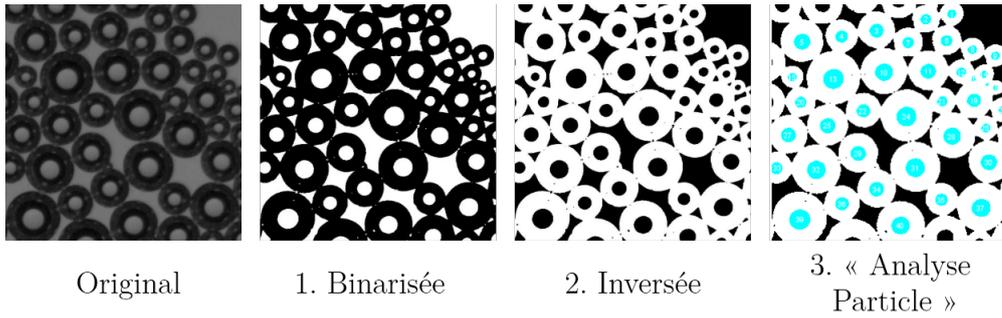


Figure 2.13 – Illustration d'un traitement d'image typique pour des bulles non séparées.

Ainsi pour une bulle de rayon $100 \mu\text{m}$ dans de l'eau la distance focale vaut $f = 150 \mu\text{m}$, donc très proche de la bulle. La relation entre la distance L_L (distance entre la source lumineuse et le centre de la bulle), la distance L_C (distance entre l'image virtuelle de l'objet et le centre de la bulle), et la distance focale f s'écrit simplement

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{L_C} - \frac{1}{L_L}. \quad (2.3)$$

De plus avec de simple considération géométrique on peut écrire

$$\frac{L_L}{L_C} = \frac{R_L}{R_C}. \quad (2.4)$$

En combinant les Equations (2.3) et (2.4) on peut alors réécrire l'Equation (2.2)

$$R_B = 2(n-1)L_L \frac{R_C}{R_L - R_C}. \quad (2.5)$$

Finalement comme dans nos expériences la taille de l'image mesurée est bien plus petite que la taille de l'objet ($R_L \sim 1000R_C$) cette Equation peut se simplifier comme

$$R_B = 2(n-1) \frac{L_L}{R_L} R_C. \quad (2.6)$$

Le traitement de l'image s'effectue grâce à ImageJ et est illustré sur la Figure 2.13. Ce traitement est le suivant :

1. L'image est binarisée
2. L'image est inversée
3. L'outil "Analyse Particules" permet de détecter les objets circulaires et d'en mesurer la surface S_C . Cette surface peut alors être convertie en rayon par l'Equation $R_C = \sqrt{S_C/\pi}$.

L'Equation (2.6) permet alors de déduire le rayon R_B de chaque bulle et de tracer la distribution de taille de l'échantillon. Nous avons mesuré pour différentes sources circulaires de rayons R_L (15 mm, 30 mm, 45 mm, et 47 mm) les valeurs de R_B et R_C . Ces résultats sont montrés sur la Figure 2.14, et comparés à l'Equation (2.6) tracées pour les différentes valeurs de R_L . On voit que dans chaque cas la théorie et les résultats expérimentaux sont très bien corrélés tant que les bulles ne sont pas trop grandes mais qu'une déviation finie apparaît systématiquement. Pour des bulles dont la taille est inférieure à $200 \mu\text{m}$ cette déviation est négligeable, aussi avons-nous utilisé cette méthode pour *caractériser les mousses produites avec le dispositif des Doubles-seringues allant à une vitesse sinusoïdale*.

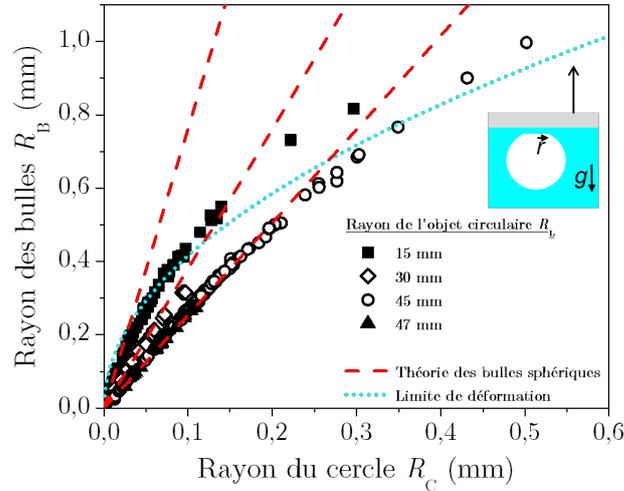


Figure 2.14 – Relation entre le rayon de la bulle R_B et celui de l'image de la source de lumière circulaire R_C , pour différentes tailles R_L de la source. Les lignes en tirets noirs correspondent à l'Equation (2.6), tandis que celle en tirets gris correspond à la limite à laquelle une déviation par rapport à la théorie apparaît à cause de la non-sphéricité de la bulle, donnée par l'Equation (2.9).

La déviation constatée est due au fait que l'Equation (2.6) n'est valable *que tant que la bulle reste sphérique*. Si celle-ci est déformée une correction doit être effectuée. Nous allons voir maintenant que dans nos techniques de mesure il existe deux phénomènes responsables de la déformation des bulles. Ces deux phénomènes sont décrits dans les Sections 2.4.2.3 et 2.4.2.4, et nous y discutons les corrections à apporter pour connaître la taille réelle des bulles ainsi déformées.

2.4.2.3 Déformation due à la poussée d'Archimède

Dans le cas de bulles recouvertes par une lame de verre la déformation provient de la **poussée d'Archimède** compressant les bulles contre la lame. Tant que la taille de la bulle est inférieure à la longueur capillaire la forme de la bulle peut alors être considérée comme celle d'une sphère tronquée, comme illustré sur l'insert de la Figure 2.14. A l'équilibre la déformation de la bulle compensant les forces de poussées on peut écrire

$$\frac{4}{3}\pi R_B^3 \Delta\rho g = \pi r^2 \frac{2\gamma}{R_B}, \quad (2.7)$$

avec γ la tension de surface, $\Delta\rho$ la différence de masse volumique, g la gravité, r la rayon de la zone aplatie de la bulle, et $2\gamma/\rho$ la pression de Laplace de la bulle. On en déduit

$$r = \sqrt{\frac{2}{3} \frac{R_B^2}{l_c}}, \quad (2.8)$$

où $l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$ est la longueur capillaire. Dès que la taille de l'objet virtuel est du même ordre de grandeur que la taille de cette zone plate ($R_c \sim r$) les rayons lumineux ne suivent plus le même chemin que dans le cas d'une lentille sphérique, et on s'attend à ce que les données expérimentales ne suivent plus la simple loi donnée par l'Equation (2.6) lorsque

$$R_B \geq \left(\frac{2}{3}\right)^{1/4} \sqrt{R_C l_c}. \quad (2.9)$$

Nous avons vérifié ceci pour différentes sources lumineuses de rayon R_L , et ceci est illustré sur la Figure 2.14 : le rayon des bulles R_B évolue en fonction du rayon de l'image de la source lumineuse R_C suivant l'Equation (2.6) tant que la condition donnée par l'Equation (2.9) n'est pas vérifiée. Dès que cette condition est remplie $R_B(R_C)$ dévie alors de la théorie.

2.4.2.4 Déformation due au confinement entre deux lames

Lorsque les bulles sont entre deux lames elle peuvent être déformée si leur diamètre $D_B = 2R_B$ est plus grand que la hauteur $2h$ des entretoises séparant les deux lames de microscope. Pour estimer la forme de la bulle lorsqu'elle est compressée entre les deux lames nous avons effectué des simulations via Surface Evolver [109] (disponible ici : <http://www.susqu.edu/brakke/evolver/evolver.html>). Il s'avère que cette forme ne diffère que de très peu d'une forme en "pancake", et que l'on peut donc utiliser la relation suivante pour calculer le rayon réel de la bulle

$$R_B = \left[\frac{3}{4\pi} \left(2\pi h(R_P - h)^2 + \pi^2 h^2(R_P - h) + \frac{4}{3}\pi h^3 \right) \right]^{1/3}, \quad (2.10)$$

où R_P est le rayon apparent de la bulle (dans la plan) tel que $R_P = R_C + \delta$ où delta et la taille de l'anneau noir schématisé sur l'insert de la Figure 2.15. Sachant que les bords du pancake réfractent la lumière de la même façon qu'une bulle sphérique on peut utiliser l'Equation (2.6) pour écrire

$$h = 2(n-1) \frac{L_L}{R_L} (h - \delta), \quad (2.11)$$

donnant

$$h - \delta = \alpha h, \quad (2.12)$$

avec $\alpha = \frac{1}{2(n-1)} \frac{R_L}{L_L}$.

En combinant ces expressions avec l'Equation (2.10) on obtient une relation entre R_B et R_C lorsque $R_B \geq h$

$$R_B = \left[\frac{3}{2} h(R_C - \alpha h)^2 + \frac{3\pi}{4} h^2(R_C - \alpha h) + h^3 \right]^{1/3}. \quad (2.13)$$

Avec les équations (2.6) et (2.13) on peut donc automatiser totalement la mesure de taille de bulles par ordinateur. Simples à mettre en œuvre, elles permettent de caractériser efficacement la distribution de taille des bulles d'une mousse, mais elles ont cependant quelques limites, la difficulté principale étant la formation d'une monocouche de bulles stable le temps de la mesure. Par exemple si les bulles sont très polydisperses les plus petites peuvent alors se glisser sous les plus grosses. La dilution et la compression entre deux lames de verres permettent de mécaniquement séparer les bulles, rendant cette technique plus adéquate pour les mousses de bulles polydisperses. La question de la stabilité se pose lorsque le temps d'acquisition d'image devient long par rapport au taux de coalescence et de murissement. La dilution et la compression en séparant les bulles les unes des autres permet donc, en plus de faciliter la mesure, d'aussi réduire le vieillissement de la monocouche de bulles.

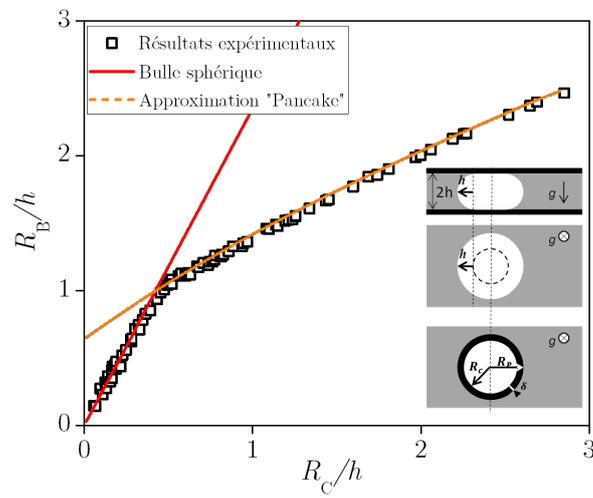


Figure 2.15 – Relation entre le rayon de la bulle R_B et celui de l'image de la source circulaire R_C pour une taille de la source $R_L = 45 \mu\text{m}$, adimensionnés par la demi-hauteur des entretoises $h = 75 \mu\text{m}$ ici. La ligne continue correspond à la théorie des petites bulles non déformées suivant l'Equation (2.6), tandis que la ligne en tirets correspond à l'approximation du "pancake" (2.13). Les deux approximations sont utilisées sans paramètre ajustable.

CHAPITRE 3

Doubles-seringues

L'étude de la technique des Doubles-seringues est l'objet principal de cette seconde partie. Constituée de deux seringues reliées par un tuyau millimétrique, la mousse y est formée par passages successifs de la solution moussante d'une seringue à l'autre. La Figure 3.1 montre l'exemple de trois mousses de fraction liquide différentes (30 %, 10 %, et 3 %) produites avec les Doubles-seringues. Plus la fraction liquide est basse plus la mousse prend la forme de "spaghetti", preuve qu'elle est constituée de bulles micrométriques. C'est un des rares moyens à notre connaissance permettant de faire des mousses de petites bulles à aussi basse fraction liquide. Comprendre *comment les bulles sont formées* dans ce dispositif permettrait de concevoir une nouvelle technique où l'on pourrait contrôler indépendamment la taille des bulles et la fraction liquide de la mousse, chose impossible actuellement.

Nous avons détaillés dans la Section 2.2 les appareils que nous avons développés pour effectuer des expériences de façon contrôlée. Dans les deux cas deux seringues sont fixées sur un support. Le premier appareil permet de pousser les pistons des seringues en opposition de phase (l'un se remplit lorsque l'autre se vide) avec une vitesse **sinusoïdale**, tandis que le second pousse les pistons à vitesse **constante**.

Un moyen indirect d'étudier les mécanismes contrôlant la génération des bulles est de mesurer les distributions en nombre des tailles de bulles des mousses produites. Pour cela nous avons développé plusieurs techniques de mesure de tailles de bulle, toutes basées sur de la simple imagerie optique, et détaillées dans la Section 2.4.

Dans la Section 3.1 nous allons d'abord voir comment la distribution de taille de bulles produites à partir d'une solution de SDS et d'un mélange d'air et de C_6F_{14} dépend des paramètres ajustables de l'appareil. Dans la Section 3.2 nous étudierons comment la géométrie des seringues et du tuyau les connectant affecte la distribution de taille de bulles. Finalement nous finirons la caractérisation de cette technique dans la Section 3.3 en variant la physico-chimie de la solution moussante. A la lumière de visualisations effectuées avec

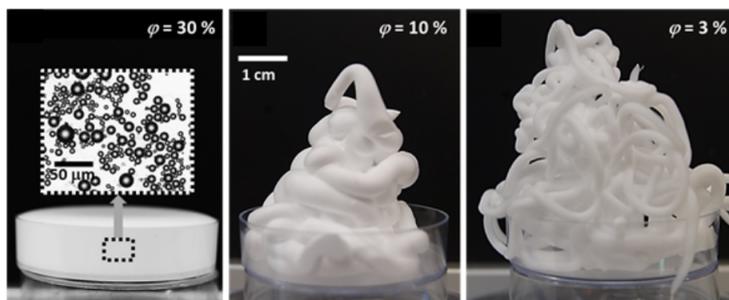


Figure 3.1 – Mousses typiques de diverses fractions liquide obtenues en utilisant la technique des Doubles-seringues.

une caméra rapide nous verrons dans la Section 3.4 comment tous ces résultats peuvent être mis ensemble pour discuter les *mécanismes de génération et fragmentation de bulles en jeu dans la technique des Doubles-seringues*.

3.1 Influence des paramètres de l'appareil : vitesse, nombre de cycles, et fraction liquide

Nous allons voir dans cette section comment les paramètres de l'appareil peuvent influencer la distribution de taille des bulles produites avec la technique des Doubles-seringues. Nous avons varié successivement la vitesse des pistons U , le nombre de cycles N (un cycle étant un aller retour des pistons), et la fraction liquide ϕ , en regardant le lien entre ces différents paramètres. Toutes les expériences ici sont réalisées en utilisant une solution de SDS à une concentration de 10 CMC, et avec de l'air contenant des traces de C_6F_{14} . Les seringues utilisées (décrites dans la Section 2.2) ont un volume de 60 mL et sont reliées par un tuyau de 20 cm de long et de diamètre interne 3.5 mm. Rappelons que nous avons définis dans la Section 2.2 la fraction liquide ϕ comme le rapport du volume de liquide placé dans la seringue sur le volume de la seringue.

Voyons d'abord qualitativement comment la mousse change en fonction de la vitesse et du nombre de cycles. La Figure 3.2 montre des mousses contenues dans les seringues après leur génération avec le dispositif à vitesse constante. Dans ce cas nous avons choisi $\phi = 15\%$. Au bout d'un cycle à 10 mm.s^{-1} (Figure 3.2a) très peu d'air a été incorporé dans la solution et on obtient un liquide bulleux qui a l'air exclusivement constitué de grosses bulles. Au contraire après un cycle à 50 mm.s^{-1} (Figure 3.2b) une grande partie de la solution a moussé. La mousse obtenue est très blanche, constituée de quelques grosses bulles au milieu de petites bulles dont on ne peut pas évaluer la taille à l'œil nu. Elle a cette couleur car elle **disperse** énormément la lumière, ce qui nous indique que nous sommes en présence de *bulles micrométriques*.

Au bout de 2 cycles à 10 mm.s^{-1} (Figure 3.2c) une plus grande partie de la solution a moussé qu'au premier cycle mais on distingue encore clairement des grosses bulles au milieu de petites bulles. A 50 mm.s^{-1} (Figure 3.2d) la seringue est complètement remplie de mousse ayant l'aspect d'une mousse à raser constituée uniquement de micro-bulles. Ces premières expériences semblent donc **suggérer** que *la taille des bulles diminue lorsque la vitesse ou le nombre de cycles augmente, et que la quantité de gaz incorporée dans le liquide augmente avec la vitesse et le nombre de cycles*.

Voyons maintenant plus quantitativement comment varie la taille des bulles avec ϕ , N , et U . Pour cela nous comparons systématiquement les distributions en nombre définies par l'Equation (1.2) dans la Section 1.1. Si les mousses ont été générées avec le dispositif à vitesse constante elles sont caractérisées grâce à la méthode où les bulles sont piégées entre deux lames de verres (Section 2.4.2.1), ou si elles ont été générées avec le dispositif à vitesse sinusoïdale elles sont caractérisées avec la méthode où les bulles sont recouverte par une lame de verre à la surface d'un bain de solution en tensioactifs (Section 2.4.2.2)¹. Pour chaque caractérisation et ce quelle que soit la méthode utilisée nous nous assurons de mesurer quelques milliers de bulles pour obtenir des distributions fiables et reproductibles. Nous discutons systématiquement les distributions de taille de bulles $PDF(R_B)$ (permettant de discuter *la taille caractéristique de la distribution* $\widehat{R_B}$) et $PDF(R_B/\langle R_B \rangle)$ (permettant de discuter *l'évolution de la forme de la distribution*).

1. U variable, $\phi = 15\%$, $N = 1$

Nous avons tout d'abord varié la vitesse des pistons des deux dispositifs (de 20 à 100 mm.s^{-1}),

1. La raison de cette différence est historique et non pas scientifique.

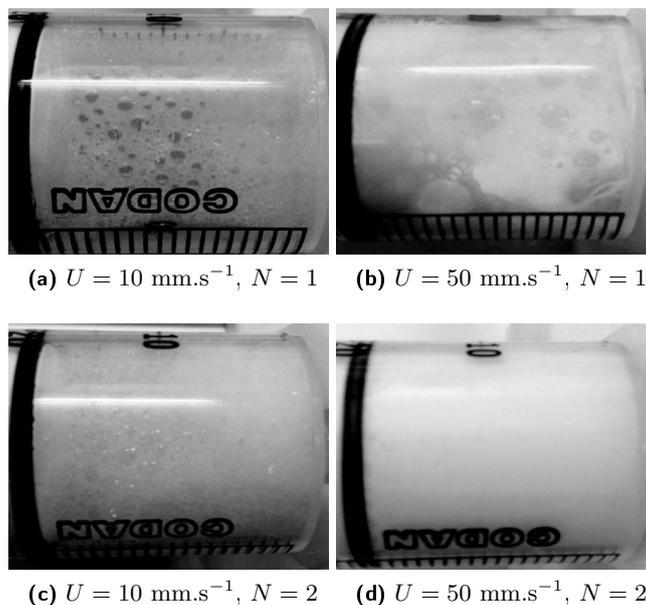


Figure 3.2 – Influence de la vitesse des pistons : aspect de la mousse obtenue après $N = 1$ cycle ou $N = 2$ cycles, pour deux vitesses U différentes.

avec une fraction liquide de 15 %, et nous avons mesuré après un cycle les distributions de taille de bulles. La Figure 3.4a montre les distributions obtenues.

Nous avons observé précédemment qu'après un cycle pour toutes vitesses du piston (entre 10 à 50 mm.s^{-1}) la mousse contient toujours des bulles millimétriques. Or ici nous constatons que même après un seul cycle le nombre de ces bulles millimétriques est déjà négligeable devant le nombre de micro-bulles quelle que soit la vitesse du piston. Les mousses produites pendant le premier cycle sont constituées de bulles dont le rayon varie entre 5 à 150 μm et ont toutes une *taille caractéristique* comprise entre 15 et 25 μm . *Seule la largeur des distributions évolue*, diminuant lorsque la vitesse du piston augmente. Les distributions deviennent donc de plus en plus piquées et décroissent exponentiellement. Les densités de probabilités normalisées (droite de la Figure 3.4a) présentent un pic puis une décroissance linéaire, et se superposent très bien pour toutes les valeurs des vitesses testées. La forme de la distribution de taille de bulles est en première approximation indépendante de la vitesse du piston.

L'influence de la vitesse sur le processus de génération est souvent discutée par la puissance consommée PI, définie dans notre cas comme

$$PI = Q\Delta P, \quad (3.1)$$

avec $Q = US_P$ le débit moyen de liquide dépendant de la vitesse U est de la section de la seringue, et ΔP la pression imposées lorsque les pistons avancent. Nous avons constaté qu'à cause de la friction des pistons sur les bords des seringues la pression dans les seringues n'est pas égale à la pression atmosphérique mais légèrement supérieure : $\Delta P \approx 1.2$ bar. Nous pouvons donc calculer qu'entre 10 et 50 mm.s^{-1} la puissance nécessaire varie environ entre 5 et 20 Watts. Contrairement à d'autres techniques industrielles *la taille typique des bulles produites ne change pas significativement* alors que la puissance requise varie d'un facteur 4.

2. U fixé, $\phi = 3\%$ ou 15% , N variable

Nous avons donc vu que la taille caractéristiques \widehat{R}_B des bulles produites ne change pas de

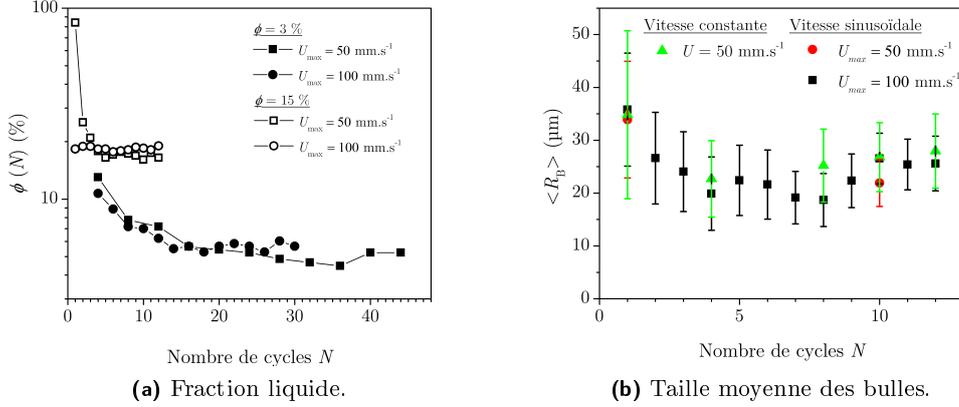


Figure 3.3 – Evolution de la fraction liquide de la mousse $\phi(N)$ (Equation (3.2)) et de la taille moyenne des bulles avec le nombre de cycles N .

façon notoire avec la vitesse durant le premier cycle, regardons maintenant l’effet du nombre de cycles sur les distributions et sur la quantité de mousse produite. Qualitativement nous avons vu que lorsque le nombre de cycles augmente le volume de mousse produite augmente aussi alors que le volume de liquide restant dans la seringue diminue. Pour comparer l’évolution de la quantité de mousse produite en fonction du nombre de cycles nous introduisons la fraction liquide à un cycle N

$$\phi(N) = \frac{V_L(0) - V_L(N)}{V_{mousse}(N)}, \quad (3.2)$$

où $V_L(0)$ est le volume de liquide initialement placé dans la seringue, $V_L(N)$ le volume de liquide restant au N^{me} cycle, et $V_{mousse}(N)$ le volume de mousse dans la seringue au N^{me} cycle. La Figure 3.3a montre l’évolution de $\phi(N)$ pour deux fractions liquide initiales (3 % et 15 %) et pour deux vitesses différentes ($U_{max} = 50 \text{ mm.s}^{-1}$ et $U_{max} = 100 \text{ mm.s}^{-1}$) avec le dispositif à vitesse sinusoïdale.

Pour une fraction initiale $\phi = 15\%$ la seringue est très rapidement complètement remplie de mousse. A 50 mm.s^{-1} il faut environ 5 cycles pour que $\phi(N) \rightarrow \phi$, alors qu’à 100 mm.s^{-1} ceci est vrai dès le deuxième cycle. La puissance de l’appareil changerait donc non pas la taille des bulles, mais la quantité de bulles produites. Si la fraction initiale est basse ($\phi = 3\%$) il faut beaucoup plus de cycles pour incorporer le gaz dans le liquide et la vitesse des pistons ne semble pas jouer un rôle majeur. Soulignons que même après 30 cycles la fraction liquide initiale n’a pas été atteinte et $\phi(N) \rightarrow 5\%$.

Nous fixons maintenant la vitesse des pistons à $U = 50 \text{ mm.s}^{-1}$ pour le dispositif à vitesse constante et $U_{max} = 100 \text{ mm.s}^{-1}$ pour le dispositif à vitesse sinusoïdale et une fraction liquide de 15 %. La Figure 3.3b montre l’évolution de la taille moyenne des bulles $\langle R_B \rangle$ en fonction du nombre de cycles. On y constate que quelle que soit la vitesse des pistons la taille moyenne des bulles diminue tout d’abord avec le nombre de cycles, puis augmente et se stabilise pour $N \geq 10$ cycles à une valeur proche de $25 \pm 7 \mu\text{m}$. Les barres d’erreurs étant l’écart type de la distribution on voit que les distributions sont moins larges au bout de 10 cycles qu’au bout de 1 cycle.

On retrouve ce même résultat si on regarde comment varient les distributions de taille de bulles avec le nombre de cycles (Figure 3.4b). Au bout de 10 ou 12 cycles les distributions ont toujours la même taille caractéristique aux alentours de $20 \mu\text{m}$ qu’après 1 cycle, mais la queue de la distribution allant vers les grandes taille de bulles et la largeur des distributions

sont plus petites. Le fait que les distributions aient changé de forme se voit très clairement sur les distributions de taille normalisées. Les distributions au bout de 1 et 2 cycles se superposent avec toujours cette décroissance linéaire depuis le pic constatée précédemment. Celles au bout de 10 et 12 cycles se superposent aussi mais sont moins linéaires et leur pente est plus importante. La variation du nombre de cycles change donc légèrement la **forme** de la distribution, mais après 10 cycles cet effet disparaît et toutes les distributions ont globalement la même forme quelle que soit la vitesse.

Remarque : Le fait que la taille des bulles varie en fonction du nombre de cycles soulève la question de l'importance du vieillissement pendant la génération. On pourrait penser que quelque soit le mécanisme générant les micro-bulles c'est le vieillissement qui fixe cette taille caractéristique $\widehat{R}_B \sim 20 \mu\text{m}$. Or si c'était le cas le rayon des bulles augmenterait avec le temps et donc avec le nombre de cycle. Nous pensons que *le mûrissement et la coalescence ne sont pas les paramètres fixant la taille des bulles*, mais qu'un équilibre s'établit au bout d'un certain temps entre ces phénomènes et la génération des bulles. Ceci est discuté plus en détail dans la Section 3.4.1.

3. U fixé, ϕ variable, $N = 15$

Nous avons donc vu que la vitesse des pistons contribue principalement à la quantité de mousse produite mais n'a pas d'effet significatif sur la taille des bulles. Ainsi quelque soit la vitesse toutes les distributions tendent vers une forme similaire lorsque le nombre de cycles est environ supérieur à 10. Ceci a été constaté pour une fraction liquide initiale de 15 %, mais qu'en est il pour d'autre valeur de ϕ ?

La Figure 3.4c montre les distributions de taille de bulles après 15 cycles pour des fractions liquide allant de 5 à 35 %, produites avec les deux dispositifs expérimentaux à leur vitesse maximale. Nous retrouvons ce que nous avons vu précédemment à $\phi = 15 \%$: les distributions ont globalement toutes la même forme, que l'on appellera **distribution d'équilibre**. Cette distribution d'équilibre présente un pic aux alentours de $R_B \sim 20 \mu\text{m}$ et sa largeur à mi-hauteur vaut environ $\Delta_R \sim 20 \mu\text{m}$.

Jusqu'ici nous avons uniquement étudié les mousses produites en discutant les distributions en nombre, mais intéressons-nous rapidement à la question des distributions en volume. La Figure 3.5 compare les distributions d'équilibre en nombre de la Figure 3.4c aux mêmes données mais traitées avec l'Equation (1.3) page 10. Comme les distributions en volume donnent plus de poids aux plus grosses bulles le pic et la largeur des distributions en volume sont légèrement plus grands que ceux des distributions en nombre, et toutes les distributions se superposent encore une fois. Ceci n'est bien sûr pas surprenant car au-delà de 10 cycles toutes les bulles millimétriques initialement présentes ont disparu ne laissant que des bulles micrométriques.

En résumé, la distribution de taille des bulles pour un nombre de cycles $1 < N < 10$ *varie légèrement en fonction* :

- de la vitesse des pistons U ,
- du nombre de cycles N .

Tandis que pour un nombre de cycle $N \geq 10$ *une distribution d'équilibre est atteinte*, celle-ci ne dépendant pas d'une manière mesurable :

- de la vitesse des pistons U ,
- du nombre de cycles N ,
- de la fraction liquide ϕ .

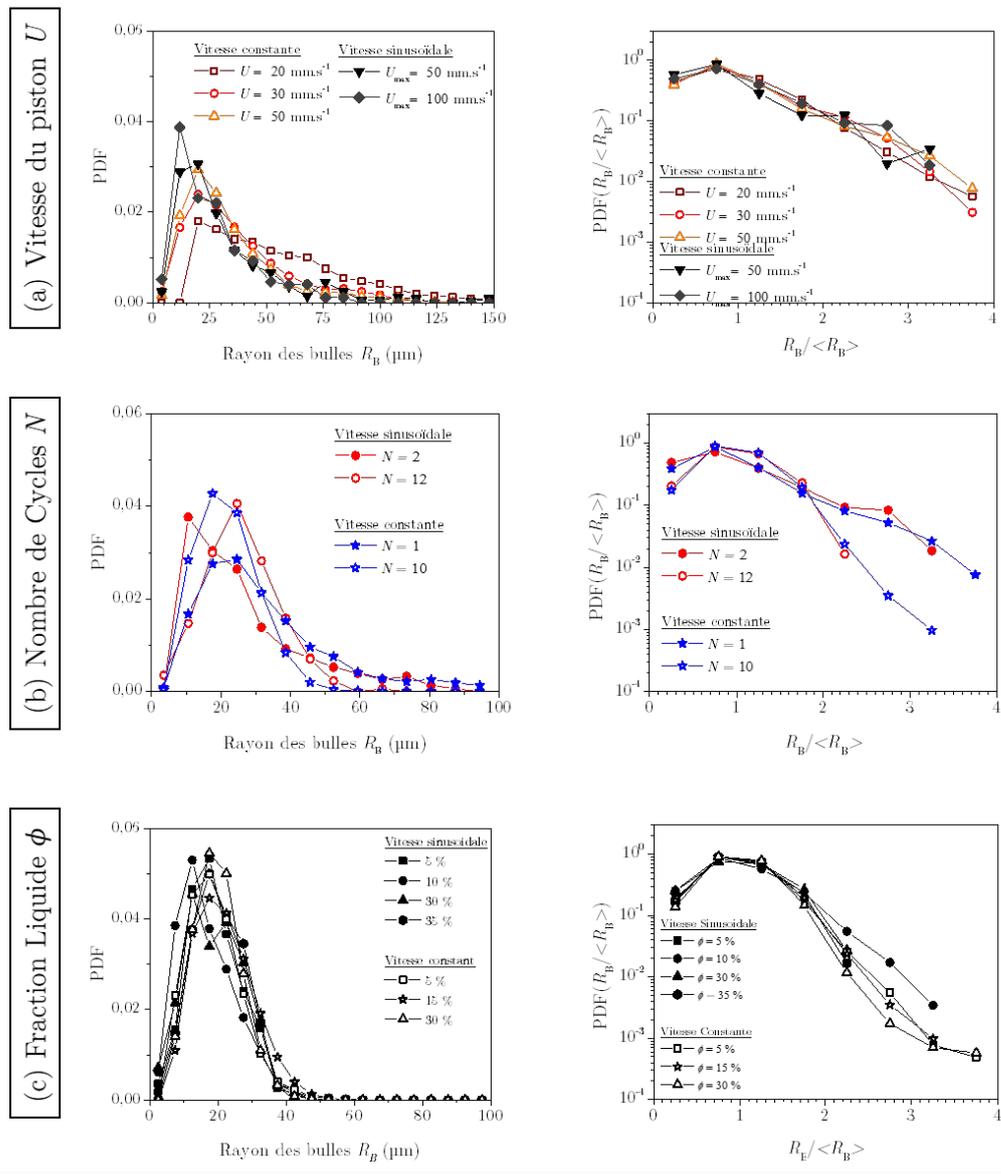


Figure 3.4 – Distributions de tailles des bulles en fonction de la vitesse des pistons ($N = 1$ cycle), du nombre de cycles et de la fraction liquide ($U = 50 \text{ mm.s}^{-1}$ et $U_{\text{max}} = 100 \text{ mm.s}^{-1}$).

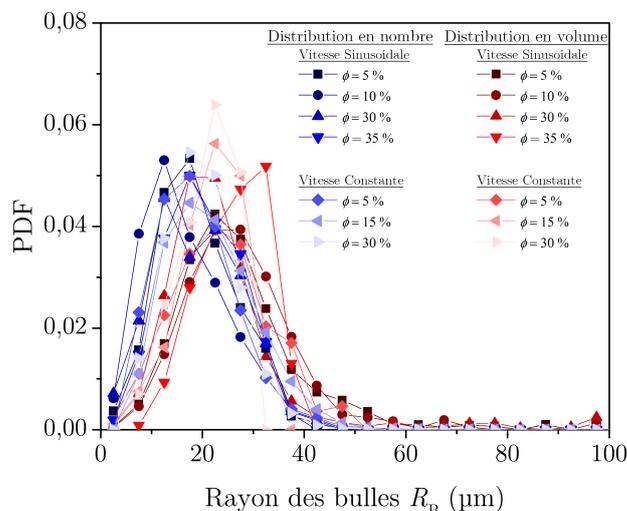


Figure 3.5 – Comparaison des distributions en nombre et en volume.

3.2 Influence de la géométrie

Nous avons vu dans la Section précédente que la vitesse des pistons, et la fraction liquide initiale n'ont pas d'influence mesurable sur la taille des bulles produites avec les Doubles-seringues tant que le nombre de cycles effectués est assez grand. Même pour quelques cycles la taille typique des bulles reste sensiblement la même, soit environ $20 \mu\text{m}$. Ces expériences ont été réalisées avec des seringues de 60 mL reliées par un tuyau de 20 cm de long et 3.5 de diamètre interne, en utilisant une solution de SDS et de l'air contenant des traces de C_6F_{14} . Dans cette section nous allons regarder si la géométrie de l'écoulement peut changer la taille des bulles en variant la longueur et le diamètre du tuyau connectant les seringues (Section 3.2.1), et la géométrie de l'embout connectant les seringues au tuyau (Section 3.2.2).

3.2.1 Dimensions du tuyau

Nous avons ici utilisé des tuyaux de diamètres $d = 1.6 \text{ mm}$, 3.5 mm , et 4.8 mm , et de longueur $L = 20 \text{ cm}$ et 40 cm . Même si les tuyaux sont différents les embouts des seringues sont les mêmes (Figure 2.4), et changer le diamètre des tuyaux change aussi le rapport d'aspect $(d/d_c)^2$, où d_c est le diamètre de la constriction. Les expériences ont été réalisées avec le dispositif à vitesse constante $U = 50 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Les Figures 3.6a et 3.6b montrent les distributions de taille de bulles avec ces différents tuyaux pour une fraction liquide $\phi = 15\%$ ou $\phi = 30\%$ après 15 cycles. Encore une fois on retrouve globalement la même distribution d'équilibre dans tous les cas, de taille caractéristique environ $20 \mu\text{m}$ et de largeur à mi-hauteur $20 \mu\text{m}$. On peut affirmer que dans la gamme de paramètres testée *la distribution de taille de bulles ne dépend pas de manière systématique des dimensions du tuyau connectant les seringues, ni du rapport d'aspect entre le tuyau et la constriction.*

3.2.2 Constriction

Nous venons de voir que les dimensions du tuyau n'ont pas d'influence notable sur la taille des bulles produites. Ici nous avons coupé les embouts des deux seringues et percé des trous permettant d'insérer les extrémités du tuyau de 3.5 mm de diamètre interne (de longueur 20 cm) et de les coller, supprimant donc les constriction. Cette nouvelle géométrie

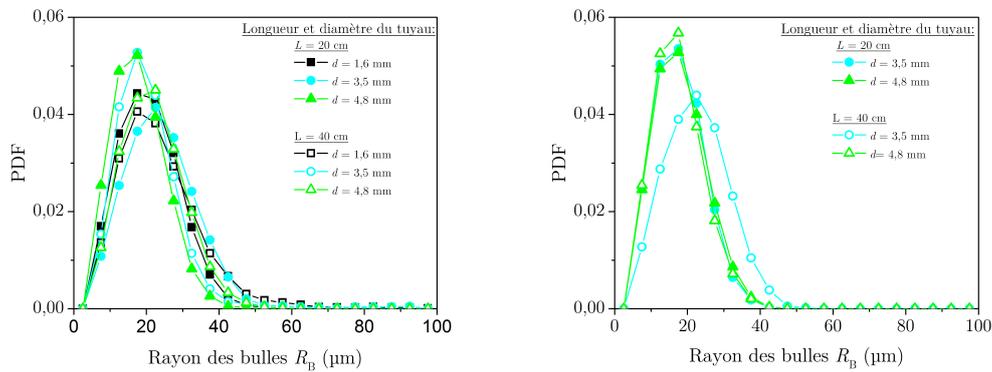


Figure 3.6 – Influence des dimensions du tuyau reliant les seringues sur la taille des bulles.

est schématisée dans l'insert de la Figure 3.7. Les expériences ont été effectuées à une vitesse constante $U = 50 \text{ mm.s}^{-1}$.

Sur cette Figure 3.7 nous voyons que les distributions de taille de bulles après 15 cycles avec et sans constrictions sont *très différentes*. La taille typique des distributions est similaire, $20 \mu\text{m}$ avec deux constrictions contre $30 \mu\text{m}$ sans constriction, mais leur largeur est très différente. Les Doubles-seringues sans constriction produisent ainsi des bulles dont le rayon varie entre 5 et $150 \mu\text{m}$.

Une telle distribution rappelle les distributions à faible vitesse et petit nombre de cycles décrites dans la Section 3.1. Nous avons donc augmenté le nombre de cycles pour suivre l'évolution de la distribution de taille de bulles. Que cela soit après 25, 40, ou 100 cycles cette distribution reste identique à celle de 15 cycles. Il apparaît clairement que *la présence des constrictions a un effet sur la taille des bulles produites*. Vu que la diamètre du tuyau n'avait pas d'influence mesurable ceci suggère que les constrictions jouent un rôle important dans la génération des bulles, et nous reviendrons dessus dans la Section 3.4.2 où nous rapportons nos observations à la caméra rapide des écoulements ayant lieu dans la technique des Doubles-seringues. Nous allons tout d'abord continuer de varier les paramètres de cette technique et nous allons maintenant nous intéresser à l'influence de la physico-chimie sur la distribution de taille de bulles.

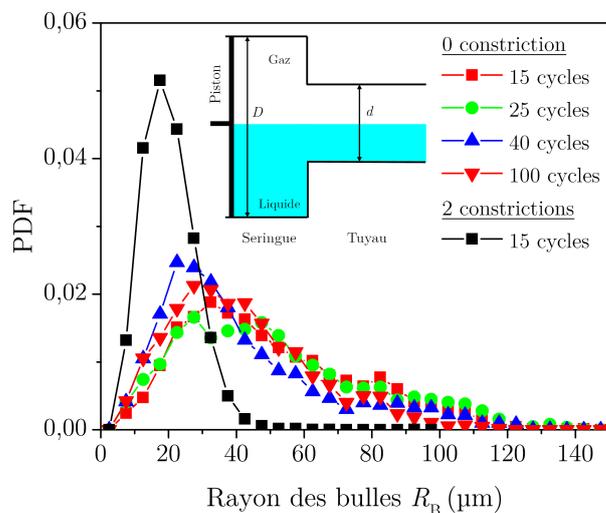


Figure 3.7 – Influence des constrictions sur la taille des bulles.

3.3 Influence de la formulation

Nous avons étudié précédemment dans les Sections 3.1 et 3.2 l'influence de la vitesse des pistons, du nombre d'aller-retour des pistons, de la fraction liquide initiale, et de la géométrie du dispositif. Ceci nous a permis de mettre en évidence qu'une distribution d'équilibre est atteinte après un certain nombre de cycles, alors indépendante de la vitesse, du nombre de cycles, de la fraction liquide, et des dimensions du tuyau. Le seul paramètre ayant montré un effet non négligeable sur la génération des bulles est la présence des constrictions dans les embouts des seringues. Après avoir varié les paramètres du dispositif nous allons regarder le rôle de la physico-chimie de la solution moussante sur la production des bulles. Nous allons regarder successivement l'influence de la viscosité de la solution (Section 3.3.1) et de l'agent stabilisant utilisé (Section 3.3.2).

3.3.1 Viscosité

Le tensioactif utilisé ici est encore du SDS à une concentration de 10 CMC, et nous avons utilisé du glycérol (Section 2.1) pour obtenir des solutions de diverses viscosité allant de 1 à 17 mPa.s. Nous allons regarder l'influence de la vitesse des pistons, du nombre de cycles, et de la fraction liquide sur la génération de bulles dans des solutions visqueuses. Nous utilisons dans ce cas uniquement l'appareil à vitesse constante.

De même que précédemment regardons quelle quantité de gaz est incorporée dans le liquide en fonction du nombre de cycles. La Figure 3.8a compare $\phi(N)$ pour des mousses produites à partir de solutions de viscosité 1 mPa.s et 5.8 mPa.s, à deux fractions liquide différentes $\phi = 3\%$ et $\phi = 15\%$, à une vitesse de $U = 50 \text{ mm.s}^{-1}$. A $\phi = 15\%$ presque immédiatement tout le gaz est incorporé dans le liquide quelle que soit la viscosité. Cependant $\phi(N)$ dans le cas où $\eta \sim 5.8 \text{ mPa.s}$ ne tend pas vers 15%. Lorsque la fraction liquide initiale est très basse (3%) nous avons vu qu'il est très difficile d'incorporer le liquide dans le gaz, et nous montrons ici que ceci est encore plus le cas avec une solution visqueuse. Alors que $\phi(N) \rightarrow 5\%$ après 15 cycles en l'absence de glycérol, lorsque $\eta \sim 5.8 \text{ mPa.s}$ $\phi(N) \rightarrow 15\%$ après plusieurs dizaines de cycles. On n'arrive donc pas à remplir

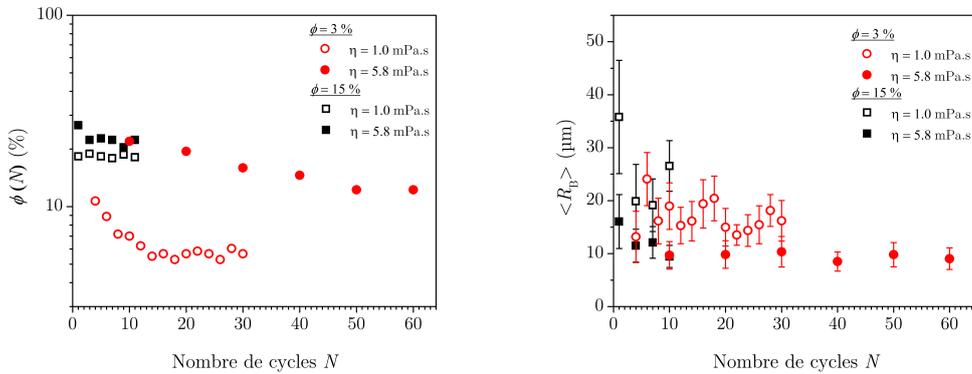


Figure 3.8 – Evolution de la fraction liquide $\phi(N)$ et du rayon moyen des bulles $\langle R_B(N) \rangle$ en fonction de la fraction liquide initiale et de la viscosité.

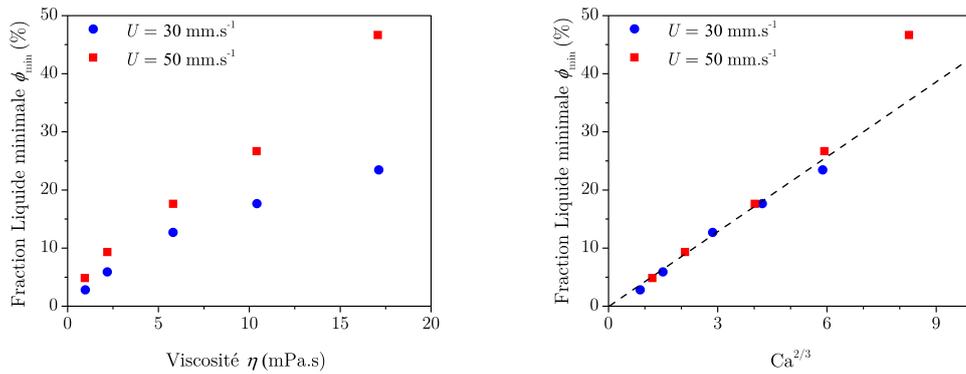


Figure 3.9 – Fraction Liquide Minimum ϕ_{min} atteignable en fonction de la viscosité, de la vitesse, du nombre capillaire $Ca^{2/3}$.

complètement la seringue de mousse et une partie du gaz n'est pas incorporée dans le liquide.

Nous avons donc mesuré quelle fraction liquide la plus basse peut être atteinte en fonction de la viscosité et de la vitesse des pistons. Nous appellerons cette fraction liquide la **fraction liquide minimale** ϕ_{min} . La Figure 3.9a montre pour deux vitesses différentes ($U = 30$ mm.s $^{-1}$ et $U = 50$ mm.s $^{-1}$) l'évolution de ϕ_{min} avec la viscosité. A une vitesse donnée plus la solution est visqueuse plus il est difficile d'incorporer le gaz dans le liquide et plus ϕ_{min} est élevé. A une viscosité donnée il est plus facile d'incorporer le liquide si les pistons vont plus vite. Il est intéressant de souligner que si l'on regarde l'évolution de la fraction liquide non plus en fonction de la vitesse mais en fonction du nombre capillaire $Ca^{2/3} = (\eta U / \gamma)^{2/3}$ (Figure 3.9b) les points se superposent et $\phi_{min}(Ca^{2/3})$ semble linéaire dans une certaine gamme de nombre capillaires. Ce type de loi de puissance est typique de la dissipation de bulles glissant les unes contre les autres [110] ou contre une surface [111, 112]. Elle est aussi connue dans les processus de génération de films minces [113]. Pour l'instant nous ne pouvons pas faire le lien entre nos observations et les mécanismes les contrôlant.

Regardons maintenant l'influence du nombre de cycles sur la taille moyenne des bulles.

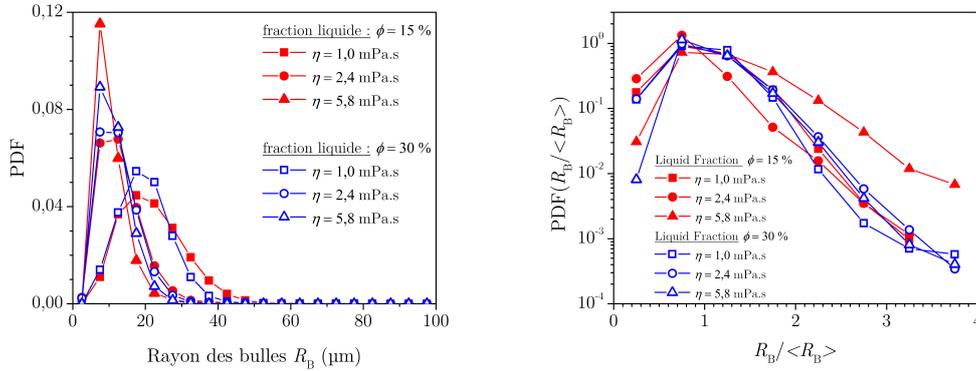


Figure 3.10 – Distributions d'équilibre pour 3 solutions de SDS de viscosité différentes à $U = 50 \text{ mm.s}^{-1}$, et pour deux fractions liquide différentes $\phi = 15 \%$ et $\phi = 30 \%$.

La Figure 3.8b compare $\langle R_B(N) \rangle$ pour des mousses produites à partir de solutions de viscosité 1 mPa.s et 5.8 mPa.s, à deux fractions liquide différentes $\phi = 3 \%$ et $\phi = 15 \%$, à une vitesse de $U = 50 \text{ mm.s}^{-1}$. Comme dans le cas de liquide non visqueux avec un liquide visqueux on converge vers une taille moyenne fixe après environ 10 cycles, et suggère que l'on tend aussi vers une distribution d'équilibre. Cependant *la taille moyenne des bulles est plus petite* pour $\eta = 5.8$ mPa.s que pour $\eta = 1$ mPa.s, indépendamment de la fraction liquide initiale. Comme il est difficile de discuter les tailles de bulles en ne regardant que l'évolution de la taille moyenne voyons comment changes les distributions de taille de bulles avec la viscosité. La Figure 3.10a montre comment les distributions d'équilibre de taille de bulles après 10 cycles dépendent de la viscosité du liquide ($\eta = 1$ mPa.s, 2.4 mPa.s, ou 5.8 mPa.s), pour deux fractions liquide différentes ($\phi = 15 \%$ ou 30%) avec l'appareil poussant les pistons à la vitesse constante de $U = 50 \text{ mm.s}^{-1}$. L'augmentation de la viscosité diminue la largeur de la distribution ainsi que la taille caractéristique des bulles qui passe d'environ $20 \mu\text{m}$ pour une solution purement aqueuse à environ $7 \mu\text{m}$ pour une solution d'une viscosité de 5.8 mPa.s. *Plus la viscosité est élevée plus les bulles sont petites*. La Figure 3.10b montre ces mêmes densités normalisées, ayant quasiment la même pente (à l'exception des bulles produites à $\phi = 15 \%$ et $\eta \sim 5.8$ mPa.s dont la pente est légèrement plus faible), signifiant que dans la gamme de ces faibles variations de viscosité les distributions ont sensiblement la même forme suggérant que *le mécanisme contrôlant la taille des bulles reste le même*.

Pour finir avec l'influence de la viscosité sur la génération de bulles regardons maintenant le rôle de la fraction liquide. Nous avons vu qu'avec des solutions aqueuses il n'y pas de différence de taille de bulles notable lorsque l'on varie la fraction liquide entre 5 et 30 %. La Figure 3.11 compare les distributions de taille de bulles obtenues pour une solution de viscosité $\eta \sim 5.8$ mPa.s pour des fractions liquides allant de 3 à 35 %, produites avec le dispositif allant à une vitesse constante $U = 50 \text{ mm.s}^{-1}$ et à $N = 15$.

Il apparaît clairement que *plus la fraction liquide de la mousse est basse, plus les petites bulles sont produites en grand nombre*, car la distribution devient de plus en plus piquée. Cependant les distributions normalisées montrent que la fraction liquide a un effet négligeable sur la forme de la distribution.

En résumé nous avons ici mis en évidence que :

- la taille des bulles diminue lorsque la viscosité augmente

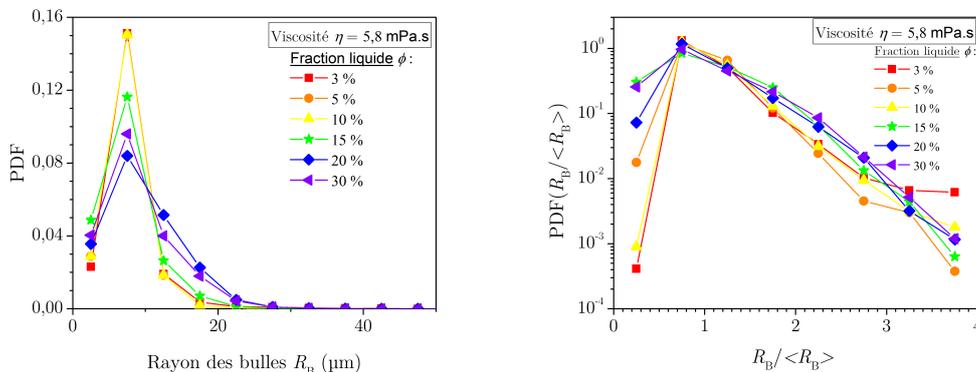


Figure 3.11 – Distributions d'équilibre à viscosité $\eta = 5.8 \text{ mm.s}^{-1}$ à différentes fractions liquide, à $U = 50 \text{ mm.s}^{-1}$ et $N = 15$.

- les distributions deviennent plus piquées lorsque la fraction liquide (d'une solution visqueuse) diminue
- le volume de mousse maximum que l'on peut produire diminue avec la fraction liquide.

Mentionnons qu'il est connu que les processus de fragmentation dépendent de la viscosité, et que les objets produits soient plus petits lorsque la viscosité augmente [114]. Nous reviendrons sur ce point dans la Section 3.4.

3.3.2 Agent Stabilisant

Alors que toutes les expériences ont été réalisées jusqu'ici avec du SDS, nous nous intéressons désormais à d'autres tensioactifs couramment utilisés pour stabiliser des mousses. Ces tensioactifs dont les propriétés sont rappelées dans la Section 2.1 sont : le TTAB, le $\beta - C_{12}G_2$, le liquide vaisselle "Fairy", et le "Mélange Bulgare". Nous avons utilisés les deux dispositifs (à vitesse constante $U = 50 \text{ mm.s}^{-1}$, et vitesse sinusoïdale $U_{max} = 100 \text{ mm.s}^{-1}$), en effectuant assez de cycles pour que les distributions ne changent plus ($N = 15$) et en variant systématiquement la fraction liquide initiale. Sur la Figure 3.13 sont résumés toutes les distributions mesurées pour ces différents agents stabilisants. Comme pour le SDS pour tous les autres tensioactifs leurs distributions après 15 cycles ne dépendent pas de la fraction liquide. Cependant on voit immédiatement que *la taille des bulles générées varie selon le tensioactif utilisé*.

La Figure 3.12 montre le lien entre la taille moyenne des bulles $\langle R_B \rangle$, la fraction liquide ϕ , et l'agent stabilisant. Pour un agent stabilisant donné la taille moyenne des bulles est bien *indépendante de la fraction liquide*. On peut en déduire la taille moyenne des bulles produites pour chaque tensioactifs, allant de $8 \mu\text{m}$ pour le $\beta - C_{12}G_2$ à $20 \mu\text{m}$ pour le SDS. Ces valeurs sont résumés dans le Tableau 3.1.

De plus comme les distributions ne dépendent pas de la fraction liquide nous avons calculé pour chaque tensioactif la densité de probabilité sur l'ensemble des bulles mesurées (désignée par "PDF sur toutes les Fractions Liquide" sur les graphes de la Figure 3.13), et comparé systématiquement ces PDF sur la Figure 3.13f). Comme la valeur moyenne $\langle R_B \rangle$ précédemment on voit que la taille typique des bulles produites \widehat{R}_B et la largeur σ_R des distributions dépend du tensioactifs. Ainsi la taille typique varie entre $17 \mu\text{m}$ pour le SDS et $7.5 \mu\text{m}$ pour le TTAB et le $\beta - C_{12}G_2$. Encore une fois ces résultats sont résumés dans le Tableau 3.1. D'autre part si l'on regarde les distributions normalisées (Figure 3.14) on voit que pour un tensioactif donné la forme de la distribution ne varie pas significativement avec la fraction

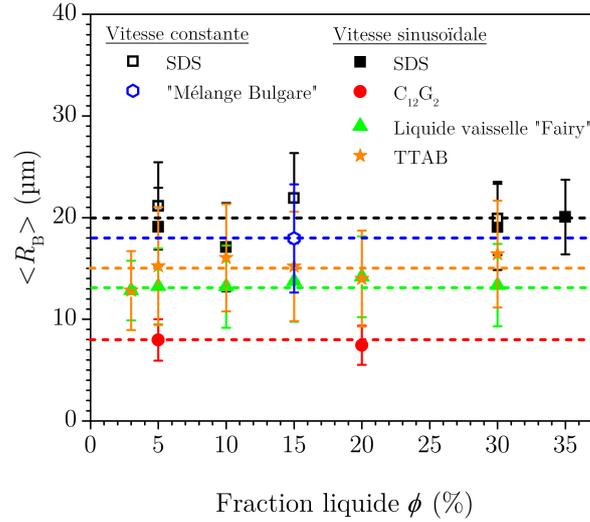


Figure 3.12 – Influence de l'agent stabilisant : Rayon moyen des bulles $\langle R_B \rangle$ pour les différents tensioactifs en fonction de la fraction liquide. Les barres d'erreur représentent l'écart type σ_R des distributions.

Tensioactif	SDS	"Mélange Bulgare"	TTAB	Fairy	$\beta - C_{12}G_2$
γ (mN/m)	36	23.8	38	31	34
$\langle R_B \rangle$	20	18	15	13	8
\widehat{R}_B	17.5	12.5	12.5	7.5	7.5
σ_R	8	10.6	10	7	2

Tableau 3.1 – Rayon moyen des bulles $\langle R_B \rangle$ et écart type σ_R des distributions en fonction de l'agent stabilisant utilisé.

liquide. Nous avons donc encore calculé les PDF sur toutes les fractions liquide pour chaque tensioactifs, que nous comparons sur la Figure 3.14f. On voit que *la forme de la distribution dépend du tensioactif*, et que plus le tensioactif produit des "grosses" bulles plus moins la pente des distributions normalisées est linéaire (donc moins la distribution en nombre est exponentielle).

En résumé *la taille des bulles produites dépend de l'agent stabilisant utilisé*, les différentes grandeurs (\widehat{R}_B , $\langle R_B \rangle$, et σ_R) décrivant les distributions étant résumées dans le Tableau 3.1, classés en ordre décroissant de taille de bulles. Dans ce Tableau 3.1 nous rappelons aussi la valeur de la tension de surface pour chacun des tensioactifs, soulignant le fait que *la taille des bulles n'est pas directement corrélée à la tension de surface de la solution moussante*. Finalement nous avons discuté ici exclusivement les distributions de taille de bulles, mais nous avons aussi constaté lors de nos expériences que *la moussabilité dépend du tensioactif*, et que par exemple il est plus difficile de faire mousser une solution de Fairy qu'une solution de SDS avec cette technique.

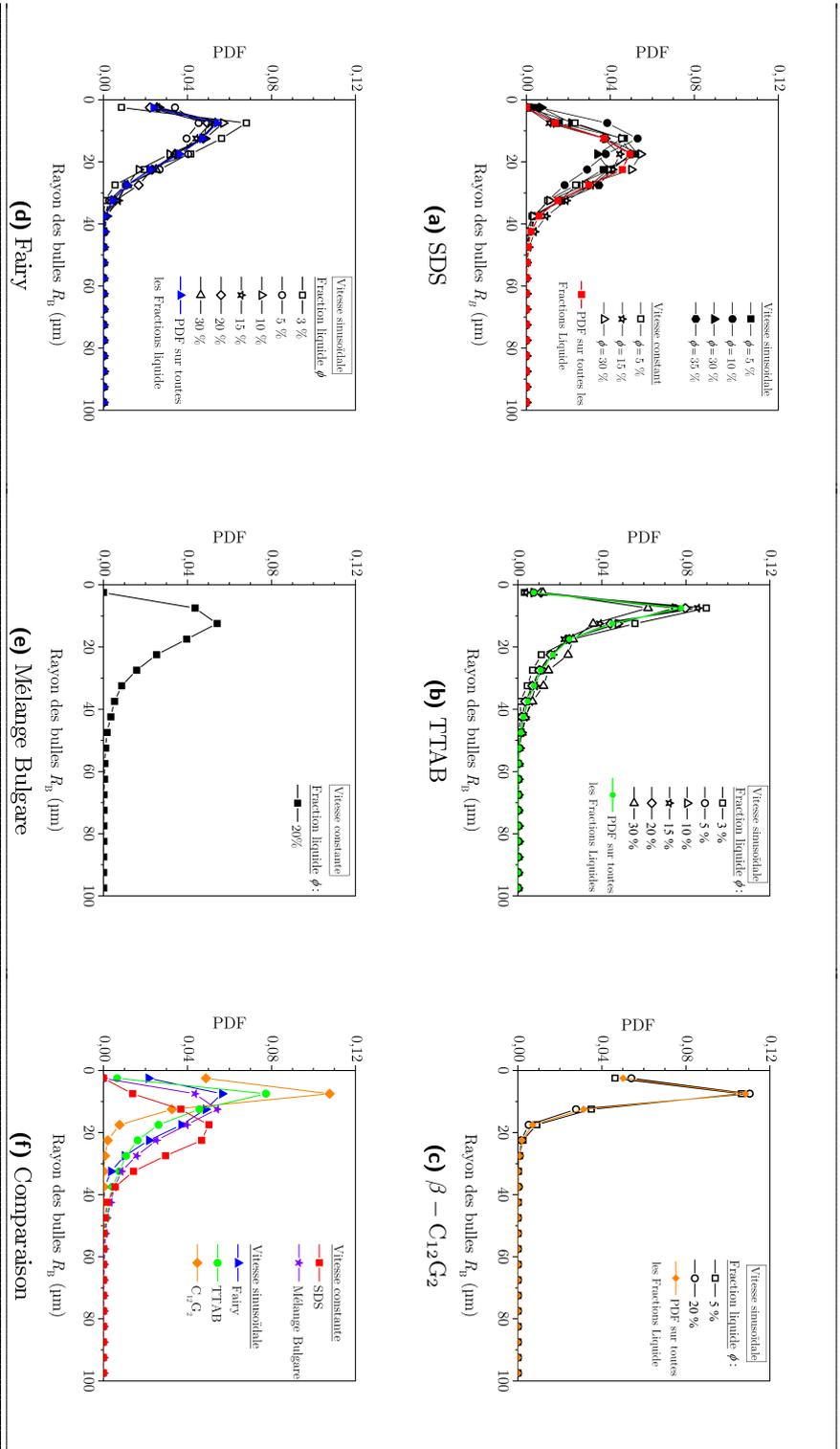


Figure 3.13 – Distributions d'équilibre de divers agents stabilisants.

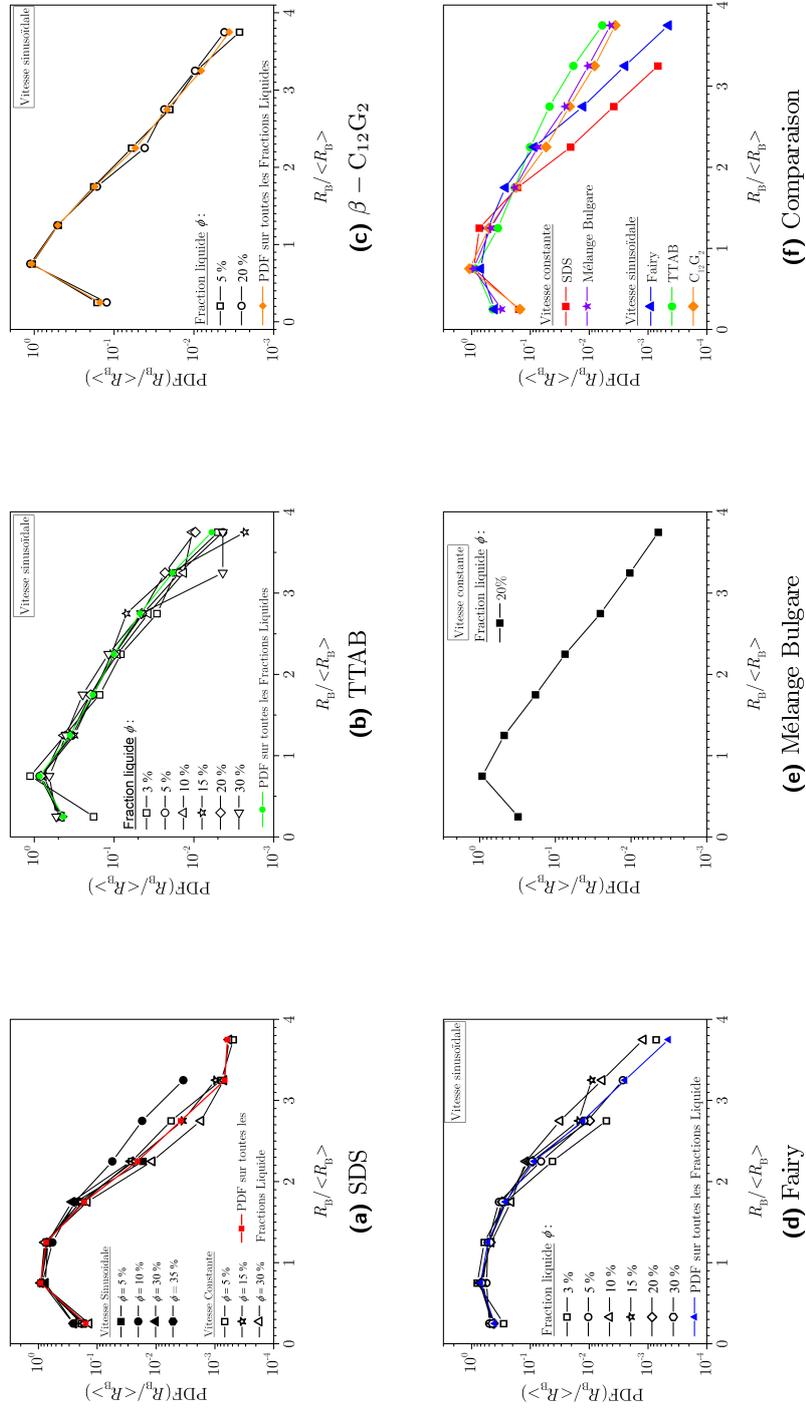


Figure 3.14 – Distributions d'équilibre normalisées de divers agents stabilisants.

3.4 Discussion

Rappelons tout d'abord les résultats de nos expériences de caractérisation de la technique des Doubles-seringues. Nous avons vu qu'il existe un nombre de cycles en deçà duquel les distributions de taille de bulles varient légèrement avec la vitesse des pistons et le nombre de cycles. Au-delà de ce nombre de cycles critique ($N \approx 10 - 15$ selon la vitesse des pistons) la distribution ne varie pas de façon mesurable avec la vitesse des pistons, le nombre de cycles, et la fraction liquide initiale. Changer la taille des tuyaux n'a pas d'influence non plus sur la taille des bulles, et le seul paramètre du dispositif ayant un effet sur la génération des bulles est la présence de constriction dans les embouts des seringues. Ce dernier effet permet *d'augmenter d'environ un facteur 2 la taille moyenne des bulles* dans la gamme de géométrie testées.

En outre nous avons aussi vu que la physico-chimie de la solution moussante a un effet sur la génération des bulles : lorsque la viscosité augmente la taille des bulles diminue, et lorsque l'on change le tensioactif la taille des bulles varie. Avec les tensioactifs utilisés et dans la gamme de viscosité testée ceci permet *de diminuer d'environ un facteur 2 la taille moyenne des bulles*. Le but de cette partie est de discuter tous ces résultats pour tenter de comprendre quelle est la physique se cachant dans la technique des Doubles-seringues qui fixe la taille des bulles produites.

Nous avons vu dans la Section 1.3 que pour former des bulles il faut au moins un mécanisme formant des filets d'air, qui peuvent alors se fragmenter à cause de l'instabilité de Rayleigh-Plateau (RP). Cette instabilité est le résultat de la tension de surface déstabilisant le jet d'air et de l'inertie le stabilisant. Les grandeurs pertinentes pour discuter de cette instabilité sont le nombre de Weber $We = \rho U^2 L / \gamma$ et le nombre Capillaire $Ca = \eta U / \gamma$. Le fait que la physico-chimie change la taille des bulles produites avec les Doubles-seringues n'est donc pas surprenant. Augmenter la viscosité *augmente les effets visqueux*, et donc le temps nécessaire à l'instabilité pour se propager. Le filet d'air continue alors à s'amincir, formant donc des plus petites bulles lorsqu'il se rompt. Par contre il s'est avéré que la tension de surface et la taille des bulles ne sont pas directement corrélées. Ceci est sans doute dû au fait que la création de bulles est un phénomène dynamique alors que nous considérons la tension de surface à l'équilibre. Pour aller plus loin il faudrait connaître précisément les propriétés dynamiques (rhéologie de surface, dynamique d'adsorption,...) des tensioactifs utilisés et les temps caractéristiques des instabilités.

L'influence de la physico-chimie est quoiqu'il en soit une indication de l'action de l'instabilité de Rayleigh-Plateau, mais la question à laquelle nous voulons répondre est alors : *Quelle est le mécanisme menant à la formation des jets d'air ?*

En premier lieu nous allons discuter dans la Section 3.4.1 la question du vieillissement de la mousse pendant sa génération. Nous montrerons que bien que le mûrissement et la coalescence aient certainement un effet sur la distribution d'équilibre ce ne sont probablement pas eux qui fixent la taille caractéristique de la distribution.

Mis à part la physico-chimie le seul paramètre influant sur la taille des bulles est la présence ou non d'une constriction au bout des seringues. Dans la Section 3.4.2 nous rapportons nos observations effectuées avec une caméra rapide sur les écoulements ayant lieu au sein des Doubles-seringues, au niveau des constriction et dans le tuyau reliant les seringues.

Enfin à la lumière de tous ces résultats nous discuterons dans la Section 3.4.3 les potentiels mécanismes pouvant intervenir dans la technique des Doubles-seringues et y contrôler la taille des bulles produites.

3.4.1 Influence du vieillissement

Les mousses liquides sont connues pour être des matériaux instables dont les propriétés évoluent au cours du temps : elles "vieillissent". Généralement les gens s'intéressent à

l'évolution de la mousse après sa génération, cependant les phénomènes responsables de ce vieillissement peuvent avoir lieu même lors la génération. Si les temps caractéristiques d'apparition de la coalescence ou du mûrissement sont plus courts que le temps de génération de la mousse alors la composition et les propriétés du matériau final dépendent non seulement du mécanisme physique générant les bulles mais aussi du vieillissement modifiant la population de bulles. Notons que ces deux modes de vieillissement ne donnent pas la même distribution finale de bulles : alors que le mûrissement produit des distributions auto-similaires [36] les distributions résultant de la coalescence sont difficile à prédire. En effet le mûrissement dépend uniquement du mécanisme de transfert de gaz à travers les parois des bulles, mécanisme ne variant pas au cours du vieillissement, tandis que la cinétique de la coalescence elle dépend de la cinétique de rupture des films minces, elle même fonction de nombreux paramètres [115].

Ces deux mécanismes étant particulièrement rapides pour des mousses constituées de petites bulles [116] ils ont potentiellement une influence non négligeable sur les distributions obtenues dans nos expériences. Dans notre cas le vieillissement peut intervenir à deux moments : durant la génération des bulles au sein des seringues, et durant le temps de la mesure : lors du dépôt des bulles en une monocouche (Section 2.4.2), puis lors l'acquisition de l'image de cette monocouche de bulles. Nous avons donc étudié la vitesse du vieillissement de nos mousses dans ces deux cas de figure². Pour mesurer le vieillissement d'une mousse entre deux lames de verres nous y déposons simplement quelques bulles diluées par un peu de solution en tensioactifs, et laissons cette monocouche de bulles sphériques évoluer avec le temps en prenant des images à intervalles réguliers. Pour mesurer le vieillissement d'une mousse au sein d'une seringue nous la laissons en position horizontale et prélevons à intervalles régulier un peu de mousse que nous déposons soit entre deux lames de verres soit sur un bain de solution en tensioactifs.

La Figure 3.15 compare le vieillissement de deux mousses, l'une *au sein d'une seringue* et l'autre *piégées entre deux lames de microscope*, issues toutes deux du mélange d'air et d'une solution de SDS. On voit sur la Figure 3.15a que le vieillissement de la mousse au sein de la seringue est très rapide. En seulement quelques centaines de secondes la distribution initialement piquée passe d'une taille de bulle moyenne $\langle R_B \rangle \approx 50 \pm 10 \mu\text{m}$ (à $t = 100 \text{ s}$) à $\langle R_B \rangle \approx 110 \pm 50 \mu\text{m}$ (à $t = 570 \text{ s}$). Au contraire sur la Figure 3.15b on voit que lorsque les bulles sont piégées entre les lames de microscope leur taille évolue beaucoup plus lentement, la distribution de taille de bulle ne changeant quasiment pas en plus d'une heure. Ceci est dû au processus de dilution de la mousse qui assure la séparation des bulles pour faciliter le traitement des images, mais aussi diminue énormément le taux de coalescence. Le moteur principal du vieillissement de la mousse est alors le mûrissement. Compte tenu du fait que dans cette configuration la distribution n'évolue presque pas en une heure on peut considérer que durant le temps d'acquisition d'une image le changement est négligeable.

Dans la Section 2.1.2 nous avons expliqué que si le gaz utilisé pour produire la mousse est peu soluble dans la solution alors le mûrissement s'en voit très ralentit. Nous avons donc varié la composition du gaz de nos mousses. Nous avons étudié le vieillissement d'une mousse composée d'air contenant des traces de C_6F_{14} à la fois au sein d'une seringue et entre deux lames de microscope, et celui d'une mousse composée de C_2F_6 entre deux lames de microscopes. La Figure 3.16 montre l'évolution du rayon moyen des bulles avec le temps lors de ces expériences, ainsi que celle réalisées uniquement avec de l'air. On retrouve le fait que la mousse d'air au sein d'une seringue est ce qu'il y a de moins stable, et qu'une mousse de C_6F_{14} , dans la seringue ou en monocouche, est ce qu'il y a de plus stable.

Il est bien connu que des mousses sèches sont bien moins stables que des mousses hu-

². Les monocouches de bulles ne sont pas à proprement parlé des mousses mais des mélanges bulleux comme on le voit sur la Figure 2.10e.

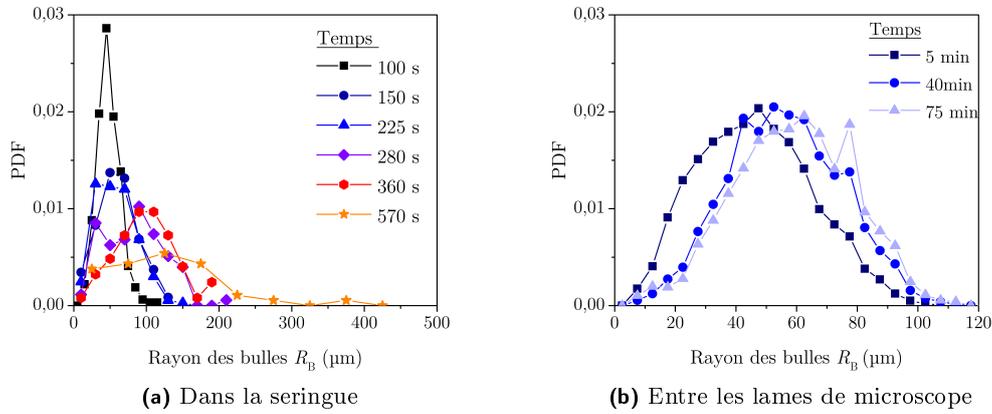


Figure 3.15 – Vieillesse d'une mousse d'air en volume ou piégée entre deux lames de verre.

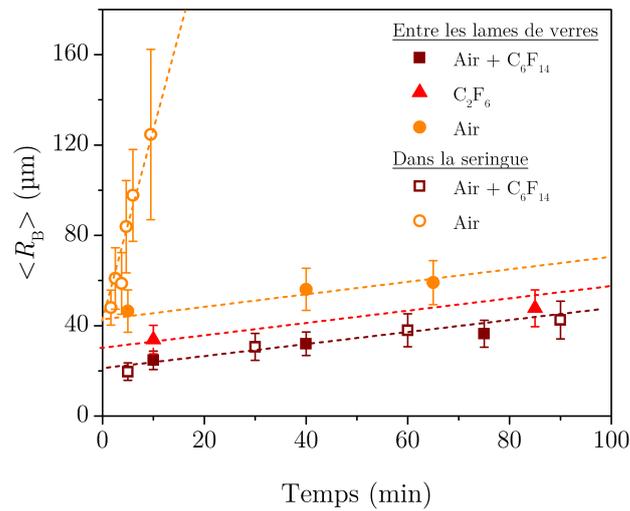


Figure 3.16 – Evolution du rayon moyen des bulles de mousses de SDS en fonction du gaz utilisé.

mides [25, 117, 118]. En premier lieu dans une mousse sèche les films séparant les bulles sont plus minces que dans une mousse humide. Par ailleurs ces films étant plus minces et plus grands ils sont plus perméables et donc le taux de mûrissement est aussi plus élevé. Or nous avons constaté que la fraction liquide a un effet négligeable sur la taille des bulles générées. Qui plus est nous avons utilisé divers tensioactifs ne stabilisant pas tous aussi bien les mousses, et il se trouve que les mousses les plus stables ne sont pas celles qui sont constituées des plus petites bulles. Par exemple le Mélange Bulgare est connu pour faire des mousses très stables [119], or il permet de faire des mousses constituées de bulles ayant quasiment la même taille caractéristique que les mousses de SDS, qui sont bien moins stables. Ces deux constats **s'opposent** à l'hypothèse selon laquelle la taille des bulles serait contrôlée par le vieillissement. Nous allons donc maintenant nous intéresser aux écoulements ayant lieu dans les Doubles-seringues en les visualisant avec une caméra rapide, cherchant à identifier les mécanismes hydrodynamiques responsables de la génération des micro-bulles.

3.4.2 Visualisation du processus de génération

Les résultats des Sections 3.1, 3.2, 3.3 ont montrés qu'outre la physico-chimie seule la présence de la constriction des embouts des seringues modifie la population de bulles générée avec la technique des Doubles-seringues. Ceci s'accorde avec le fait que nous venons de montrer que le vieillissement n'est pas le mécanisme dominant fixant la taille des bulles. Pour comprendre quels phénomènes sont mis en jeu au niveau des constriction nous avons effectués des observations directes des écoulements, que nous rapportons maintenant. Le dispositif classique ne pouvait pas être utilisé car le tuyau et le raccord entre le tuyau et l'embout de la seringue sont opaques. Nous avons donc remplacé le tuyau semi-rigide par un tuyau souple transparent de même diamètre interne et de même longueur, que nous avons collé sur l'embout de la seringue. De plus nous avons choisi d'enlever la deuxième seringue et d'observer les écoulements uniquement lors de la première poussée (au-delà trop de mousse est généré et l'écoulement est opaque). Avant tout nous avons mesuré la taille des bulles produite avec ce nouveau dispositif à une vitesse de $U = 50 \text{ mm.s}^{-1}$. La Figure 3.17 compare une distribution de ce système "Mono-seringue" avec une distribution à même vitesse obtenue pendant la première poussée avec le dispositif classique des Doubles-seringues. Le fait que ces distributions soit quasiment identiques justifie l'utilisation d'une seule seringue pour visualiser les écoulements est donc pertinent.

Les observations ont été effectuées grâce à une caméra rapide Photron Fastcam SA3, à différentes vitesses d'acquisition d'images. Nous avons réalisé ces expériences en variant la vitesse des pistons ($U = 10 \text{ mm.s}^{-1}$ et $U = 50 \text{ mm.s}^{-1}$), et en utilisant soit de l'eau distillée pure soit une solution de SDS pour la phase continue, et de l'air pour la phase dispersée. A chaque fois nous avons regardé l'écoulement à diverses positions : au niveau de la constriction (0 cm), à la sortie de la constriction (1 cm), et à deux positions dans le tuyau (7 cm et 15 cm). La Figure 3.18 montre la morphologie des écoulements dans tous ces cas, filmés à une vitesse de 6400 *fps*.

Dans la constriction

La première observation notable a lieu dans la constriction où *des bulles millimétriques sont formées à intervalles réguliers, quelque soit la vitesse du piston*, et aussi bien avec de l'eau qu'avec la solution de SDS. A $U = 10 \text{ mm.s}^{-1}$ la fréquence de détachement des bulles est d'environ 400 Hz, et elles ont un volume d'environ $V_B \sim 1 \text{ mm}^3$, alors qu'à $U = 50 \text{ mm.s}^{-1}$ leur fréquence de génération est plus élevée, environ 2000 Hz, mais leur taille est plus petite, $V_B \sim 0.5 \text{ mm}^3$. Ce phénomène où des bulles sont produites dans un canal avec une fréquence bien déterminée est bien connu en microfluidique [120], et est simplement la manifestation d'une instabilité capillaire de type Rayleigh-Plateau.

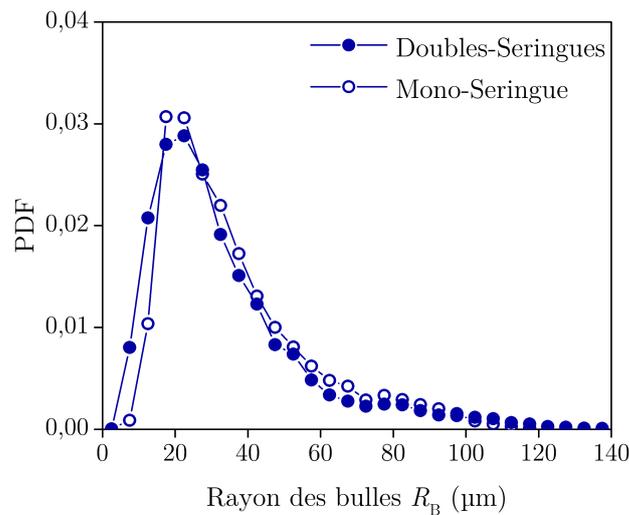


Figure 3.17 – Schéma (non) à l'échelle du dispositif "Mono-seringue" et comparaison des distributions de taille de bulles après une poussée avec les Doubles-seringues et avec la "Mono-Seringue", à $U = 50 \text{ mm.s}^{-1}$.

Un autre phénomène a lieu lors du détachement des bulles millimétriques. Celui-ci étant très rapide nous avons varié la vitesse d'acquisition et le temps d'exposition de la caméra pour mieux l'observer. La Figure 3.19 montre ce processus observé à trois fréquences d'images différentes : 3000, 12000, et 16000 *fps*. A 3000 *fps* l'arrière des bulles est floutée, et l'on pourrait croire que c'est la vitesse de rétractation de l'arrière de la bulle qui est beaucoup plus rapide que la vitesse d'acquisition de la caméra. A 16000 *fps* si l'on regarde l'écoulement sur une toute petite portion du canal on s'aperçoit que des trains de micro-bulles suivent les grosses bulles. Il semble donc que ces micro-bulles sont produites par *l'explosion de l'arrière des bulles millimétriques*. La littérature rapporte quelques exemples de génération de micro-bulles ressemblant à ce phénomène. Ainsi plusieurs articles [39, 121, 122] décrivent la génération d'un nuage de bulles lorsqu'une grosse bulle est entraînée mécaniquement dans de l'eau. Ce qu'il se passe n'est cependant pas clair. Est-ce la rétractation très rapide de la bulle qui génère ces micro-bulles? Est-ce que la géométrie de la constriction joue un rôle? Nous discuterons ces deux processus de génération de bulles millimétriques et micrométriques plus en détails dans la Section 4, où nous présentons les résultats de nos expériences de *millifluidique inertielle*. Néanmoins nous avons pu mettre en évidence un premier phénomène de génération de micro-bulles. Nous ne pouvons pas connaître leur taille car les résolutions spatiales et temporelles de nos vidéos ne sont pas assez bonnes, et quoiqu'il en soit ce mécanisme n'est certainement pas le mécanisme principal car la fraction volumique de bulles produites est bien plus faible que la quantité de mousse produite après une poussée. Voyons maintenant comment ce comporte l'écoulement à la sortie de la constriction.

A l'entrée du tuyau

Si le liquide utilisé est de l'eau alors à la sortie de la constriction ($z = 1 \text{ cm}$) l'écoulement adopte une morphologie **annulaire**. Comme la section du tuyau devient plus grande la vitesse moyenne de l'écoulement ralentie, et les bulles millimétriques coalescent car rien ne les stabilise. Si le liquide est une solution de SDS les bulles millimétriques sont stabilisées et s'entassent à la sortie de la constriction.

Un deuxième mécanisme produisant des micro-bulles est observable lorsque $U = 50 \text{ mm.s}^{-1}$. En présence d'eau bien que l'écoulement soit très perturbé on devine l'apparition de micro-

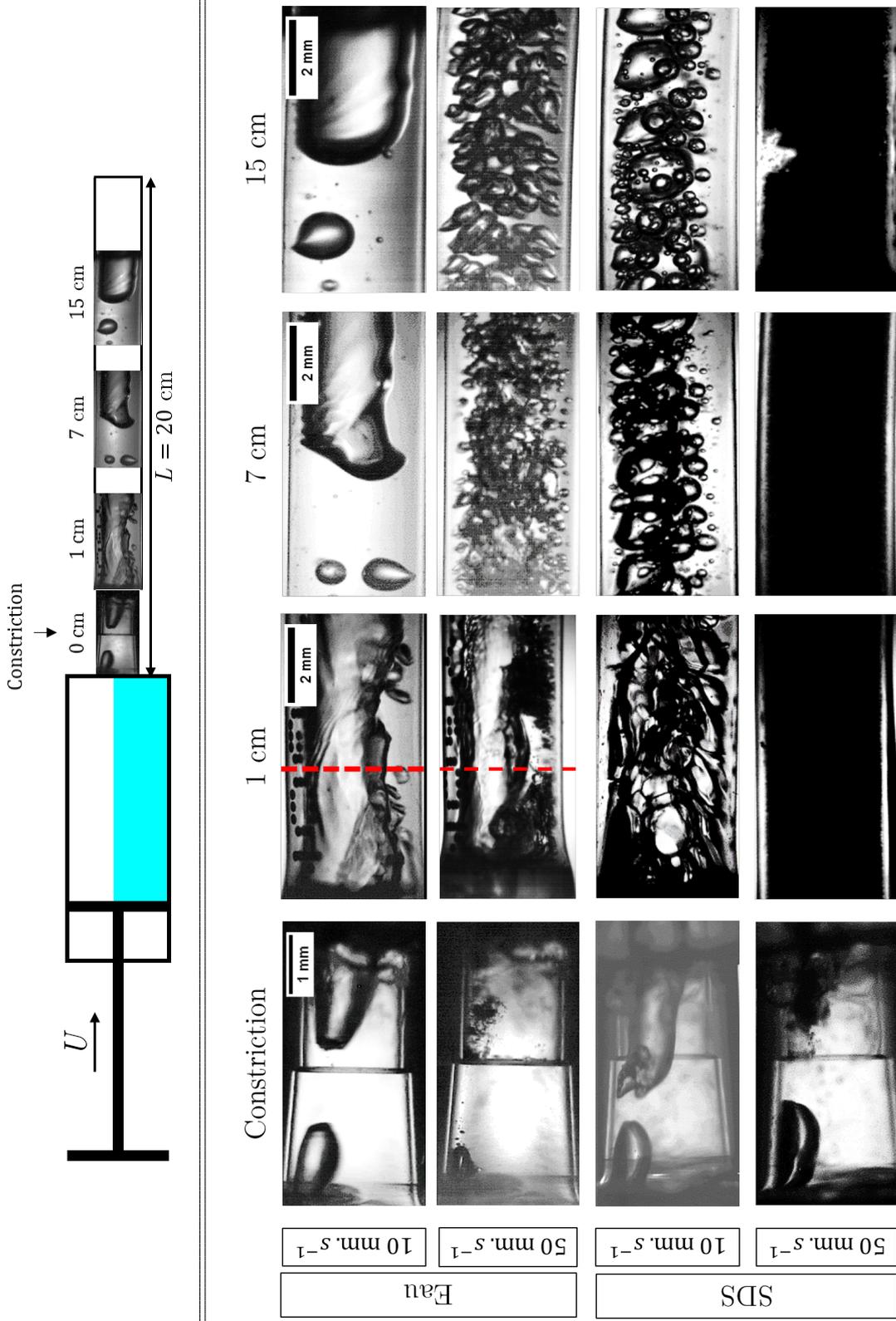


Figure 3.18 – Evolution de l'écoulement d'un mélange eau-air ou SDS-air à différentes positions le long du dispositif expérimental, et à deux vitesses différentes, enregistrées à une vitesse de 6400 *fps*.

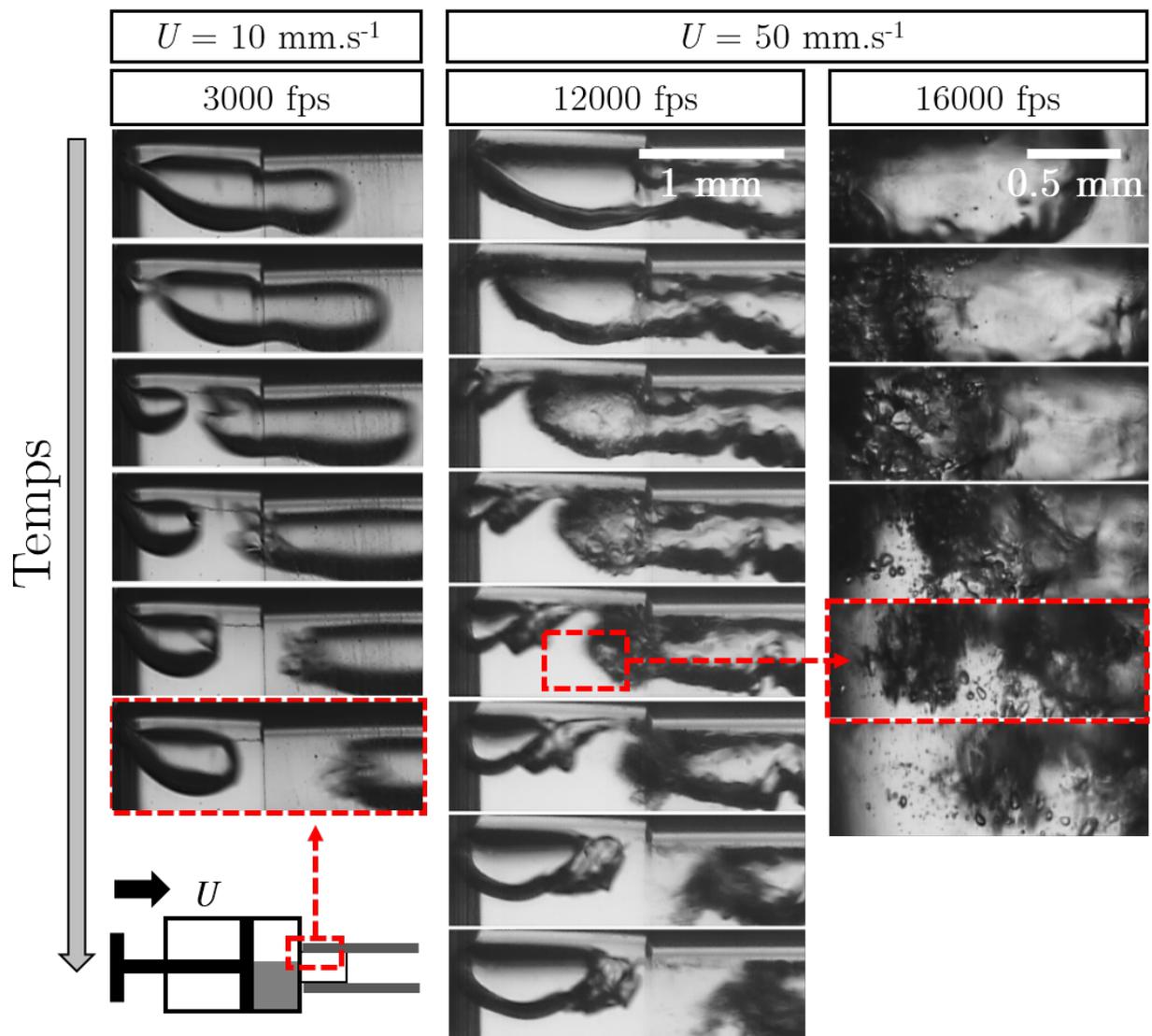


Figure 3.19 – Génération de bulles millimétriques et déstabilisation de l'arrière de la bulles après son détachement, causant la fragmentation en petites bulles.

bulles dans la couche de liquide inférieur. En présence d'une solution de SDS l'écoulement à la sortie de la constriction est complètement **opaque**, alors qu'il ne l'était pas juste avant dans la constriction. Ceci est la preuve de la génération de micro-bulles, celles-ci dispersant énormément la lumière. Nous ne pouvons cependant pas dire si elles sont présentes uniquement sur les bords du tuyau ou si elles le remplissent complètement. Il semble probable que *les grosses bulles en sortant de la constriction se fragmentent violemment en un nuage de bulles sub-millimétriques*, mais ceci n'est pas vérifiable directement dans ce dispositif. Nous reviendrons sur cette hypothèse dans la Section 4.3 où nous remplaçons le tuyau par une puce millifluidique constituée d'une succession de constriction où nous pouvons mieux observer les phénomènes s'y déroulant.

Dans le tuyau

Enfin plus loin de la constriction ($z = 7$ cm et 15 cm) aucun phénomène générant des bulles micrométriques n'a été observé, et le mélange liquide/gaz y est simplement transporté. La morphologie de l'écoulement dépend alors des vitesses respectives du liquide et du gaz [4, 46, 123–126], de la dimension du tuyau [126], et de la présence ou non d'agent stabilisant. Ainsi pour de l'eau à une vitesse du piston $U = 10$ mm.s⁻¹ on observe un écoulement de type "slug", alors qu'à $U = 50$ mm.s⁻¹ l'écoulement est bulleux.

En résumé, lors de la première poussée du piston nous avons identifié deux phénomènes générant des micro-bulles :

- *Dans la constriction*, par l'explosion de l'arrière des bulles millimétriques générée par une instabilité de type "pinch-off".
- *À l'entrée du tuyau* : le phénomène est moins simple à observer que dans l'"explosion" des bulles millimétriques dans la constriction à cause de la diffraction de la lumière par les microbulles produites. Il est cependant probable qu'un processus violent soit responsable de la fragmentation des bulles millimétriques.

3.4.3 Quelle(s) instabilité(s) hydrodynamiques contrôlent la fragmentation des bulles ?

À cause de la complexité de l'écoulement dans notre système, de la diffraction de la lumière par la mousse, et de la géométrie que nous ne contrôlons pas nous ne sommes pas capables d'identifier clairement les instabilités hydrodynamiques responsables de la génération des micro-bulles, autant dans la constriction qu'à l'entrée du tuyau. Cependant à la lumière de tous les résultats obtenus jusqu'ici nous pouvons émettre des hypothèses sur les potentiels processus de fragmentation intervenant. En premier lieu comme la distribution de taille de bulles produites dépend du mécanisme nous allons discuter la forme de nos distributions et les comparer à des formes de distributions typiques des processus fragmentation de jet. Puis nous calculerons l'ordre de grandeur des vitesses d'écoulement du liquide et du gaz dans les Doubles-seringues et discuterons alors de plusieurs processus susceptibles d'y contrôler la génération des bulles micrométriques.

3.4.3.1 Comparaison avec des processus de fragmentation de jet

Eggers et Villermaux énoncent dans leur article de revue portant sur la fragmentation des jets de liquide dans de l'air [127] : "Il n'y pas de raisons que la même phénoménologie et les mêmes idées ne s'appliquent pas à la situation opposée de bulles se formant dans une phase liquide continue". Pour discuter des processus de fragmentation de jet deux fonctions de densité de probabilité sont classiquement utilisées : la loi log-normale et la loi Gamma. La loi log-normale traduit un processus où un objet est cassé en deux objets de tailles égales, eux même chacun cassés en deux objets de tailles égales, etc...Formellement elle s'écrit [128]

$$f_{\text{log-normale}}(x, \mu, \sigma) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\mu}} \exp\left(-\frac{(\ln(x) - \mu)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (3.3)$$

où $\mu = \frac{1}{n} \sum_n \ln(x)$ and $\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_n (\ln(n) - \mu)^2}$.

La loi Gamma, elle, s'écrit [129]

$$f_{\text{Gamma}}(x, \alpha, \beta) = \frac{\beta^\alpha}{\Gamma(\alpha)} x^{\alpha-1} \exp(-\beta x), \quad (3.4)$$

où α et β sont respectivement les paramètres de forme et de d'échelle, et $\Gamma(x) = \int_0^{+\infty} t^{x-1} e^{-t} dt$ est la fonction Gamma. Eggers et Villermaux ont montré qu'au contraire de la loi log-normale la distribution Gamma a bien un sens physique pour discuter les instabilités hydrodynamiques. Dans leur théorie $\alpha = \beta = n$, où n traduit la rugosité du ligament. L'idée sous-jacente est que plus le ligament est ondulé (petits n) plus la taille des objets sera grande car les ondulations influencent la rupture du ligament. Au contraire plus le ligament est lisse (grands n) plus les objets produits sont monodisperses et la taille moyenne est petite.

Pour ajuster ces distributions théoriques avec nos distributions expérimentales nous avons utilisé l'outil "Distribution Fitting Tool" du logiciel Matlab, qui n'ajuste pas les distributions par rapport à un histogramme mais bien *par rapport aux données brutes*. Pour comparer la qualité des fits des distributions il est commun d'utiliser le test du χ^2 [130], mais ici nous comparerons ces données qualitativement.

La Figure 3.20 compare les distributions d'équilibres (sur toutes les fractions liquides mesurées) des différents agents stabilisant utilisés avec les lois log-normale et Gamma. Le résultat le plus probant est sans doute celui du SDS où les deux lois capturent toutes les deux très bien la distribution de taille de bulles, avec un léger avantage pour la distribution Gamma. En général la log-normale semble légèrement plus pertinente notamment parce qu'elle capture mieux les queues des distributions, mais les deux lois peinent à capturer à la fois l'amplitude du pic et la queue des distributions. Soulignons juste que des expériences ont montré que la présence de tensioactifs ralentirait l'instabilité menant à la rupture d'un jet [131]. Par contre la dynamique au moment de la rupture resterait identique à celle d'un liquide pure à cause du flux extensionnel près du point de rupture, y déplaçant les tensioactifs [132].

Au contraire on peut facilement imaginer le lien entre la viscosité et la taille des bulles si l'on considère l'argument sur la rugosité des ligaments évoqué précédemment. En effet si un ligament se forme dans un liquide visqueux à cause des effets inertiels l'instabilité capillaire met plus de temps à se propager. Ce ligament s'étire donc ce qui l'affine et diminue par la même l'amplitude de ses ondulations. Dans un liquide visqueux les ligaments sont plus lisses, et donc tendent à former des objets plus monodisperses et plus petits en moyenne. Nous avons vu en effet dans la Section 3.3.1 que plus la solution moussante est visqueuse plus les bulles formées sont petites et plus la distributions est fine.

La Figure 3.21 compare ces mêmes distributions avec les lois log-normale et Gamma. Nous avons déjà vu que la loi Gamma s'ajuste très bien lorsque $\eta = 1$ mPa.s. Elle capture aussi assez bien la distribution pour $\eta = 2.4$ mPa.s, et pour $\eta = 5.8$ mPa.s.

Le fait que l'on ait un effet attribuable aux ligaments disqualifie de fait le scénario de la log-normale, qui est seulement une cascade de rupture d'objets sphériques. La distribution de tailles de bulles finale résulterait donc de la convolution d'une distribution de taille de ligaments que l'on ne connaît pas, et d'une loi Gamma décrivant la rupture des ligaments, et n'est donc pas nécessairement une loi Gamma. La forme des distributions de tailles de bulles ne permet donc pas remonter à la distribution de taille des ligaments résultant de l'instabilité hydrodynamique que nous souhaitons identifier.

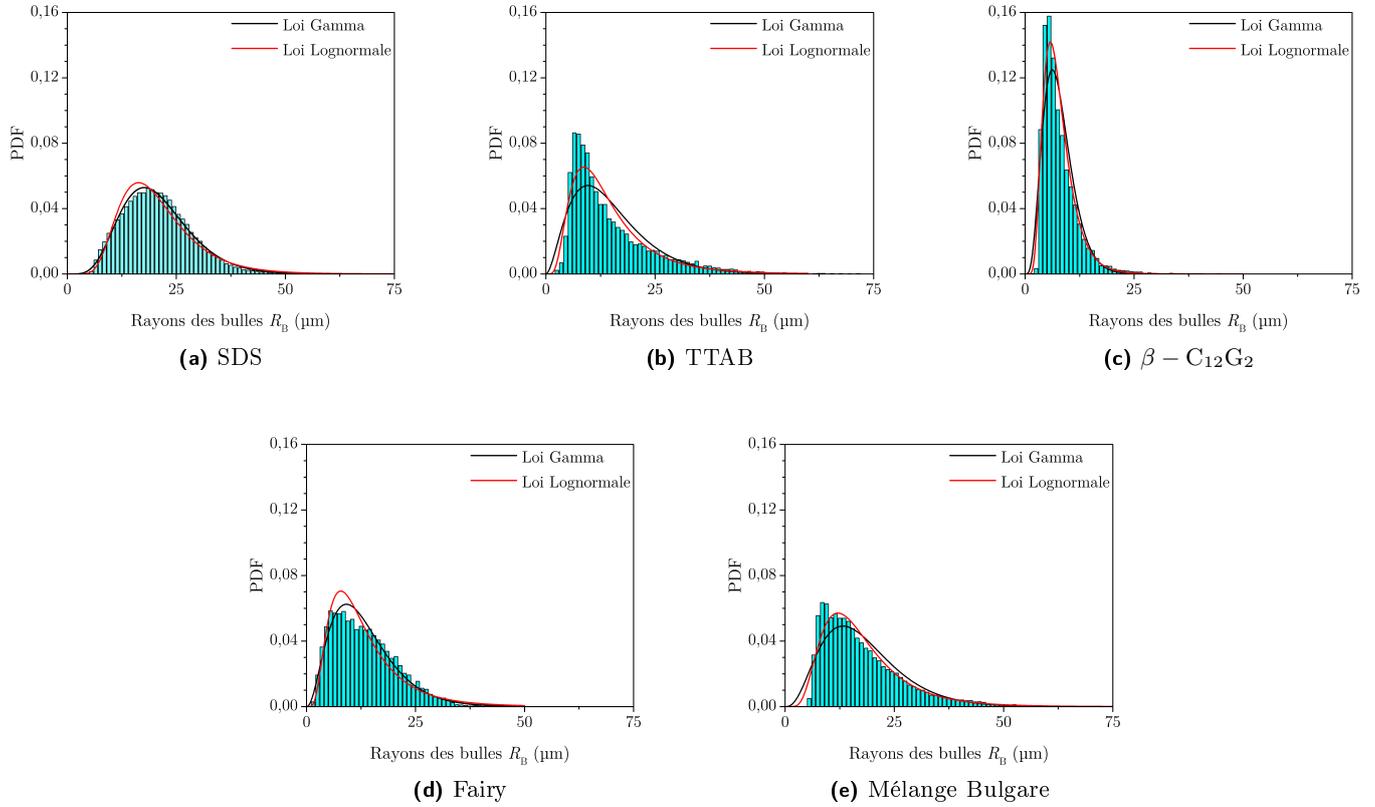


Figure 3.20 – Comparaison des distributions d'équilibre de mousses de divers agents stabilisants avec les Lois log-normale (Equation (3.3)) et Gamma (Equation (3.4)).

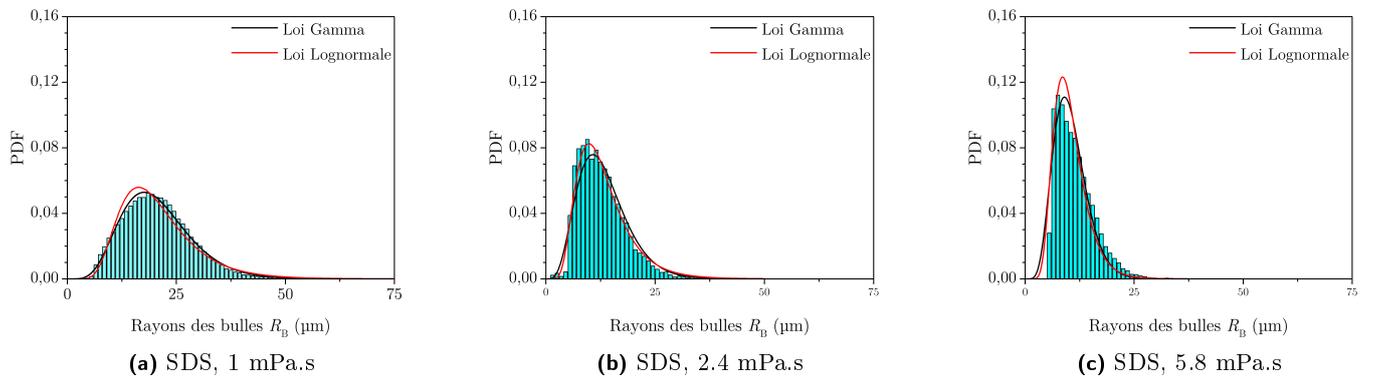


Figure 3.21 – Comparaison des distributions d'équilibre de mousses de SDS à différentes viscosités avec les Lois log-normale (Equation (3.3)) et Gamma (Equation (3.4)).

3.4.3.2 Vitesse de l'écoulement et nombres adimensionnés

Pour pouvoir faire des hypothèses sur les mécanismes potentiellement responsables de la génération des bulles il est important d'avoir une idée des grandeurs des contraintes inertielles et visqueuses et donc de connaître *la vitesse du liquide et une longueur caractéristique de l'écoulement*.

Connaitre en toute rigueur la vitesse du liquide dans l'écoulement complexe ayant lieu dans les Doubles-seringues est difficile. Pour simplifier le problème nous considérerons que l'écoulement est annulaire tout le long du dispositif, hypothèse acceptable car nous avons constaté qu'en l'absence d'agent stabilisant l'écoulement adopte une morphologie annulaire à l'entrée du tuyau. En outre nous avons observé que le volume de liquide et le volume de gaz dans la seringue restent approximativement égaux le temps de la première poussée, et leurs débits sont donc égaux en supposant que le gaz est incompressible au sein de l'écoulement. Ces considérations permettent d'écrire la vitesse moyenne du liquide dans la constriction U_c et dans le tuyau U_t

$$U_c = \frac{U}{2} \frac{A}{A_c} \text{ et } U_t = \frac{U}{2} \frac{A}{A_t}, \quad (3.5)$$

où A , A_c et A_t sont respectivement les sections du liquide dans la seringue, la constriction, et le tuyau. Que valent-elles ?

La Figure 3.22 montre l'évolution temporelle d'une section de l'écoulement dans la constriction et à l'entrée du tuyau pour deux vitesses du piston différentes. Ces images sont obtenues en utilisant l'outil "Reslice" d'ImageJ. Elles permettent de bien voir le caractère périodique de l'écoulement, et on peut par exemple mesurer la fréquence de génération des bulles dans la constriction à $U = 10 \text{ mm.s}^{-1}$: $f_{10} \sim 0.0025 \text{ s}^{-1}$. On peut aussi y mesurer les tailles caractéristique de l'écoulement dans la constriction e_c et dans le tuyau e_t en fonction de la vitesse du piston. Ce sont ces dimensions que nous prendrons pour calculer la valeur des nombres adimensionnés par la suite. Celles-ci sont résumées dans le Tableau 3.2. On peut donc calculer la section de l'écoulement du liquide dans chacun des cas

$$A_c = \frac{\pi}{4} e_c (2d_c - e_c) \text{ et } A_t = \frac{\pi}{4} e_t (2d - e_t), \quad (3.6)$$

et estimer la vitesse moyenne du liquide dans la constriction et le tuyau grâce à l'Equation (3.5). Comme le rapport des sections A/A_c et A/A_t est très élevé la vitesse du liquide varie globalement entre 1 et 10 m.s^{-1} selon la vitesse du piston et l'endroit du dispositif considéré.

Vitesse du piston	$U = 10 \text{ mm.s}^{-1}$	$U = 50 \text{ mm.s}^{-1}$
e_c (mm)	0.6	0.8
e_t (mm)	0.8	1.1
U_c (m.s^{-1})	2.3	9.5
U_t (m.s^{-1})	0.7	2.8

Tableau 3.2 – Vitesse du liquide dans la constriction et dans le tuyau pour deux vitesses du piston différentes.

Nous avons donc une approximation pour la vitesse moyenne du liquide et la taille caractéristique de l'écoulement à la fois dans la constriction et dans le tuyau, et pour deux vitesses du piston différentes. Le Tableau 3.3 résume les valeurs des nombres sans dimensions définis dans la Section 1.3.2 (nombre capillaire, nombre de Weber, nombre de Reynolds), et la valeur de la pression dynamique $\rho U^2/2$ dans la constriction et le tuyau, calculés à partir des données du Tableau 3.2. A la lumière de ces nombres adimensionnés discutons maintenant les potentiels mécanismes de génération de bulles micrométriques dans les Doubles-seringues.

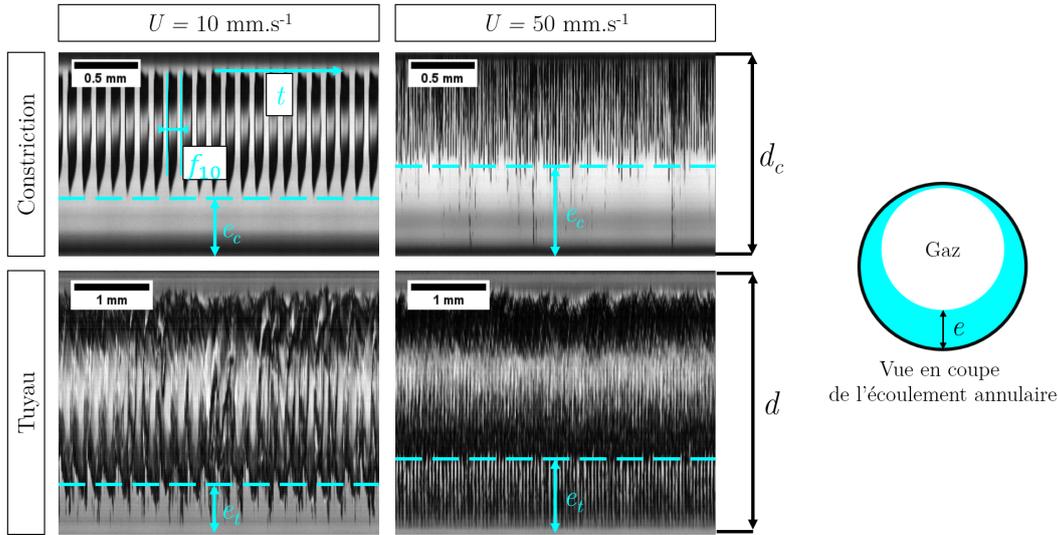


Figure 3.22 – Évolution temporelle d'une section de l'écoulement dans la constriction et à l'entrée du tuyau, pour deux vitesses de piston différentes.

Vitesse du piston	$U = 10 \text{ mm.s}^{-1}$		$U = 50 \text{ mm.s}^{-1}$	
Position	Constriction	Tuyau	Constriction	Tuyau
Ca	0.07	0.02	0.30	0.01
Re	1400	600	7600	3000
We	90	12	2000	200
$\rho U^2/2$ (Pa)	2700	270	45000	4000

Tableau 3.3 – Nombres adimensionnés pour l'écoulement du liquide dans la constriction et le tuyau à deux vitesses du piston différentes

3.4.3.3 Discussion des potentiels mécanismes de génération de bulles

Nous allons ici discuter des mécanismes pouvant potentiellement contrôler la génération des micro-bulles dans les Doubles-seringues mais il est important avant tout de souligner deux faits :

- nous avons regardé l'écoulement uniquement durant le premier cycle et sa morphologie varie certainement beaucoup lors des cycles suivant à cause de la présence des bulles déjà générées
- c'est un mécanisme qui fonctionne à priori quelle que soit la vitesse de l'écoulement, et dont seule l'intensité (le nombre de bulles produites) change.

Les conclusions que nous tirerons ici sont donc à prendre avec précautions. Les principes des trois différents mécanismes discutés ici ont été décrits dans la Section 1.3.

Un phénomène de nucléation ? Nous avons plusieurs raisons de penser que nos observations ne sont pas le résultat de la nucléation de bulle dans la phase liquide due à la dépression dans les contractions. En premier lieu la diminution de pression due à l'accélération du liquide dans la constriction est trop faible pour que la pression absolue y devienne inférieure à la pression de vapeur saturante de l'eau (environ 2kPa [133]). On ne peut donc pas avoir de phénomène de **cavitation**.

D'autre part sous l'effet de la légère augmentation de la pression au sein de la seringue

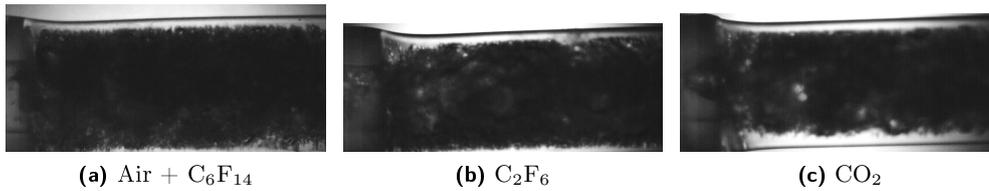


Figure 3.23 – Effet de la solubilité du gaz sur la génération de microbulles à l'entrée du tuyau, en l'absence de tensioactifs.

(nous avons vu dans la Section 3.1 que $P \sim 1.2$ bar) une partie du gaz est dissous dans la solution en fonction de sa solubilité dans la phase liquide en question. Plus une grande quantité de gaz est dissoute et plus une grande quantité de bulles sera générée lorsque la pression diminuera. Nous avons regardé l'aspect de l'écoulement en utilisant trois gaz de solubilités différentes : du CO_2 très soluble dans l'eau, du C_2F_6 peu solubles dans l'eau, et notre système de référence, de l'air contenant des traces de C_6F_{14} (voir Section 2.1.2 pour les valeurs de solubilité). La Figure 3.23 montre la génération de microbulles à l'entrée du tuyau dans ces trois cas, en l'absence d'agent stabilisant. En l'absence de différence notable entre ces trois images on peut en conclure que ces microbulles ne sont pas générées par la nucléation de bulles par un phénomène de **saturation**.

La Turbulence ? Lorsque l'on regarde les valeurs des nombres de Reynolds et de Weber on s'aperçoit qu'il sont assez élevés. Or il a été mesuré que la transition entre le régime laminaire et le régime turbulent dans les écoulements diphasiques stratifiés (ie. dans un tube) a lieu pour $2000 < Re < 3000$ [134]. Ceci pourrait suggérer que la turbulence par son aspect chaotique qui est responsable de la génération des micro-bulles. Plusieurs raisons nous laissent cependant penser que ce n'est pas le mécanisme principal.

Dans le régime turbulent les bulles sont cassées par les gradients de vitesses qu'elles traversent, et la taille des bulles produites dépend donc de la taille caractéristique des tourbillons. Or plus un écoulement est visqueux plus ces tourbillons sont grands et plus a priori³ les bulles produites sont grandes. Or nous avons constaté que lorsque nous augmentons la viscosité de nos solutions moussantes la taille des bulles diminue.

De plus Martinez-Bazán [90] a étudié comment la turbulence déstabilise un jet d'air injecté dans de l'eau. Pour produire des distributions de taille typique $\widehat{R}_B \sim 20 - 25 \mu\text{m}$ il fallait que l'écoulement soit extrêmement turbulent, avec $10^4 < Re < 10^5$, soit plusieurs ordres de grandeurs supérieur à ce que nous avons dans les Doubles-seringues.

L'instabilité de Richtmyer-Meshkov ? Nous avons vu avec les vidéos enregistrées en caméra rapide qu'à priori un mécanisme de génération des micro-bulles a lieu à l'entrée des bulles millimétriques dans le tuyau, et que ce mécanisme semble très rapide. Un phénomène de fragmentation dû à une onde de choc est donc à envisager. L'instabilité de Richtmyer-Meshkov, instabilité d'une interface lorsqu'elle subit une **accélération** transverse, peut potentiellement expliquer la déstabilisation des bulles millimétriques. Pour que cette accélération soit déstabilisante elle doit être dirigée depuis le fluide le plus dense vers le fluide le moins dense. Dans notre cas lorsqu'une bulle millimétrique sort de la constriction elle est à une pression plus faible que celle du tuyau. La bulle subit donc un choc de pression et l'interface subit une poussée depuis le liquide vers le centre de la bulle. Si nos considérations

3. Nous disons "à priori" car la taille des bulles est en réalité la combinaison de la turbulence les déformant et de l'instabilité de RP les déstabilisant, et nous ne savons pas quel phénomène contribue le plus à fixer la taille des bulles.

sont correctes l'instabilité de Richtmyer-Meshkov pourrait donc avoir un rôle non négligeable dans la génération des micro-bulles. Mais pour aller plus loin dans cette discussion il faudrait étudier comment se comporte la bulle lorsqu'elle accélère ou décélère dans l'écoulement en fonction de divers paramètres (vitesse du liquide, taille de la constriction, etc).

Conclusion de la caractérisation de la technique des Doubles-seringues

Nous avons dans ce Chapitre présenté la technique des Doubles-seringues, que nous avons caractérisé en détails. Nous avons varié à la fois les paramètres macroscopiques (vitesse des pistons, nombre de cycles, fraction liquide), et la physico-chimie de la solution moussante. Nous avons montré que : si un nombre suffisant de cycles ($N \geq 10 - 15$) est effectué la distribution de taille de bulles ne dépend pas de la vitesse de pistons ni de la fraction liquide imposée. Selon l'agent stabilisant utilisé on peut varier d'environ un facteur deux la taille typique de la distribution ($7 \leq \widehat{R}_B \leq 20$), et de même si l'on augmente la viscosité de la solution.

Puis nous avons voulu comprendre quel mécanisme pourrait être responsable de la génération des micro-bulles. Nous avons d'abord montré que le vieillissement, bien qu'ayant certainement une influence, n'est pas le mécanisme fixant la forme typique de la distribution. En observant l'écoulement grâce à une caméra rapide nous avons rapporté deux mécanismes générant des micro-bulles : le premier dans la constriction des embouts des seringues, l'autre à la sortie de cette constriction (l'entrée du tuyau). Dans la constriction des bulles millimétriques sont produites, dont l'arrière explose en des nuages de bulles millimétriques. A la sortie de la constriction l'écoulement devient immédiatement opaque et l'on ne peut rien observer mais c'est la preuve d'un phénomène rapide et violent générant des toutes petites bulles. Ces observations s'accordent très bien avec le fait qu'en l'absence de constriction la taille typique des bulles produites et la largeur de la distribution sont plus grandes.

Nous avons ensuite comparé nos distributions avec des distributions connues pour capturer des processus de fragmentation de jets et de gouttes, et pour pouvoir discuter des potentiels mécanismes intervenant au niveau de la constriction nous avons calculé la vitesse du liquide et les nombres adimensionnés allant de pair. Nous montrons que ce ne sont ni la nucléation de bulles ni la turbulence qui fixent la taille des bulles, et qu'une instabilité du type Richtmyer-Meshkov où une interface subit une onde de choc semble la plus probable. Nous ne pouvons cependant pas conclure à ce stade et d'autres expériences où les dimensions des constriction sont variées sont nécessaires. Pour aller plus loin dans notre compréhension du mécanisme intervenant dans les Doubles-seringues nous nous intéressons donc dans le Chapitre 4 à la génération de bulles dans des géométries bien contrôlées.

CHAPITRE 4

Millifluidique inertielle dans diverses géométries

Introduction

Nous avons étudié dans le Chapitre 3 la technique des Doubles-seringues. Celle-ci permet de produire des mousses de façon très reproductible, et l'on peut entre autres y varier la fraction liquide des mousses produites indépendamment de la taille des bulles. A partir des résultats de la caractérisation de l'appareil, de nos observations, et de l'estimation des vitesses de l'écoulement nous avons pu mettre en évidence que *la génération des micro-bulles a lieu principalement au niveau des constriction*s présentes dans les embouts des seringues. Cependant le dispositif des Doubles-seringues n'est pas adapté à l'observation directe du mécanisme responsable de la génération des micro-bulles, et ne permet pas de contrôler les géométries d'écoulement d'une manière suffisamment contrôlée. Pour mieux comprendre les différents mécanismes intervenant dans les Doubles-seringues nous avons donc mis en place plusieurs expériences de *millifluidique aux géométries bien contrôlées*. Ici nous présentons et discutons les résultats de nos travaux portant sur la génération de bulles dans ces dispositifs millifluidiques. Soulignons qu'en millifluidique à cause de la grande taille des canaux les effets inertiels ne sont plus négligeables devant les effets interfaciaux et visqueux comme en microfluidique. De plus nous travaillons ici à des débits élevés, et l'on peut parler de *millifluidique inertielle*.

Les différentes géométries utilisées, leur fabrication, et l'instrumentation ont été décrits en détails dans la Section 2.3. Dans toutes ces expériences nous n'avons utilisé que des solutions de SDS à une concentration de 10 CMC. Nous décomposons le problème de la génération de bulles dans les Doubles-seringues en différentes parties. Pour comprendre ce qu'il peut se passer dans le tuyau reliant les deux seringues dans la Section 4.1 nous nous intéressons au comportement d'un écoulement diphasique dans un canal rectiligne. Dans la Section 4.2 nous regardons comment peuvent être créées des bulles millimétriques dans une constriction et quelle est l'influence de la forme de cette constriction. Enfin dans la Section 4.3 nous remplaçons le tuyau reliant les Doubles-seringues par un canal comportant une succession de 8 constriction. Ceci nous permet de regarder l'influence des constriction sur la mousse obtenue, et de mieux observer les différents mécanismes y intervenant.

4.1 Ecoulement sans constriction : le "Mélange Turbulent"

Une technique couramment utilisée dans les laboratoires pour générer des mousses de façon continue est le "turbulent mixer", adapté des techniques de génération de mousse pour la lutte contre les incendies [15]. La Figure 4.1 montre l'aspect du dispositif et un type de mousse que l'on peut obtenir. Nous rappellerons tout d'abord ici les principales conclusions des travaux effectués par Fabrice Iannacone au laboratoire en 2011 sur ce dispositif puis nous étudierons une version simplifiée du "turbulent mixer", uniquement constituée d'un canal rectiligne.

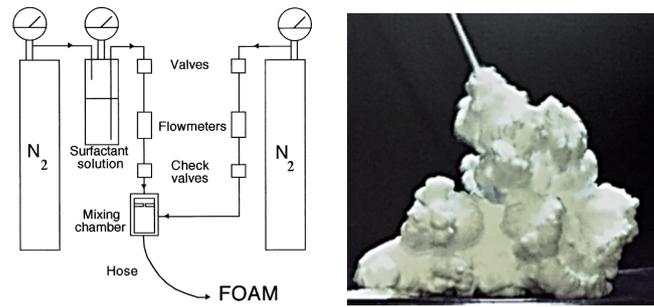


Figure 4.1 – Le "turbulent mixer" : schéma de principe (extrait de [15]) et exemple de mousse typiquement obtenue.

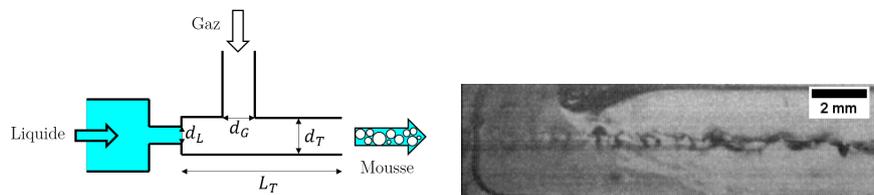


Figure 4.2 – Schéma d'une "chambre de mélange" millifluidique et observation du jet de liquide.

Les différentes expériences conduites sur le "turbulent mixer" menaient à penser que le mélange du gaz et du liquide se faisait exclusivement au sein de la chambre de "mélange", schématisée sur la Figure 4.2a, le tuyau servant à transporter la mousse produite, et sa longueur jouant un rôle uniquement sur la perte de charge du système et donc sur les pressions à appliquer pour injecter le liquide et le gaz. Cette chambre de "mélange" est en réalité une simple jonction en T bien connue en microfluidique pour la génération de gouttes ou bulles [135]. Celle-ci a cependant la particularité d'avoir un canal de liquide et de gaz dont les dimensions sont différentes, celle du liquide faisant $d_L = 1$ mm de diamètre et celle du gaz $d_G = 3$ mm de diamètre. En observant ce qu'il se passe au sein de cette chambre on s'aperçoit (Figure 4.2b) que le liquide forme un jet en sortant du canal et qu'il se déstabilise plus loin dans le tuyau. Le gaz et le liquide ne se mélangent donc pas au sein de la chambre de façon turbulente comme le laisse entendre le nom de cette technique. Quelques expériences sur une jonction en T classique connectée à un capillaire nous font penser que l'intérêt d'avoir des canaux d'entrée de dimensions différentes est de pouvoir varier dans une plus grande gamme le rapport Q_G/Q_L , et donc la fraction liquide de la mousse obtenue. Ces résultats sont présentés dans l'Annexe A.2. Nous préférons utiliser maintenant le terme "chambre d'injection" plutôt que celui de chambre de mélange.

Si l'on s'intéresse maintenant aux tailles de bulles générées avec ce dispositif (Figure 4.3) pour une grande gamme de pressions de gaz et de liquide et de longueur de tuyaux de sortie on note qu'il y a deux régimes différents : lorsque la fraction liquide ϕ_L de la mousse est inférieure à la fraction liquide critique $\phi_L^* = 37\%$ le rayon moyen des bulles est d'autant plus grand que ϕ_L est petit, tandis que lorsque $\phi_L > \phi_L^*$ le rayon moyen des bulles semble constant et d'une valeur d'environ $30 \mu\text{m}$. Compte tenu de nos discussions de la Section 3.4.1 ceci suggère que dans ce dispositif la taille des bulles est fortement contrôlée par leur vieillissement, celui-ci étant d'autant plus important que la mousse est sèche. Comme dans un liquide bulleux les bulles ne se touchent pas ou peu la coalescence et le mûrissement sont beaucoup plus lent que dans une mousse et la taille des bulles à la sortie du tuyau est environ identique (sans doute légèrement supérieure) à leur taille au moment de la génération.

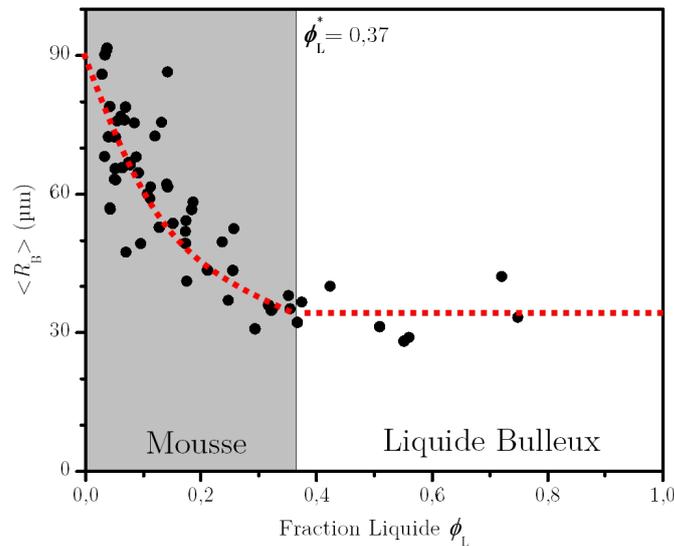


Figure 4.3 – Rayon moyen des bulles d’une mousse de SDS et d’air (sans C_6F_{14}) en fonction de la fraction liquide ϕ_L . Données F.Iannacone et A.Salonen.

Pour pouvoir poser la question de la génération de bulles dans un canal et pour se rapprocher du système des Doubles-seringues nous avons simplifié le Mélange Turbulent original en adaptant la chambre d’injection. Dans ce nouveau dispositif (voir Section 2.3 page 24) dont la géométrie est rappelée dans l’Insert de la Figure 4.4, le canal d’injection du gaz et du liquide ont la même section, et l’on peut observer l’écoulement le long du canal rectiligne. Le liquide et le gaz sont introduits dans la chambre d’injection en contrôlant leurs pressions respectives P_L et P_G (voir Section 2.3). Le gaz (de l’azote) contient des traces de C_6F_{14} pour prévenir le mûrissement.

4.1.1 Résultats

Dans la technique des Doubles-seringues les débits de gaz Q_G et de liquide Q_L sont égaux en moyenne. Ici en variant P_G et P_L nous pouvons varier Q_G et Q_L pour changer la quantité de liquide et de gaz se mélangeant, et donc la fraction liquide de la mousse. La Figure 4.4 montrent l’évolution de l’écoulement dans le canal à la sortie de la chambre d’injection pour différentes pressions de gaz et de liquide. En premier lieu on remarque que plus les pressions sont élevées plus l’écoulement est chaotique. D’autre part la morphologie de l’écoulement dépend du rapport des pressions de liquide et de gaz. Lorsque l’écoulement est annulaire comme sur les Figures 4.4a et 4.4b on observe des ondes se formant à la surface du liquide, dont la vitesse de propagation est plus rapide que le liquide lui-même. Ainsi sur la Figure 4.4a on peut voir une bulle se déplaçant à environ 0.5 m.s^{-1} alors que l’onde se déplace elle à 5 m.s^{-1} . De même pour la Figure 4.4b on peut aisément définir un front d’onde se déplaçant à environ 10 m.s^{-1} . Dans le cas du liquide bulleux, Figure 4.4c, on ne peut pas parler à proprement d’onde, mais on voit aussi clairement un mouvement d’ensemble se déplaçant dans le canal à environ 10 m.s^{-1} . Dans tous les cas on relève la présence de bulles dans la surface du liquide, et à faible vitesse il apparait même clairement que *ces bulles sont créées suite au déferlement des vagues*. Ce phénomène est discuté en

détail dans la Section 4.1.2.

Enfin, comme on le voit sur la Figure 4.5 les bulles s'accumulent dans la couche de liquide jusqu'à ne plus former qu'une couche de mousse. Les phénomènes créant des bulles ont lieu tout le long du canal, bien que ce phénomène s'atténue lorsque l'épaisseur de la couche de bulle augmente. Ceci est dû aux propriétés dissipatives des mousses [136, 137].

Comme précédemment dans le Chapitre 3 nous nous intéressons aux distributions de tailles de bulles produites avec cette technique, la présence de gaz ralentissement le mûrissement garantissant que la taille des bulles à la sortie du canal soit presque identique à celle lors de la génération (voir Section 3.4.1). Cette cellule étant transparente elle permet d'y observer la production des bulles et nous comparons les distributions mesurées à la sortie du canal (après avoir déposé les bulles à la surface d'un bain de solution de tensioactifs, voir Section 2.4.2.2) avec celles mesurées in-situ après le déferlement des vagues (voir Section 2.4.1).

Les distributions pour différentes valeurs de P_G et P_L sont représentées sur la Figure 4.6a. Il apparaît que la taille des bulles ne dépend pas de manière significative ni du rapport P_G/P_L ni de la valeur absolue des pressions appliquées (dans la gamme de pressions étudiée). Les distributions ont un pic centré autour de $20 \mu\text{m}$ et une largeur à mi-hauteur d'environ $40 \mu\text{m}$. Il en va de même pour la longueur des canaux étudiés, de 5 ou 20 cm, ne changeant ni la forme de la distribution ni la taille caractéristique mesurée.

La distribution de taille de bulles mesurée in-situ présente la même taille typique que celles mesurées à la sortie, mais la distribution est moins large, environ $20 \mu\text{m}$. Cette différence n'est cependant pas significative compte tenu des erreurs effectuées en mesurant les bulles à la main, et en faible quantité (~ 200 bulles). De plus on observe potentiellement un léger effet du vieillissement des bulles car l'azote ne comporte que quelques traces de gaz stabilisant, le gaz bullant très rapidement dans la bouteille de C_6F_{14} .

Enfin la Figure 4.6b montre l'effet de la quantité de tensioactifs (Eau millipore, et solutions de SDS à 3 CMC et 10 CMC) sur la distribution de taille de bulles mesurée in-situ. Elle montre que *la taille des bulles ne varie pas de manière mesurable avec la concentration en SDS*.

4.1.2 Discussion

L'air étant environ 100 fois moins visqueux que l'eau, pour une même pression son débit est 100 fois plus élevé. La section du liquide étant du même ordre de grandeur que celle du gaz dans le canal la vitesse du gaz est donc environ 100 fois plus élevée que celle du liquide. On se retrouve donc en présence d'une interface entre deux fluides de densités très différentes ($\rho_g \sim 1,2 \text{ kg/m}^{-3}$ et $\rho_l \sim 1020 \text{ kg/m}^{-3}$) et très cisailée : des conditions idéales pour déclencher l'instabilité de Kelvin-Helmoltz (Section 1.3.2). Cependant dans notre cas l'écoulement est confiné : pour comparer nos résultats expérimentaux aux modèles théoriques il faudrait en toute rigueur prendre en compte l'effet des dissipations visqueuses sur les parois, le fait que l'amplitude des vagues n'est plus négligeable devant la dimension du canal, et le fait que les vitesses des fluides (et donc l'amplitude des vagues) sont telles qu'une analyse linéaire n'est plus pertinente. Il aurait pu être intéressant d'étudier le développement de l'instabilité de l'interface à faible vitesses des fluides et de comparer ces résultats expérimentaux aux travaux théoriques effectués sur l'instabilité de Kelvin-Helmoltz en milieu confiné [138, 139], et de voir comment des vagues de grandes amplitudes peuvent conduire à la formation d'écoulement bouchons [140]. En effet il a été montré que les effets de l'instabilité de Kelvin-Helmoltz sont significativement augmentés par la présence d'une paroi supérieure proche des vagues [141] : à cause de l'effet Venturi, plus une vague grandit plus la vitesse du gaz à son apex augmente, y engendrant une dépression plus importante

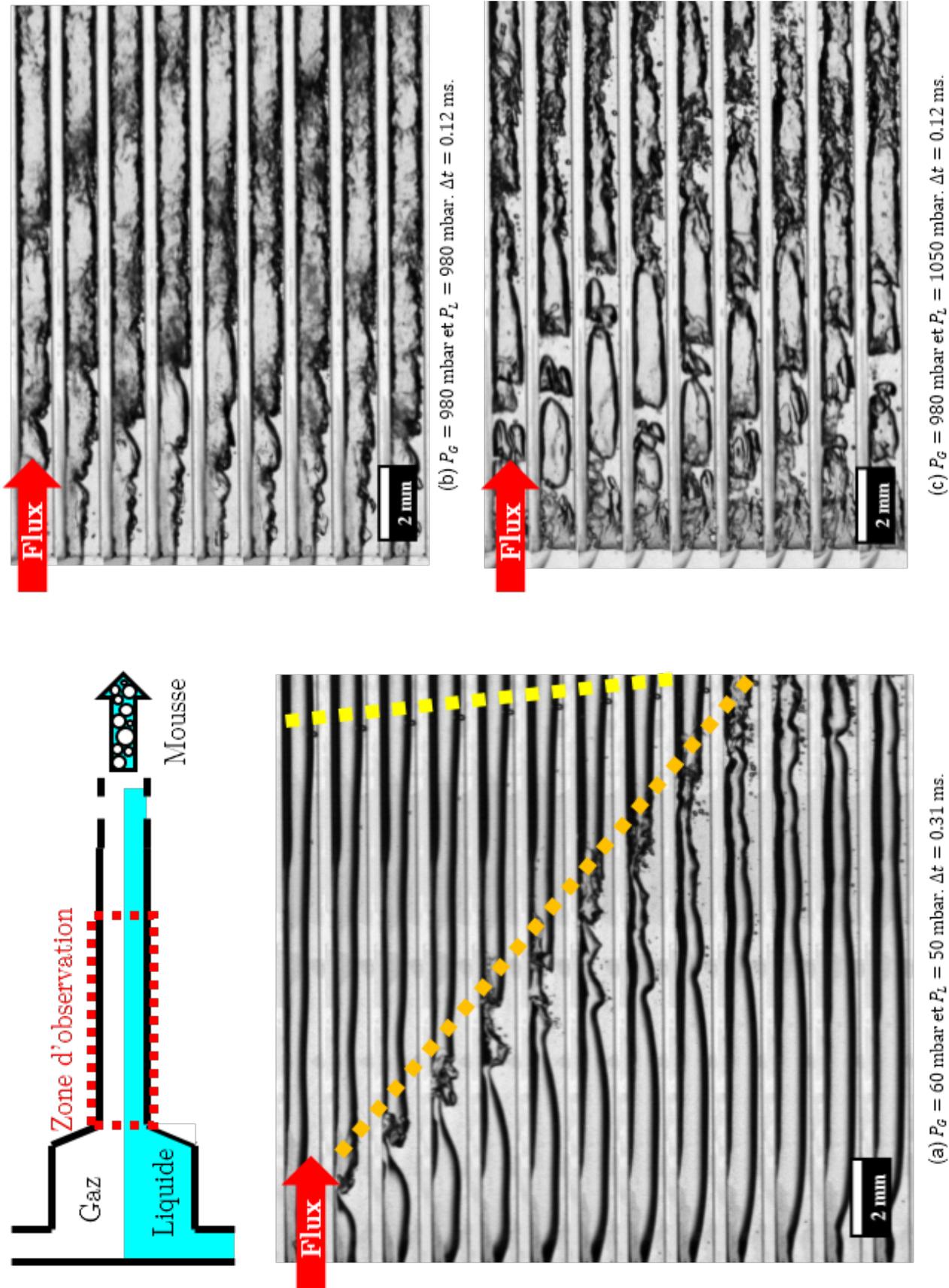


Figure 4.4 – Observation des écoulements dans le dispositif du Mélange Turbulent pour différentes pressions de gaz P_G et P_L . Insert : rappel de la géométrie.

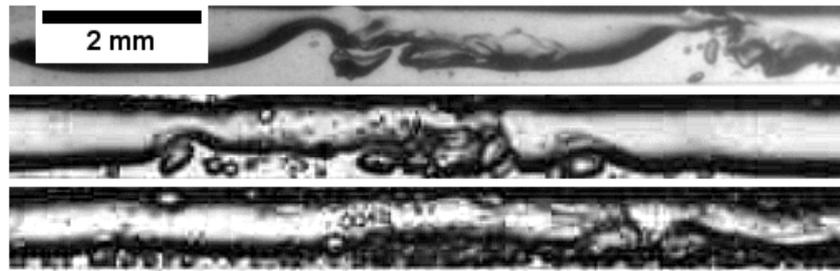


Figure 4.5 – Accumulation de mousse le long du canal, respectivement à 0 cm, 2.5 cm et 5 cm de la chambre d’injection.

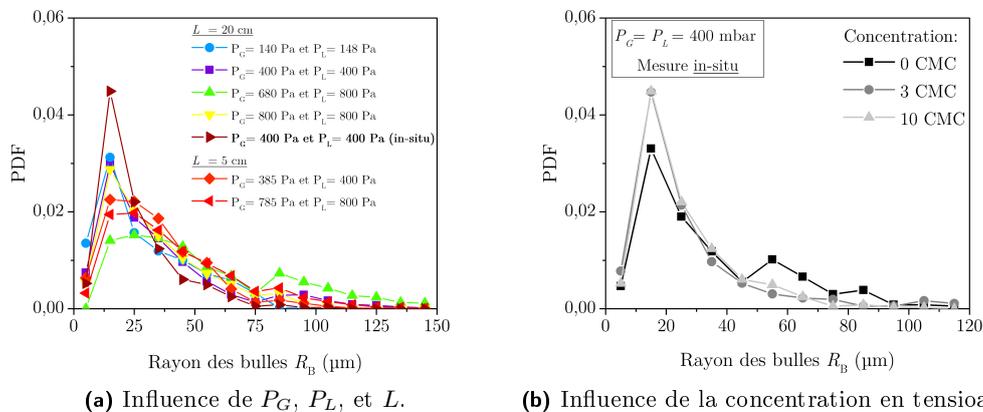


Figure 4.6 – Distributions de taille de bulles : influence des pressions appliquées, de la longueur du canal, et de la concentration en tensioactifs (SDS). Les bulles sont mesurées à la sortie ou in-situ.

et augmentant l’effet de l’instabilité de Kelvin-Helmoltz. Dans certains cas ceci résulte à la formation d’écoulement bouchons comme on l’a vue précédemment (Figure 4.4c), ou en des vagues s’enroulant sur elles-mêmes comme illustré sur la Figure 4.7. Plusieurs phénomènes créant des bulles ont alors lieu : la crête de la vague en se refermant d’une part enferme des poches d’air, et d’autre part entraîne des bulles en percutant la surface du liquide, comme c’est le cas classiquement pour des vagues océaniques [38].

La Figure 4.8 compare la distributions de taille de bulles (sur toutes les fractions liquide) obtenue avec le Mélange Turbulent avec celles des Doubles-seringues classique et sans constriction 3.2.2. On avait vu que les Doubles-seringues sans constriction produisent une distribution de taille de bulle plus large et d’une taille typique plus grande $\widehat{R}_B \sim 25\ \mu\text{m}$ que celles de Doubles-seringues possédant deux constriction. Au contraire étonnamment ici alors que l’on étudie un canal rectiligne la taille typique est légèrement plus petite que celle des Doubles-seringues, $\widehat{R}_B \sim 15\ \mu\text{m}$. Avec le Mélange Turbulent tel que conçu ici nous ne pouvions pas nous placer dans la condition $Q_G = Q_L$ comme dans les Doubles-seringues. On peut donc émettre l’hypothèse que dans un écoulement sans constriction la taille des bulles dépend légèrement des vitesses de l’écoulement et donc du rapport des débits. Et la taille (ou la forme) du tuyau a aussi peut-être alors un effet. Par contre une différence flagrante est l’amplitude du pic de la distribution de tailles de

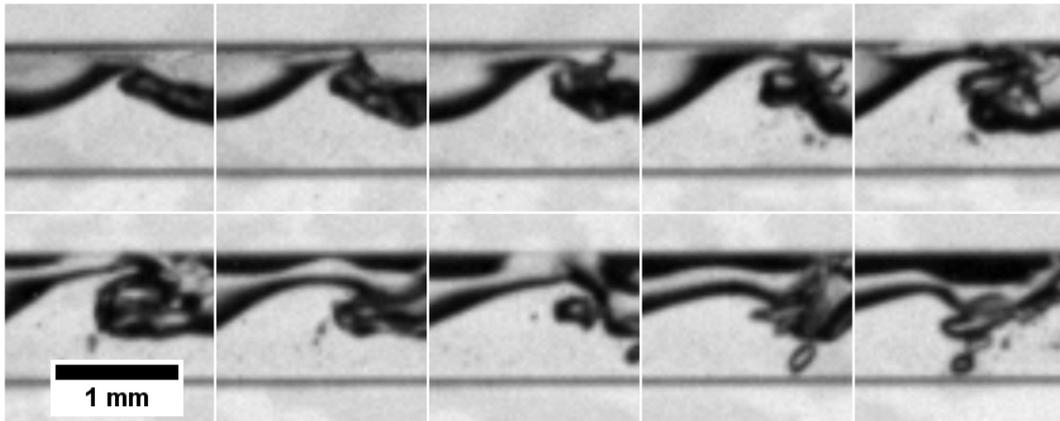


Figure 4.7 – Déferlement d'une vague dans le canal millifluidique.

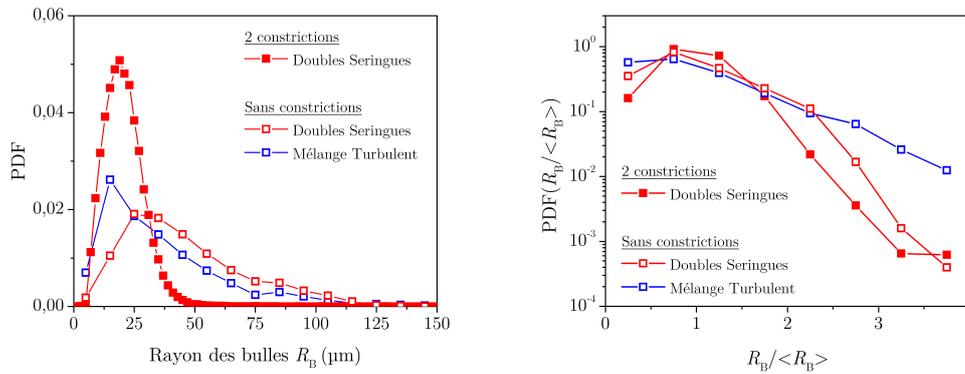


Figure 4.8 – Comparaison des distributions de tailles de bulles du Mélange Turbulent avec celle des Doubles-seringues classiques et des Doubles-seringues sans constriction.

bulles produites avec les 2 constrictions par rapport à celles sans constriction. Cette différence se retrouve bien sur les distributions normalisées (gauche de la Figure 4.8), où la décroissance de la distribution n'est pas la même pour les Doubles-seringues possédant des constrictions que pour les autres techniques sans constriction, confirmant bien *une différence intrinsèque de mécanisme entre un écoulement comportant des constrictions d'un écoulement sans constriction*. Un second argument allant dans ce sens est que dans le cas du Mélange Turbulent au contraire des Doubles-seringues classiques on observe la génération de bulles tout le long du canal.

4.2 Écoulement avec une constriction : le "Flow-Focusing"

Nous avons regardé dans la Section précédente l'écoulement du mélange liquide/gaz dans un canal rectiligne, et montré qu'en l'absence de constriction la forme de la distribution de taille des bulles est différente. Le mécanisme doit à priori bien être contrôlée par les constrictions, et à la fin du Chapitre 3 nous avons émis l'hypothèse que c'est l'explosion des bulles millimétriques sortant de la constriction qui génère les bulles micrométriques. Avant de nous intéresser à l'explosion de ces bulles millimétrique nous allons étudier d'abord la

génération de ces bulles millimétriques et comment la géométrie y joue un rôle. Nous nous intéressons ici à la technique de millifluidique dite de "Flow-focusing" [102, 103]. Deux exemples de ce dispositif sont schématisés sur la Figure 2.7. Ils sont constitués de deux canaux, un pour le gaz et un pour le liquide, convergents vers un canal de plus petite dimension, lui-même suivi d'un canal de sortie. Le gaz et le liquide se rencontrent en amont de ce canal de plus petite dimension, et la pointe du flux de gaz est forcé dans cette constriction et forme un jet. Comme dans les autres techniques classiquement utilisées [5] selon les vitesses du gaz et du liquide la déstabilisation du jet de gaz peut intervenir de plusieurs façon différentes. En général la taille des bulles quel que soit le régime peut s'écrire comme [5]

$$R_B = \alpha \left(\frac{Q_G}{Q_L} \right)^\beta \quad (4.1)$$

avec Q_G et Q_L les débits de gaz et de liquide, et α et β dépendant de la géométrie de l'écoulement, du ratio de viscosité entre la phase externe et la phase dispersée, et des vitesses d'écoulement.

En *régime quasi-statique* ($Ca \ll 1$, $We \ll 1$, et $Re \ll 1$) une bulle grandie dans la constriction jusqu'à la bloquer. Le flux de liquide en remplissant la constriction à son tour vient alors pincer le cou reliant la bulle au canal de gaz. La bulle est alors emportée et ce processus périodique recommence. C'est une phénomène contrôlé uniquement par les pressions normales agissant sur l'interface liquide/gaz. Dans ce cas la taille des bulles vaut $R_B \sim l(Q_G/Q_L)^{1/3}$ [142], où l est la largeur de la constriction. A des débits plus élevés la génération rentre dans un *régime dynamique*, dans lequel des contraintes dynamiques doivent être prisent en compte. La taille des bulles dépend donc de la compétition entre les forces capillaires, visqueuses, et inertielles, et β varie approximativement entre 1/6 [143] et 1/2.

Nous allons tout d'abord voir comment cette génération de bulles a lieu dans des dispositifs millifluidiques et comment elle dépend de leur géométrie. Nous allons étudier le cas d'une constriction classique de section carrée d_c^2 , et d'une constriction en "cône" dont la largeur diminue linéairement jusqu'à atteindre celle de la constriction classique. Ces études sont faites à l'image de la géométrie de l'embout des Seringues utilisées dans la technique des Doubles-seringues. Ces géométries sont représentées sur la Figure 2.7 et leur dimensions sont indiquées dans le Tableau 2.3 page 24. Nous les désignerons respectivement par les termes constriction "rectangulaire" et constriction en "cône", dont deux exemple sont montrés sur la Figure 4.9.

Expérimentalement la pression du gaz P_G et la pression du liquide P_L sont contrôlées par un contrôleur de pression (voir Section 2.3 page 24), et la perte de charge sur le circuit de liquide est variée grâce à un débitmètre à bille réglable, permettant de contrôler le débit de liquide Q_L . Lorsque l'on fixe P_G et P_L et que l'on varie Q_L on peut alors obtenir toute une gamme de taille de bulles comme montré sur la Figure 4.9, allant de 200 μm à 2.5 mm de rayon avec les géométries utilisées ici. La taille des bulles variant avec le rapport Q_G/Q_L il est possible de changer la structure de la mousse dans le canal de sortie et ainsi générer des mousses bambous, des mousses "alternées", des empilements compactes, des bulles sphériques,...structures bien connues en microfluidique [144–147]. Ici nous discutons uniquement la **génération** des bulles en fonction des débits de gaz et de liquide, et nous verrons dans les Sections 4.2.1 et 4.2.2 que plus elles sont transportées vite plus elles sont **déformées** et peuvent se **fragmenter**.

Il est possible de mesurer la fréquence de génération des bulles f et leur volume R_B (par la méthode décrite dans la Section 2.4.1), pour en déduire le débit de gaz Q_G s'exprimant simplement comme

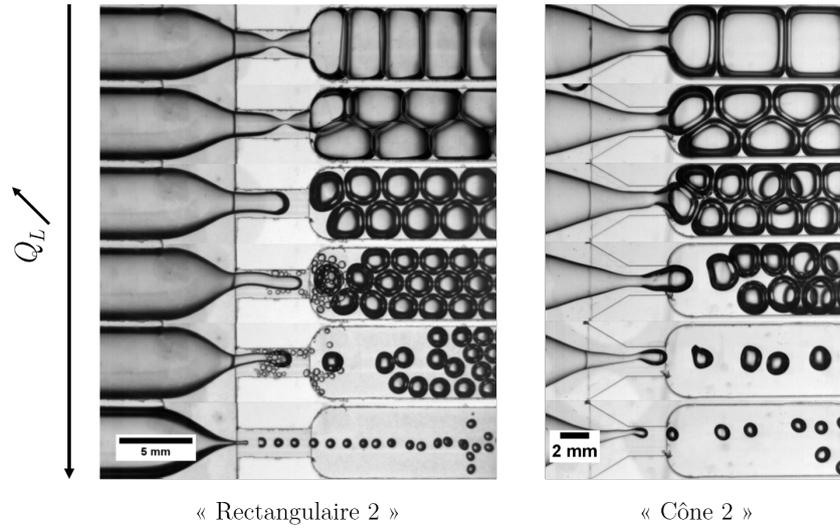


Figure 4.9 – Evolution de la taille des bulles en régime quasi-statique à P_G et P_L fixées et Q_L variable, avec les puces "Rectangulaire 2" et "Cône 2" (voir Tableau 2.3 et Figure 2.7 pages 26 et 28).

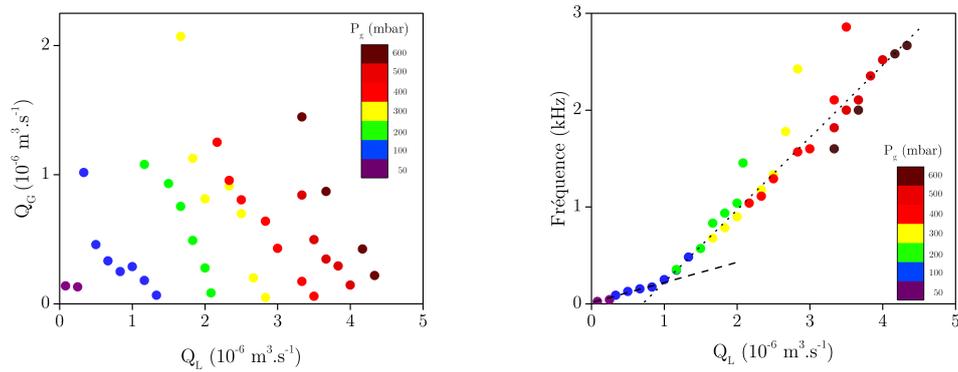


Figure 4.10 – Relation entre le débit de liquide Q_L , le débit de gaz Q_G et la fréquence de génération de bulles f dans la puce "Rectangulaire 1".

$$Q_G = \frac{4}{3}\pi R_B^3 f. \quad (4.2)$$

La Figure ?? montre l'évolution de la taille des bulles en fonction de Q_G et Q_L . On peut voir qu'à pression P_G fixée lorsque l'on augmente le débit de liquide le débit de gaz diminue. D'autre part si l'on augmente le débit de liquide la fréquence f de génération des bulles augmente linéairement et la taille des bulles diminue (Figure 4.10). On note un changement de pente de $f(Q_L)$ autour de $Q_L = 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui suggère que l'on change de régime de génération de bulles.

La Figure 4.11 compare la fréquence de génération des bulles des différentes géométries. Pour les constriction droites un canal plus large diminue la fréquence de bullage. Ceci n'est pas étonnant car la fréquence est contrôlée au premier ordre par le temps nécessaire pour

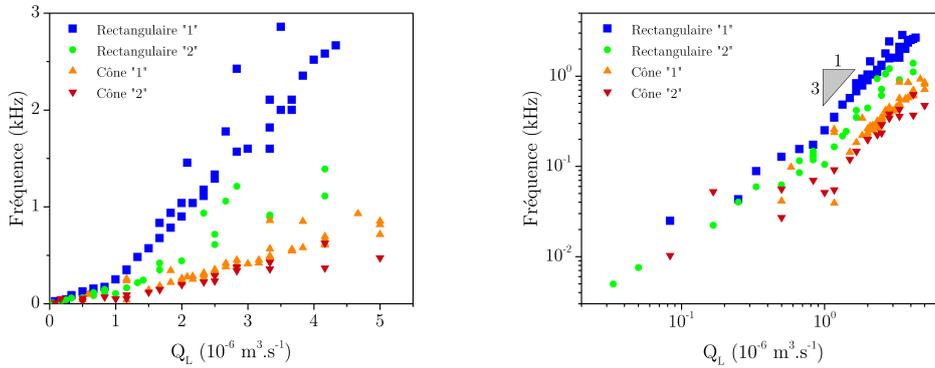


Figure 4.11 – Fréquence de génération de bulles dans les différentes géométries.

remplir la constriction de liquide [148, 149]. Pour les deux constriction coniques par contre la fréquence de bullage varie de la même façon. En effet la position du cou du filet d'air varie avec le rapport des débits : plus Q_L est grand plus la bulle se forme près l'entrée de l'orifice. Lorsque la position du cou s'ajuste la longueur caractéristique (la largeur de l'orifice) dont dépend la fréquence varie aussi.

De plus on retrouve toujours le même changement de régime de génération de bulles autour d'une valeur critique du débit du liquide $Q_{L,c} = 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, et lorsque $Q_L > Q_{L,c}$ alors $f \propto Q_L^3$ (Figure 4.11).

Nous avons regardé jusqu'ici l'évolution de la fréquence de bullage $f(Q_L)$, regardons maintenant comment la taille des bulles R_B dépend de Q_G/Q_L . La Figure 4.12 montre l'évolution du rayon des bulles R_B en fonction du rapport Q_G/Q_L dans le cas de la géométrie rectangulaire "1". Plus le débit de gaz est élevé plus les bulles sont grosses. En regardant la même figure mais en échelle logarithmique il est clair que le rayon des bulles peut s'écrire comme loi de puissance décrite par l'Equation 4.1 $R_B \sim \alpha(Q_G/Q_L)^\beta$. Soulignons que si l'on considère le changement de régime constaté sur les courbes en fréquence (Figure 4.11), et que l'on fit les données correspondants à $Q_L < Q_{L,c}$ et $Q_L > Q_c$ on trouve effectivement une dépendance différente de la taille des bulles en Q_G/Q_L différente, indiquant que le mécanisme est probablement différent. Pour $Q_L < Q_{L,c}$ alors $\beta \sim 0.30$, et pour $Q_L > Q_{L,c}$, $\beta \sim 0.39$. Ces valeurs sont très proches des valeurs théoriques $\beta = 1/3$ et $\beta = 2/5$ [5] correspondant respectivement au régime dominé par la capillarité et au régime dominé par l'inertie. Sommes-nous effectivement dans un régime inertiel lorsque les débits de gaz et de liquide sont élevés ?

Pour les bulles il n'existe pas de transition marquée comme pour les gouttes d'un régime de "dripping" à un régime de "jetting" [150]. L'observation du bullage ne suffit donc pas à déterminer les changements de régimes. Il est alors intéressant de comparer les nombres adimensionnés de l'écoulement. A $Q_L = Q_{L,c}$ correspond $Ca_L \sim 0.01$, avec $We_L \sim 10$ et $Re_L \sim 1000$. Normalement un tel nombre capillaire correspond à la transition du régime quasi-statique au régime visqueux. Cependant compte tenu des valeurs du nombre de Weber et du nombre de Reynolds du liquide lors de cette transition on peut supposer qu'au-delà de $Q_{L,c}$ le bullage est bien dominé par l'inertie de la phase externe. D'autres expériences où la taille de la constriction serait variée seraient nécessaires pour en être sûr, mais nos observations du comportement des bulles après leur génération, discutées dans les Sections 4.2.1 et 4.2.2, vont dans ce sens.

Sur la Figure 4.13 que si l'on varie la géométrie de la constriction la taille des bulles

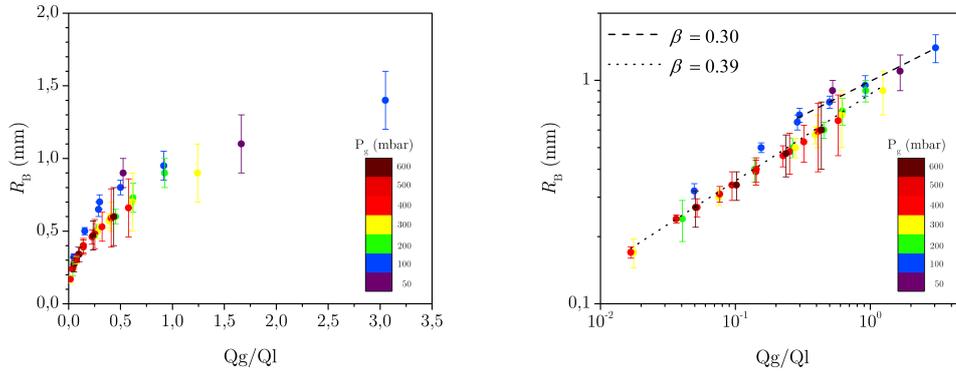


Figure 4.12 – Bulles produites avec le flow focusing "Rectangulaire 1".

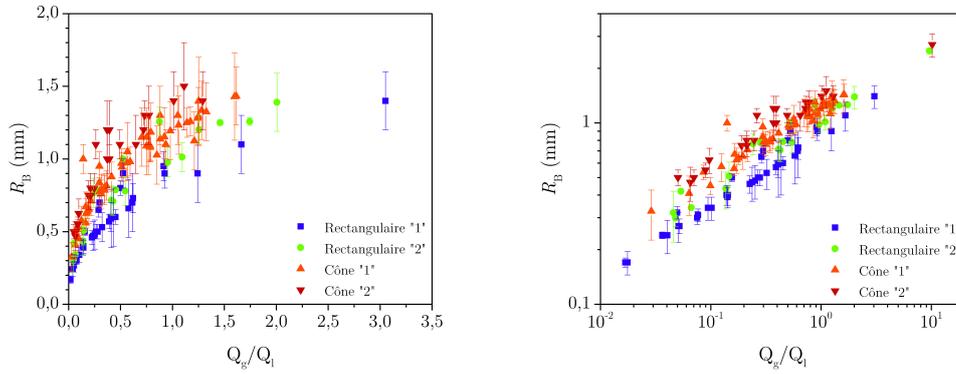


Figure 4.13 – Bulles produites avec les différentes géométries.

n'est pas la même : $R_B(Q_G/Q_L)$ suit la même loi de puissance indépendamment de la géométrie mais au facteur multiplicatif α près. Un résultat intéressant est le fait que *les bulles produites par les géométries coniques sont plus grosses que celles produites par les géométries rectilignes à Q_G/Q_L équivalent*. D'autres travaux sur la génération de bulles en régime inertiel ont déjà été réalisés mais dans des systèmes microfluidiques uniquement, en utilisant des géométries en flow-focusing dont le diamètre de l'orifice varie entre 30 et 900 μm [143, 148]. Compte tenu des débits de liquide allant environ de 1 mL/h à 1 L/h le nombre de Reynolds du liquide Re_L varie entre 7 et 1000 dans ces précédentes expériences. Dans notre cas $300 < Re_L < 3000$. Gañan-Calvo *et al.* [143] expriment $\alpha = D$ où D est le diamètre de l'orifice **confinant** l'écoulement. Dans le cas de Lorenceau *et al.* [148] $\alpha = V_c^{1/3}$, où V_c est le volume de la constriction, la bulle *remplissant* complètement la constriction avant d'être étirée.

Nous avons observé que dans notre cas la constriction confine l'écoulement et n'est généralement pas remplie complètement par le gaz. Ainsi lorsque l'on adimensionne R_B par le volume des constriction V_c les données sont assez dispersées. Pour adimensionner par une longueur caractéristique l nous avons pris $l = d_c$ dans le cas des canaux rectilignes, et $l = d(z)$ dans le cas des constriction coniques. $d(z)$ est la largeur de la constriction à la

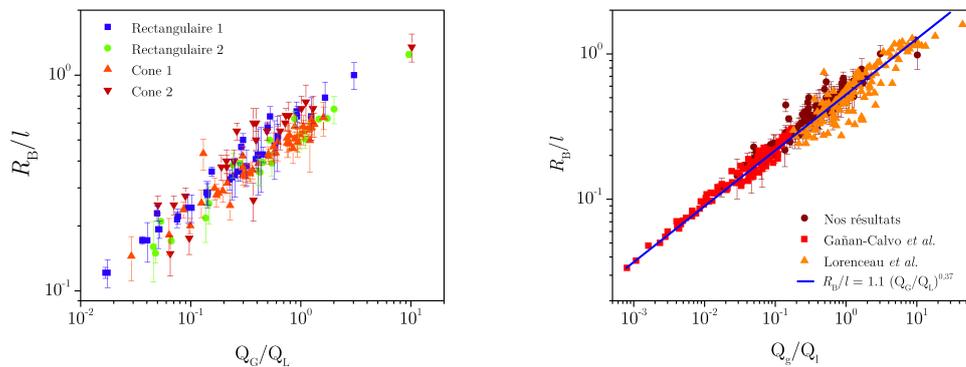


Figure 4.14 – Bulles produites avec les différentes géométries adimensionnées, et comparaison avec les résultats expérimentaux de Gañan-Calvo *et al.* [143] et de Lorenceau *et al.* [148].

position z où se sépare la bulle du filet d'air, que nous avons mesuré dans chaque cas. Les données se superposent alors assez bien, comme montré sur la Figure 4.14.

La Figure 4.14 compare nos résultats expérimentaux aux résultats de Gañan-Calvo *et al.* [143] et Lorenceau *et al.* [148]. Alors que la taille de l'orifice varie de deux ordres de grandeurs, tous ces résultats se superposent très bien, et tombent sur la même courbe maitresse

$$R_B/l \sim 1.1(Q_G/Q_L)^{0.37}. \quad (4.3)$$

Nous avons donc vu jusqu'ici qu'une puce millifluidique peut être utilisée pour faire des bulles de taille micrométrique à millimétrique, à haut débit, la génération de ces bulles dépendant de l'inertie du liquide. En régime inertiel la dispersité est cependant plus élevée qu'en régime quasi-statique, et le comportement des bulles n'est pas le même. Tous ces résultats sont bien corrélés avec nos observations dans la technique des Doubles-seringues. En effet nous avons vu que plus le débit est élevé plus la polydispersité des bulles millimétriques est grande, mais que leur taille reste sensiblement la même car le débit Q_G/Q_L ne varie presque pas.

Nous allons maintenant voir qu'à cause des effets inertiels des phénomènes n'ayant pas lieu en microfluidique peuvent ici se produire. Nous allons montrer que les bulles peuvent se déformer dans la constriction (Section 4.2.1), voir se fragmenter (Section 4.2.2) dans la constriction et à sa sortie.

4.2.1 Déformation des bulles

Les bulles générées à des nombres Weber élevés sont déformées par les contraintes visqueuses et inertielles alors que les bulles produites en régime quasi-statique ne sont pas déformées. Nous ne nous intéresserons ici essentiellement à la déformation des bulles pour $Ca_L \geq Ca_{L,c}$, soit $U_L \geq 0.5 \text{ m.s}^{-1}$. La Figure 4.15 montre le cas de bulles dont le diamètre est environ de la taille du canal dans lequel elles évoluent, chaque bulle étant transportée à une vitesse différente, connu car on connaît le débit du liquide les transportant. Plus la vitesse de la phase continue est élevée plus la bulle est déformée : elle adopte une forme oblongue et est parcourue par des ondes de surfaces. Pour mesurer la déformation des bulles par rapport au cas idéal sphérique, on définit la circularité C

$$C = 4\pi \frac{\text{Aire}}{\text{Périmètre}^2}. \quad (4.4)$$

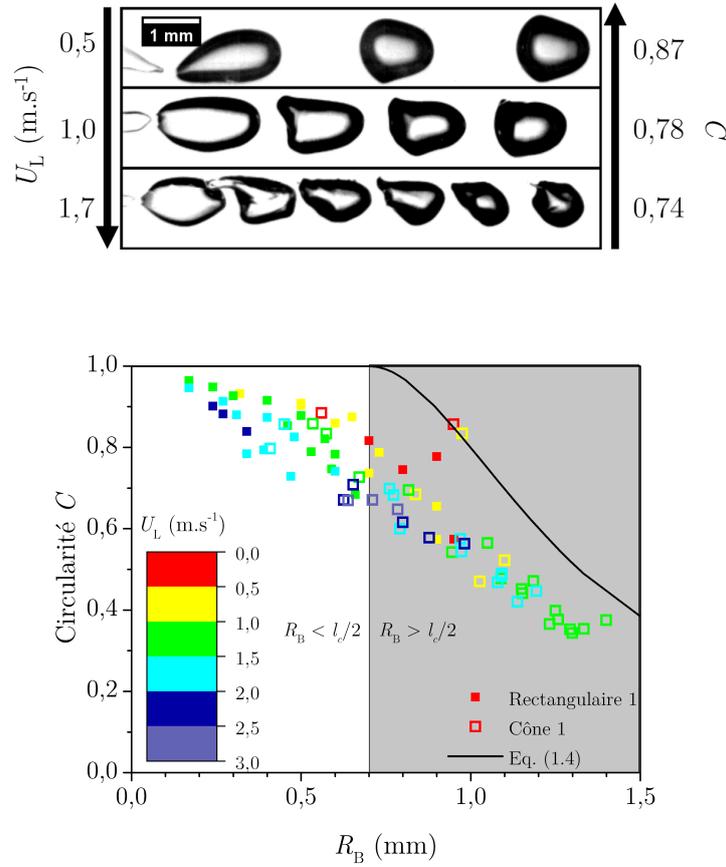


Figure 4.15 – Evolution de la déformation d'une bulle en fonction de sa taille et de la vitesse du liquide.

Une bulle parfaitement circulaire (vu de haut) a une circularité de 1, alors qu'une bulle dont le rayon R_B est plus grand que la demi-largeur $d_c/2$ du canal dans lequel elle évolue est comprimée en un cylindre. Vu de haut elle a donc un diamètre d_B et une longueur L_B et sa circularité diminue lorsque sa longueur augmente comme

$$C_{\text{cylindre}} (R_B > d_c/2) = 4\pi \frac{\pi d_B^2 + 2L_B R_B}{4(\pi d_B + L_B)^2}. \quad (4.5)$$

La Figure 4.15 montre l'évolution de la circularité des bulles en fonction de leur taille et de la vitesse à laquelle elles se déplacent, pour les deux géométries "Rectiligne 1" et "Cône 1". En premier lieu on retrouve bien le fait qu'à taille égale si une bulle se déplace plus vite elle est plus déformée. D'autre part à vitesse égale si la taille de la bulle augmente sa circularité diminue. Ceci semble indépendant de la géométrie de la constriction. La déformation est donc proportionnelle à la vitesse du liquide et inversement proportionnelle à la taille de la bulle. Dans la technique de Flow-focusing les bulles sont donc d'abord déformées à cause des contraintes visqueuses à débit moyen puis à cause des contraintes inertielles à haut débit. Dans la technique des Doubles-seringues nous avons estimé que dans la constriction $90 < We_L < 2000$ et $1400 < Re_L < 7600$ en fonction de la vitesse du piston. Les bulles millimétriques produites y sont donc déformées essentiellement à cause des contraintes inertielles.

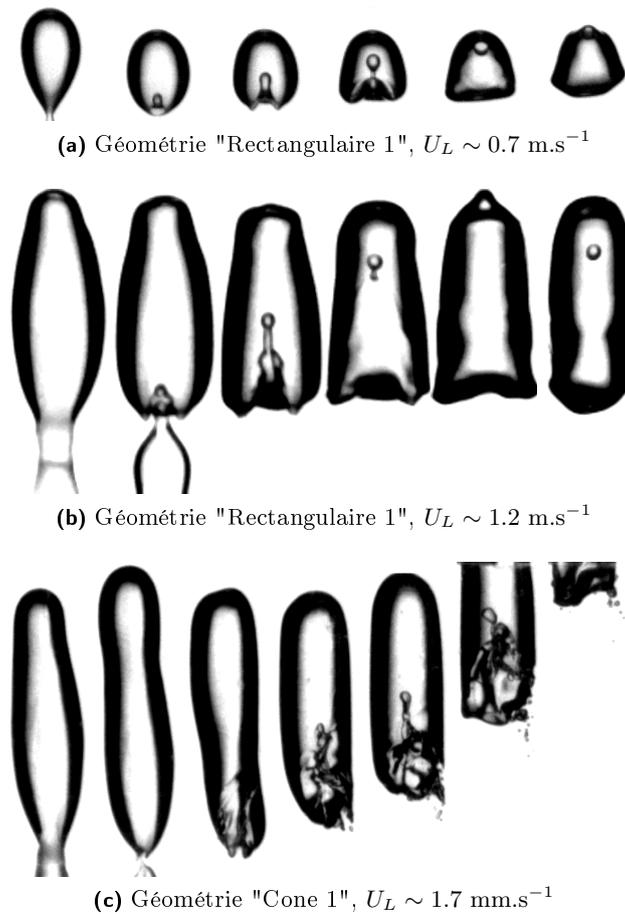


Figure 4.16 – Déstabilisation de l'interface arrière d'une bulle à différentes vitesses de liquide U_L différentes et dans les deux types de géométries.

4.2.2 Fragmentation des bulles

Non seulement les bulles se déforment à cause des effets dynamiques, mais elles peuvent même se fragmenter. Cette fragmentation peut avoir lieu dans le canal ou à sa sortie. La fragmentation des bulles dans le canal dépend de sa géométrie.

Canaux rectilignes : Jets de Worthington

Dans certaines conditions expérimentales, et si $Ca_L > Ca_{L,c}$, on observe la formation d'un jet de liquide suivant le détachement des bulles. La Figure 4.16 montre deux exemples de ce phénomène. Ces jets, appelés **jets de Worthington** [151], résultent de l'effondrement de la singularité où la bulle se détache du jet d'air. Un exemple bien connu de jets de Worthington est la création d'un jet à la surface de l'eau lorsqu'elle est traversée par une goutte ou une bille. Le jet résulte alors de la transformation de la force de gravité en force inertielle entrainant le jet [152]. Ces jets sont observés si l'effondrement de la singularité est beaucoup plus rapide que l'élongation de la bulle. En résulte des petits rayons de courbures et donc une surpression au niveau de la singularité qui génère un jet de liquide dans la bulle. Malheureusement ces phénomènes n'ayant pas lieu systématiquement nous avons trop peu de données pour pouvoir les quantifier.

Canaux coniques

Dans les canaux coniques, similaires à la géométrie des embouts des Doubles-seringues, nous n'observons pas la création de jets de Worthington suite à la relaxation de la singularité. Néanmoins l'arrière de la bulle se fragmente aussi comme on peut le voir sur la Figure 4.16c. L'interface liquide/gaz à l'arrière des bulles est beaucoup plus perturbée que dans les canaux rectilignes, et ces perturbations mènent à la création de bulles satellites micrométriques. Qualitativement cet effet a lieu essentiellement lorsque les bulles sont suffisamment grosses pour que leurs bords touchent les parois du canal, et si la vitesse de l'écoulement est assez élevée.

Nous pensons que le mécanisme est le suivant. La forme conique de la géométrie crée un écoulement élongationnel, étirant la bulle lors de sa formation. Une fois formée la tension de surface tend à restaurer la forme de surface minimale de la bulle et l'interface arrière est accélérée. Elle forme alors un tore et des bulles satellites sont créées [153] à cause du fort cisaillement imposé par la couche limite près des parois.

Ce que nous observons peut sembler moins violent que dans la constriction des Doubles-seringues (Figures 3.18 et 3.19 du Chapitre 3). Cependant la vitesse du liquide dans le canal atteint au plus 2.5 m.s^{-1} dans nos expériences de millifluidique alors que dans les Doubles-seringues le liquide va au minimum à 2.3 m.s^{-1} (Tableau 3.2 du Chapitre 3). A nombre de Weber équivalent ($We_L \sim 90$) dans les deux dispositifs l'interface liquide/gaz à l'arrière des bulles millimétriques à l'air aussi perturbée, et les bulles millimétriques produisent à peu près la même quantité de bulles micrométriques. Pour pouvoir trancher et mieux comprendre ce phénomène il faudrait augmenter le débit de liquide dans les puces millifluidique, mais ceci est difficile expérimentalement (fuites à cause de la pression, grand volume de solution consommé très rapidement,...).

A la sortie du canal

Nous avons vu précédemment comment les bulles peuvent se fragmenter dans la constriction juste après leur génération. la Figure 4.17 montre comment les bulles se brisent à la sortie de la constriction lorsqu'elles débouchent sur un canal de plus grande section. On observe que plus la vitesse du liquide est élevée plus les bulles sont fragmentées. On peut voir que les bulles s'étirent et se déforment puis se brisent pour former des bulles plus petites. Qui plus est, plus la vitesse du liquide est élevée plus les bulles se brisent près de la sortie de la constriction. Ce mécanisme est clairement le cas de la génération de bulles par cisaillement, que nous avons discuté dans la Section 1.3.2 : ce sont les gradients de vitesse qui déstabilisent les bulles qui se rompent alors à cause de l'instabilité de Rayleigh-Plateau. Plus les gradients de vitesses sont importants plus les bulles sont déformées et étirées et peuvent former des bulles "filles" petites. A des vitesses suffisamment élevées on voit apparaître des bulles micrométriques.

Cependant la résolution de nos images n'est pas assez bonne pour en mesurer la taille in-situ précisément. Nous aurions pu mesurer la distribution de taille de bulles de la mousse à posteriori, mais rien ne nous assure que d'autres mécanismes n'interviennent pas dans les constriction suivantes (les connectiques entre la puce et le tuyau de sortie) et changent la taille des bulles. De plus nous nous attendons à retrouver le résultat de Martinez-Bazán [90], où des nombres de Reynolds allant de 10000 à 100000 sont nécessaires pour obtenir des bulles d'une taille d'environ $20 - 25 \mu\text{m}$, ces nombres étant bien plus élevés que ce que l'on peut atteindre expérimentalement ici (au maximum $Re_L = \rho_L U_L l_c / \eta_L \approx 2800$). Néanmoins il ne sera pas surprenant de voir intervenir un effet de confinement, diminuant la vitesse nécessaire pour obtenir les mêmes tailles de bulles que dans un environnement non confiné. Enfin rien n'empêche de penser que le même phénomène n'intervient pas dans les Doubles-seringues comme nous l'avons supposé dans la Section 3.4.3.3. Néanmoins ce processus ne semble pas assez intense pour former une distribution de taille de bulles aussi piquée que dans les Doubles-seringues, et varier la vitesse des pistons devrait varier la taille des bulles

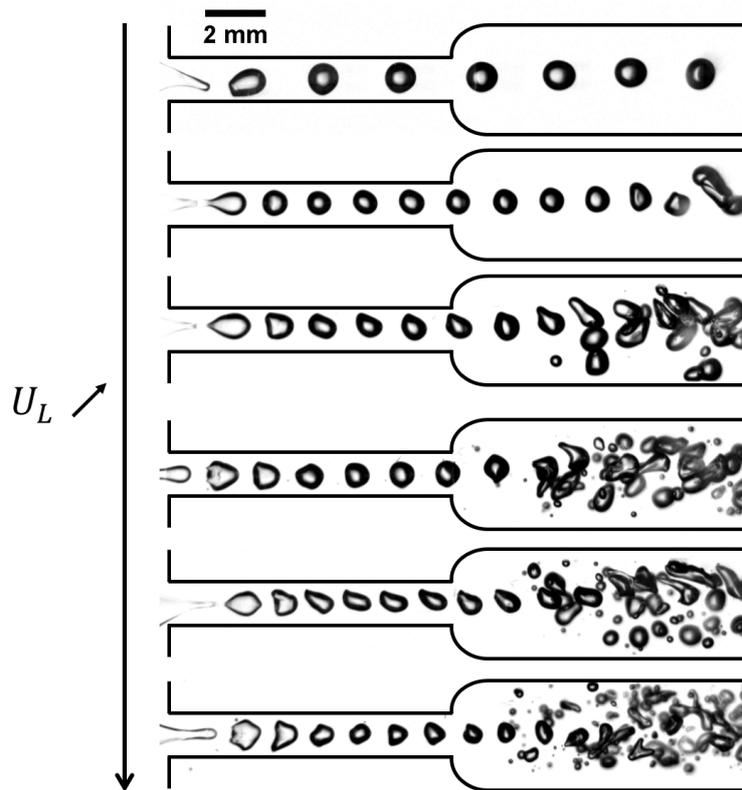


Figure 4.17 – Fragmentation des bulles à la sortie de la constriction à différentes vitesses.

produites, ce qui n'est pas le cas.

4.3 Doubles-seringues comportant de multiples constriction

Nous avons donc vu jusqu'ici que des bulles micrométriques peuvent être formées dans une constriction ou à sa sortie par la fragmentation d'une bulle millimétrique. Mais nous avons déduit de nos observations qu'aucun de ces phénomènes n'est celui qui fixe la taille typique des bulles dans la technique des Doubles-seringues. Une question que nous ne sommes pas encore posée est : que se passe-t-il lorsqu'une bulle *rentre dans une constriction* ?

Pour observer ce phénomène nous avons utilisé le dispositif schématisé sur la Figure 2.7 page 24, et dont un exemple est montré sur la Figure 4.18. Nous substituons ce dispositif au tuyau entre les deux seringues. Ces puces millifluidiques sont constituées d'une succession de 8 constriction. Nous avons utilisé trois puces différentes pour regarder l'influence de la section d_c^2 de la constriction et du rapport d'aspect $(D/d_c)^2$ des sections des constriction et des canaux sur lesquels elles débouchent. Les dimensions de ces trois puces sont indiquées dans le Tableau 2.4 page 27. La puce 1 est constitué de constriction et de canaux aillant la même section que celles des Doubles-seringues ($(D/d_c)^2 \sim 5$). La puce 2 a une constriction de même section mais un canal plus large ($(D/d_c)^2 \sim 10$). La puce 3 a un canal de même section mais une constriction plus étroite ($(D/d_c)^2 \sim 10$).

Ces résultats sont très récents au moment de la rédaction de cette thèse aussi nous nous en tiendrons à rapporter le résultat de nos caractérisations de ces dispositifs (volume de mousse

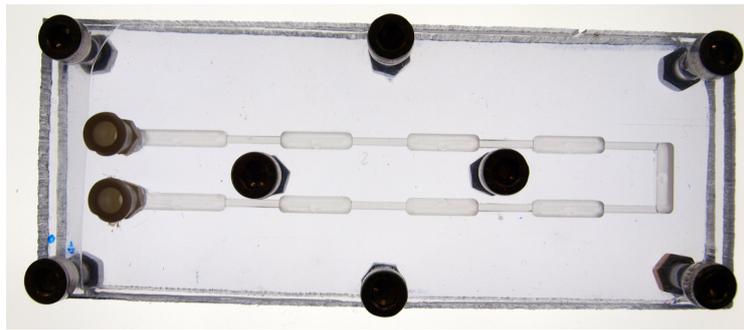


Figure 4.18 – Exemple d'une géométrie à plusieurs constrictions ("puce 1").

et tailles de bulles générés) et nos observations sur les divers mécanismes de fragmentation de bulles y ayant lieu.

4.3.1 Volume de mousse générée

Nous avons rapporté dans la Section 3.1 que le volume de mousse et la tailles des bulles produits avec les Doubles-seringues varient en fonction du nombre de cycles. A priori on peut penser que faire N cycles avec un dispositif comportant 2 constrictions est équivalent à faire $N/5$ cycles avec un dispositif comportant 10 constrictions (les 2 des embouts des seringues + les 8 sur les puces). La Figure 4.19 montre donc l'évolution de la quantité de mousse produite *en une poussée* dans les différentes puces et dans les Doubles-seringues à différentes vitesses du piston U et pour deux fractions liquides différentes ($\phi = 15\%$ et $\phi = 30\%$). Pour les puces 1 et 2 et les Doubles-seringues le volume de mousse produit augmente avec U et ϕ , ces deux puces produisant sensiblement le même volume de mousse. La puce 3 produit plus de mousse que les autres dispositifs à basse vitesse (5 mm.s^{-1}) mais étonnamment le volume de mousse ne varie presque pas lorsque l'on augmente la vitesse des pistons.

Qualitativement nous avons observé qu'avec cette troisième puce la mousse obtenue est essentiellement composée de bulles micrométriques alors que les Doubles-seringues ou les puces 1 et 2 produisent un mélange de bulles millimétriques et micrométriques. Les petites constrictions de la puce 3 seraient donc responsables de la fragmentation des bulles millimétriques.

De plus le volume de liquide non mélangé après une poussée reste constant et ne dépend pas du dispositif ($V_L \sim 6 \text{ mL}$ pour $\phi = 15\%$ et $V_L \sim 13 \text{ mL}$ pour $\phi = 30\%$). Pour les puces 1 et 2 et pour les Doubles-seringues c'est donc la fraction liquide de la mousse qui diminue, celle-ci restant constante pour la puce 3.

Ce qu'il se passe ici n'est pas trivial, néanmoins d'un point de vue technique *l'utilisation de plusieurs constrictions est intéressant pour produire de la mousse plus rapidement*. Nous allons maintenant voir quels effets les constrictions ont sur la taille des bulles produites après une poussée.

4.3.2 Taille de bulles

La Figure 4.23 compare les distributions de taille de bulles après une poussée obtenues avec les Doubles-seringues et avec les trois puces, et pour deux vitesses des pistons différentes ($U = 10 \text{ mm.s}^{-1}$ et $U = 20 \text{ mm.s}^{-1}$).

A 10 mm.s^{-1} la distribution de tailles de bulles produites par les Doubles-seringues est très large et centrée autour de $100 \mu\text{m}$, celles des puces 1 et 2 sont plus étroites et centrées autour de $40 \mu\text{m}$, et celle de la puce 3 est piquée autour de $20 \mu\text{m}$ et ressemble aux *distributions*

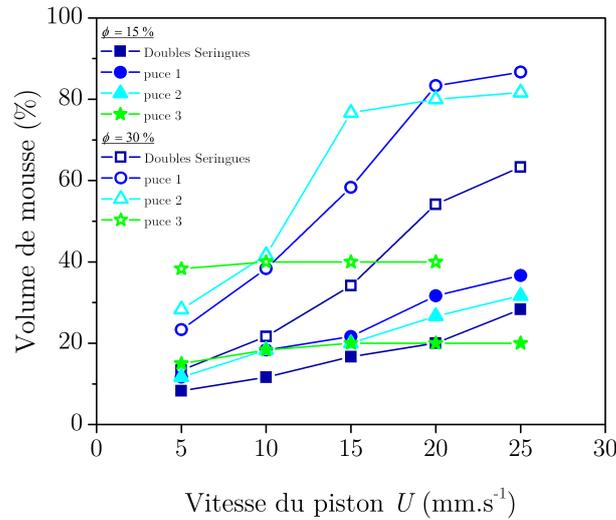


Figure 4.19 – Evolution de la quantité de mousse produite (en % du volume de la seringue) en fonction de la vitesse du piston et de la taille des constrictions après une poussée.

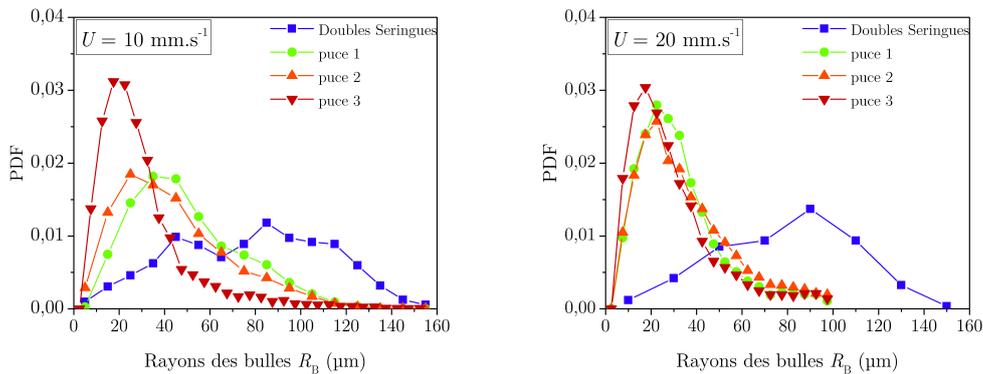


Figure 4.20 – Comparaison des distributions de tailles de bulles des différentes puces à deux vitesses et $\phi = 15\%$.

d'équilibre produites par les Doubles-seringues après 10 cycles. A 20 mm.s^{-1} les trois puces produisent cette distribution d'équilibre alors que les Doubles-seringues donnent toujours cette même distribution large. Pour mieux comprendre ces observations regardons ce qu'il se passe au sein des dispositifs.

La Figure 4.21 montre la production de bulles dans la puce 3 pour différentes vitesses du piston. Ces observations ont été faites avec une caméra rapide à un taux d'acquisition de 500 fps . A $1, 2, \text{ et } 3 \text{ mm.s}^{-1}$ de grosses bulles ayant été produites dans l'embout de la seringue arrivent dans le canal N°1. Ces bulles sont alors fragmentées en traversant successivement les constrictions, cette fragmentation étant d'autant plus rapide que la vitesse du piston est élevée. Pour évaluer ce processus de fragmentation et comparer le comportement des 3 puces à différentes vitesses il est intéressant de regarder l'évolution l'intensité

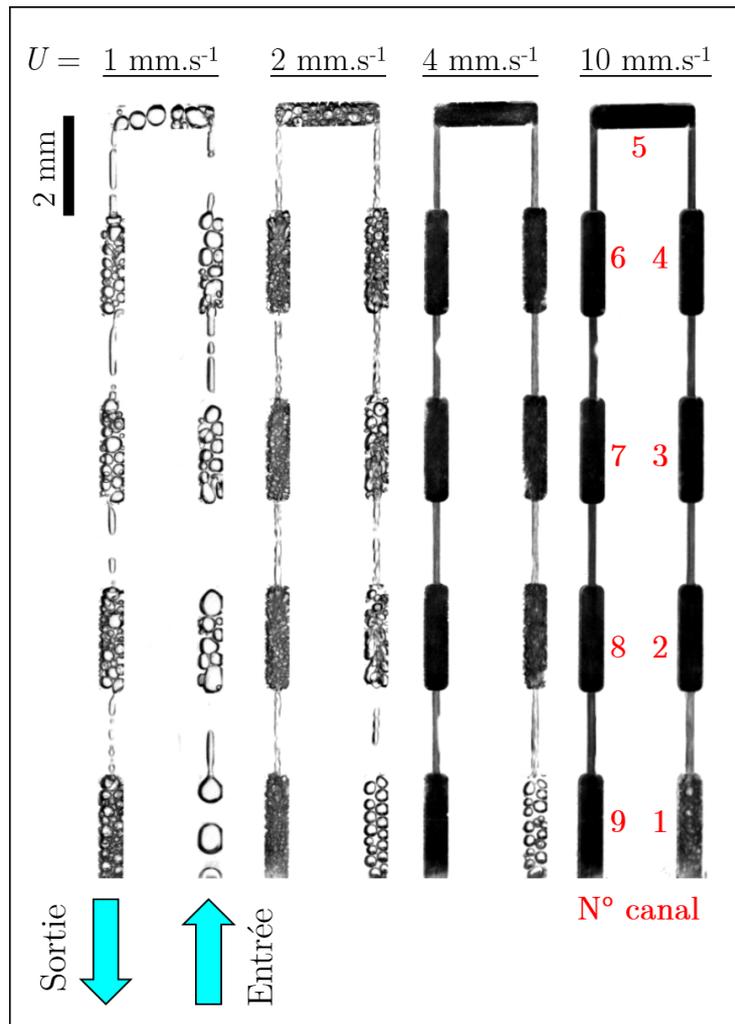


Figure 4.21 – Ecoulement dans la puce 3 à différentes vitesses du piston.

lumineuse transmise normalisée à travers chaque canal, définie comme

$$\tilde{I} = \frac{I}{I_{\max}}, \quad (4.6)$$

où I est l'intensité lumineuse mesurée dans chaque canal et I_{\max} l'intensité maximum traversant la puce millifluidique pour chaque expérience. Cette intensité dépendant de la taille des bulles et de l'épaisseur de la couche de bulles [104] plus les bulles vont être petites et en grand nombre plus sa valeur sera petite.

La Figure 4.22 montre l'évolution de cette intensité normalisée dans la puce 3 en fonction de la vitesse du piston et du N° du canal. Nous ne parlerons pas ce qu'il se passe après le 5^{ème} canal car le fait qu'il soit orthogonal à l'écoulement complique la discussion. Quelle que soit la vitesse du piston l'intensité \tilde{I} diminue de canal en canal, signifiant que les bulles sont de plus en plus petites. De même pour un canal donné l'intensité diminue lorsque la vitesse du piston augmente. Il y a donc de plus en plus de petites bulles produites lorsque la vitesse augmente. Cependant alors que la différence entre est significative lorsque l'on varie la vitesse du piston de 1 à 3 mm.s⁻¹, au-delà de 6 mm.s⁻¹ ($U_L \approx 1.8$ m.s⁻¹, $We_L \approx 90$,

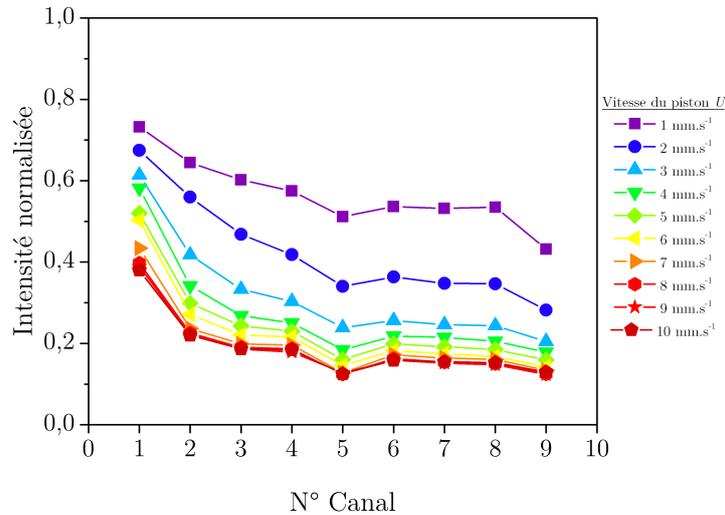


Figure 4.22 – Evolution de l'intensité normalisée (Equation (4.6)) en fonction de la vitesse du piston dans les différents canaux de la puce 3.

et $Re_L \approx 1800$) la variation $\Delta\tilde{I}/\Delta U$ est de plus en plus faible et l'intensité transmise de chaque canal semble converger vers un minimum. au-delà d'une vitesse critique la génération de bulles *ne dépend plus de la vitesse*. Ceci est cohérent avec le fait que la taille des bulles produites avec les Doubles-seringues ne dépend pas de la vitesse du piston dans la limite des grands nombres de cycle. Nous avons effectué la même mesure sur les puces 1 et 2 pour voir l'influence de la constriction sur cette vitesse critique U_c .

La Figure 4.23 compare pour les 3 puces l'évolution de l'intensité normalisée dans les canaux 2 à 5 en fonction de la vitesse des pistons U . Dans chacune de ces puces l'intensité transmise diminue avec U , et tend vers une intensité minimale, dont la valeur dépend du N° du canal mais ne dépend pas de façon mesurable de la dimension des constriction. Cela signifie qu'au-delà d'une vitesse critique le mécanisme de génération des bulles micro-métriques *ne dépend plus directement de la dimension de la constriction*. Ce résultat est cohérent avec le fait qu'alors la vitesse ne joue plus non plus un rôle majeur. La vitesse critique U_c au-delà de laquelle les intensités convergent dépend du nombre de constriction traversées, et varie entre 15 et 25 mm.s^{-1} . Lorsque $U < U_c$ l'intensité transmise dépend du type de puce utilisée. Dans tous les cas $\tilde{I}(\text{puce 3}) < \tilde{I}(\text{puce 2}) < \tilde{I}(\text{puce 1})$.

Ces derniers résultats signifient que l'intensité du mécanisme fragmentant les bulles dépend de la vitesse lorsque $U < U_c$, la section de la constriction et celle du canal déterminant la valeur de cette vitesse critique. Les bulles doivent alors traverser plusieurs constriction pour être complètement fragmentées. Si $U > U_c$ alors l'efficacité du mécanisme ne varie presque plus. Quel est alors ce mécanisme ?

4.3.3 Mécanismes

Avec une caméra rapide nous avons observé à 8000 *fps* les processus de fragmentation des bulles ayant lieu dans la première constriction des 3 puces conçues. La Figure 4.24 montre les 3 *mécanismes* identifiés, dépendant de la taille des bulles.

Si les bulles sont **petites** elles explosent dès leur *entrée dans la constriction*. C'est le mécanisme "1". Les bulles sont accélérées violemment en entrant dans la constriction et sont

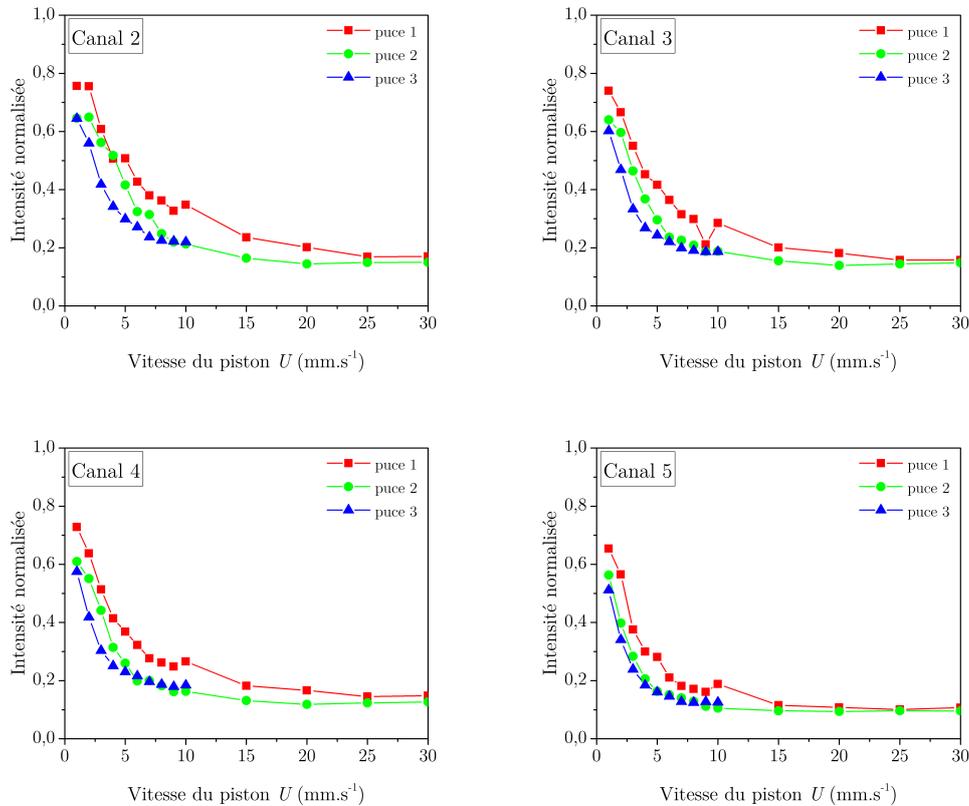


Figure 4.23 – Comparaison de l'intensité normalisée dans différents canaux pour les 3 puces.

alors très déformées et se brisent quasi-instantanément.

Si les bulles sont de taille **moyenne** elles se disloquent à la fois à l'entrée et à la *sortie de la constriction*. C'est le mécanisme "2", où des bulles sont cisailées par le phénomène de cisaillement discuté précédemment et observé dans nos expériences de Flow-focusing (Section 4.2.2). Si les bulles sont **grosses** elles n'explorent pas aussi violemment que les petites bulles lorsqu'elles rentrent dans la constriction mais elles sont très déformées et se disloquent en des bulles plus petites (c'est le mécanisme 3) qui elles sont brisées en bulles micrométriques en sortant de la constriction.

Nous avons mesuré systématiquement dans la "Puce 3" la taille des bulles en fonction du processus de fragmentation en variant la vitesse des pistons U et gardant $U > U_c$ pour chaque puce. Le résultat de ces mesures est présenté sur la Figure 4.25. Nous avons trouvé dans ces conditions que *le processus de fragmentation dépend uniquement de la taille des bulles et que la vitesse ne change que l'intensité du phénomène mais pas l'endroit où il a lieu*. Ainsi les bulles d'un rayon de $90 \mu\text{m} \pm 20 \mu\text{m}$ explosent en entrant dans la constriction, celles dont le rayon vaut $240 \mu\text{m} \pm 90 \mu\text{m}$ se fragmentent à la fois en entrant dans la constriction et en en sortant, et celles de rayon valant plusieurs centaines de microns sont cisailées en entrant dans la constriction et se brisent en en sortant. Ceci fait penser à notamment deux mécanismes où des objets se cassent instantanément en une multitude d'objets plus petits : le phénomène de fragmentation des gouttes de pluie [154, 155], et l'explosion d'une bulle au passage d'une onde de choc (l'instabilité de Richtmyer-Meshkov) [156, 157].

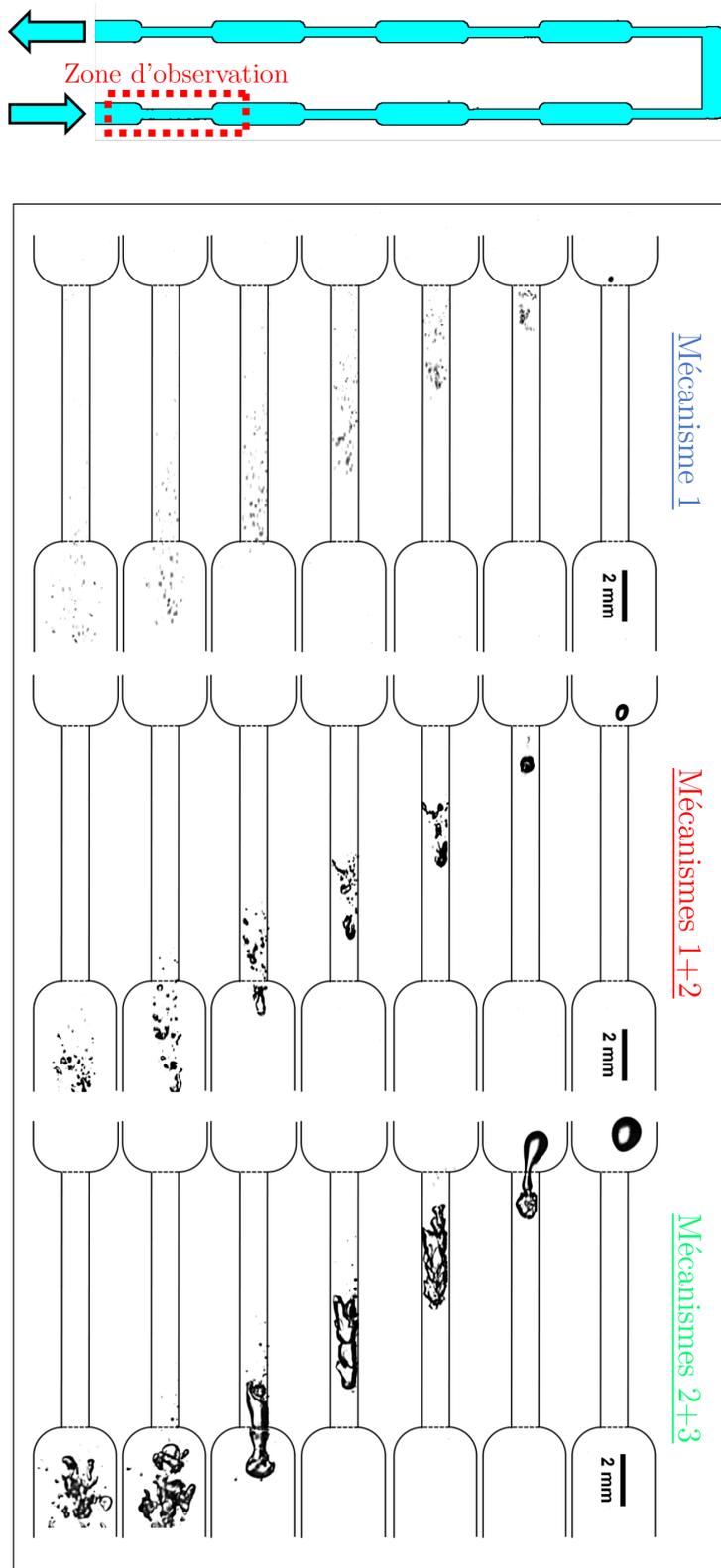


Figure 4.24 – Fragmentation d'une bulle lors de son passage dans une constriction en fonction de sa taille.

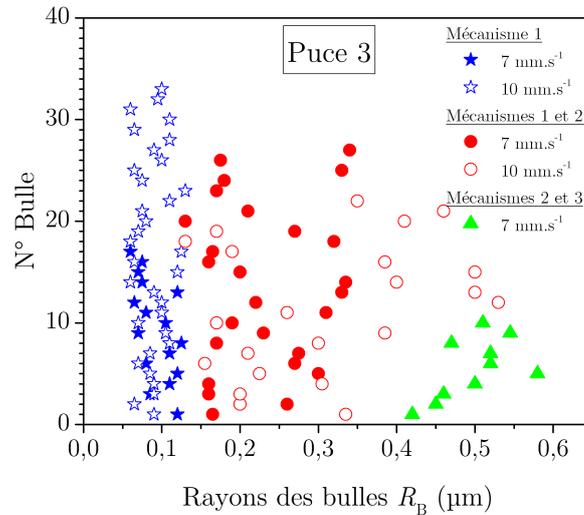


Figure 4.25 – Influence de la vitesse sur la fragmentation des bulles dans les constrictions de la "Puce 3".

Conclusion des expériences de génération et fragmentation de bulle dans des géométries contrôlées

Nous avons vu en premier lieu en utilisant une technique dérivée du "Mélange Turbulent" que des bulles peuvent être créées dans un simple canal rectiligne. Le mécanisme de génération des bulles dépend de la morphologie de l'écoulement et nous avons montré que dans le cas d'un écoulement annulaire les bulles sont générées par une instabilité de Kelvin-Helmoltz générant des vagues qui entraînent de l'air dans la phase liquide lorsqu'elles se brisent. Il est intéressant de remarquer que bien que la forme de la distribution soit différente de celle des Doubles-seringues la taille typique des bulles est pratiquement la même.

Puis nous nous sommes intéressés à la génération et à la fragmentation de bulles millimétriques avec la technique millifluidique de "Flow-focusing", pour mieux comprendre la génération des bulles ayant lieu dans l'embout des seringues. Nous avons montré que l'effet majeur de la géométrie conique de la constriction est de favoriser la génération de bulles plus grosses que dans des constrictions rectilignes. Nous avons souligné l'existence de phénomènes de fragmentation à la fois au sein de la constriction et à sa sortie, mais n'expliquant pas les résultats observés dans les Doubles-seringues.

Finalement nous avons remplacé le tuyau des Doubles-seringues par une succession de constrictions pour pouvoir observer les mécanismes de génération des bulles. Trois mécanismes interviennent dans la génération des bulles micrométriques. Deux de ces trois mécanismes sont similaires à ceux rapportés dans les expériences de génération de bulles millimétriques. Nous pensons que le mécanisme principal déterminant la taille finale des bulles intervient lorsque des bulles d'un rayon de l'ordre de 100 microns entrent dans la constriction. Elles sont alors explosées violemment en un nuage de bulles micrométriques. La Figure 4.26 montre la séquence d'une telle explosion. Le mécanisme précis reste encore à déterminer et pourrait être similaire à la fragmentation des gouttes de pluie, mais le fait de voir l'interface être violemment accélérée vers le coeur de la bulle nous laisse penser que l'instabilité de Richtmyer-Meshkov est le moteur de la génération des micro-bulles ici.



Figure 4.26 – Fragmentation d’une bulle lors de son entrée dans une constriction. Intervalle de temps entre chaque image $\Delta t = 125 \mu s$.

Conclusion et perspectives

L'objet de cette partie était de décrire nos travaux portant sur la technique des Doubles Seringues. Pour pouvoir **caractériser** cette technique nous avons dû développer :

- des méthodes de caractérisation de mousse basées sur de simples lois d'optique géométrique,
- des dispositifs automatisant la technique des Doubles Seringues,
- et des expériences de millifluidique.

Nous avons mis en évidence que les Doubles Seringues sont un outil très performant pour produire des mousses ayant une taille de bulles typique variant entre 7 et 25 microns selon la **physico-chimie** de la solution, et ce **indépendamment** de la fraction liquide. Pour comprendre quels sont les mécanismes de fragmentation de bulles y intervenant nous y avons observé la morphologie de l'écoulement, mettant en évidence le rôle majeur des constriction présentes dans les embouts des seringues.

Nous avons ensuite décomposé le problème en étudiant successivement la génération de bulles dans un écoulement rectiligne, dans une géométrie "Flow-focusing", et dans une géométrie comportant de nombreuses constriction. Nous avons mis en évidence que la génération des bulles micrométriques est due à une succession de phénomènes. Des bulles millimétriques sont brisées par cisaillement en des bulles d'une taille d'environ 100 microns, qui explosent brutalement lorsqu'elles rentrent dans une constriction. Bien qu'il semble que le phénomène déstabilisant les bulles soit du type **Richtmyer-Meshkov** le mécanisme précis de cette explosion n'est pas encore appréhendé.

Pour comprendre quel est ce mécanisme et, *in fine*, concevoir une expérience permettant de contrôler la taille des bulles et la fraction liquide séparément, des travaux supplémentaires sont nécessaires. Nous pensons que l'expérience la plus pertinente est d'étudier systématiquement la rupture des bulles en fonction de *leur taille, la taille de la constriction, la vitesse du liquide dans la constriction, la vitesse du liquide en amont et en aval de la constriction.*

Nous avons réalisé quelques expériences préliminaires où des bulles sont produites de façon contrôlée grâce à une géométrie millifluidique et peuvent ensuite être accélérées dans une constriction. La Figure 27 montre comment des bulles d'un diamètre équivalent à celui de la constriction explosent pour des vitesses du liquide allant de 0.2 à 2.2 mm.s⁻¹.

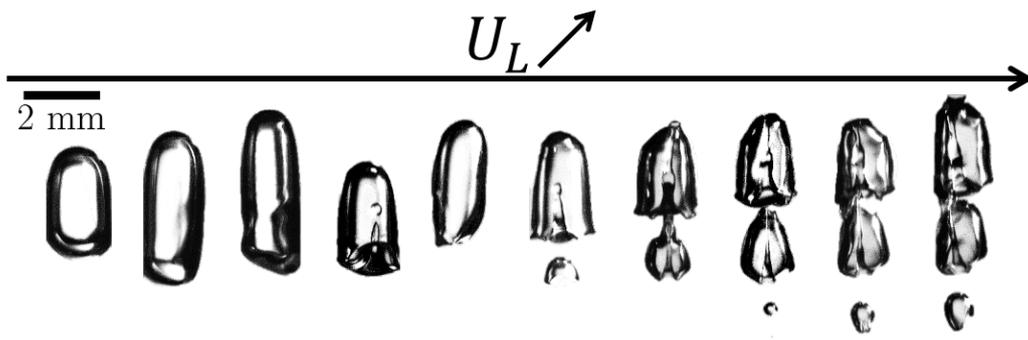


Figure 27 – Fragmentation d'une bulle lors de son entrée dans une constriction en fonction de la vitesse du liquide la transportant.

Deuxième partie

Stabilité de films minces d'un fondu de copolymères en peigne

Pour produire des mousses stables il est normalement nécessaire d'utiliser des agents stabilisants. Lors de cette thèse nous avons trouvé un système "auto-stabilisant", un fondu de copolymères en peigne, permettant de former des mousses et des films stables (Figure 28) jusqu'à 40 h sans l'ajout de tensioactifs. Ce fondu, commercialisé sous le nom de DBP-732[©] par Gelest Inc[®], est constitué majoritairement de chaînes de PDMS sur lesquelles ont été greffées des chaînes latérales de PEG et PPG terminées par un groupe méthyle. L'objet de cette partie de ma thèse est d'apporter des éléments de réponse à la question fondamentale : *quelle est l'origine de la stabilité des films minces et libres de ce copolymère?* Ainsi nous pourrions concevoir des molécules formant aussi des films très stables et réticulables pour développer des matériaux poreux ou des mousses solides aux propriétés structurales (en changeant leur densité ou en ouvrant des pores entre les cellules); et de surface (en changeant le type de molécule), contrôlées.

Les films minces et libres de polymères sont normalement formés à des températures proches de leur température de transition vitreuse et sont alors stables grâce à leurs propriétés visco-élastiques. Pour comprendre pourquoi ce copolymère permet de faire des films stables à température ambiante nous en avons d'abord caractérisé les propriétés. Les différentes méthodes utilisées et les résultats des caractérisations sont présentes dans le début de la Section 5. Puis nous y décrivons les méthodes expérimentales développées pour étudier les films minces, horizontaux comme verticaux, de ce fondu de copolymère. Dans la Section 6 nous rapportons les résultats des expériences de drainage et de stabilité de ces films, et nous les discutons à la lumière des résultats de la caractérisation du DBP. Ces travaux ont fait l'objet d'une publication dans la revue ACS Macroletters [158] et d'une communication du CNRS¹. Enfin nous avons modifié légèrement la structure du DBP pour le rendre réticulable, mais ces expériences n'ont pas été concluantes et sont succinctement présentées dans l'Annexe B.3.

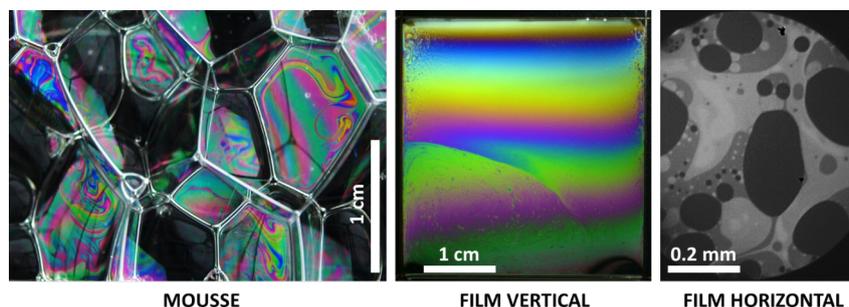


Figure 28 – Mousse et films minces de DBP-732.

1. <http://www.cnrs.fr/inp/spip.php?article4223>

CHAPITRE 5

Matériaux et Méthodes

Comme expliqué dans l'introduction l'objet de cette thèse est d'étudier la stabilité de films minces et libres d'un copolymère en peigne particulier : un PDMS portant des chaînes latérales de PEG et de PPG. Une bonne *connaissance des propriétés de ce copolymère* est essentielle à l'interprétation de la stabilité des films minces qu'il forme et c'est l'objet de la première partie (Section 5.1) de ce chapitre. Les différentes techniques abordées sont les suivantes :

- Chromatographie par perméation de Gel (GPC)
- Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)
- Rhéologie
- Tensionométrie et rhéologie de surface
- Diffusion des Rayons X aux petits angles (SAXS)

Au début de chaque Section relative à une technique est effectué un bref rappel du principe de la mesure, et les résultats sont ensuite présentés. Ces résultats sont ensuite mis en lumière et discutés plus en détail dans la Section 6 portant sur l'étude des films minces à proprement parlé.

En second lieu la Section 5.2 présente les méthodes expérimentales développées dans le cadre de cette thèse pour l'étude des films minces de fondu de ces mêmes polymères. La première méthode (Section 5.2.1) permet la génération de films minces libres et verticaux, à température et humidité constantes. Le drainage des films y est donc gravitaire. La seconde méthode, présentée dans la Section 5.2.2 est une "Balance à films minces" [159] (*TFB*) adaptée pour l'étude de films minces horizontaux de liquide visqueux. Un avantage majeur de cette méthode est de pouvoir contrôler explicitement le drainage du film mince étudié par une différence de pression appliquée. Une technique d'imagerie interférométrique que nous avons mise au point permet d'établir des cartes d'épaisseur des films minces (Section 5.2.3).

5.1 Caractérisation des polymères étudiés

Outre le DBP-732[®] (**DBP**) nous avons aussi utilisé plusieurs fondus de copolymère en peigne de PDMS-*g*-PEG-PPG pour comparer leur comportement à celui du DBP-732. Ces différentes molécules sont schématisées sur la Figure 29. Elles ont toutes la même structure, composée d'une colonne vertébrale de PDMS dont certains groupes siloxanes sont modifiés pour porter soit un groupement hydrure (Si-H) soit un groupement polyéther (Si-PEG_x - PPG_y)¹. Les parts respectives de chaque groupement pour les différentes molécules sont résumées dans le Tableau 5.1.

1. PEG = Polyéthylène Glycol, PPG = Polypropylène Glycol

Les études des films minces portent principalement sur le DBP et sur ses dérivés le **3H-DBP** et le **7H-DBP**. Le DBP est un produit commercialisé par Gelest Inc^{®2} (Gelest). Les 3H-DBP et 7H-DBP ont été synthétisés par Gelest à notre demande, et sont sensiblement identiques au DBP à la différence qu'ils possèdent respectivement 3 et 7 groupes hydrures permettant la réticulation du fondu de polymère (Annexe B.3).

Les autres produits ont été synthétisés par Evonik^{®3}, et le Tegostab-B8002[®] (Tegostab) est un produit commercial. Ces produits ont été utilisés tels quels.

Toutes ces molécules ont permis d'étudier l'influence de la structure moléculaire sur la stabilité des films minces. Y sont variés : la longueur de la chaîne de PDMS, le taux de remplacement de groupes méthyles par des groupes polyéthers, la longueur des chaînes de polyéthers, et l'influence du groupe terminal des chaîne polyéther.

Notons que comme tout polymère les molécules présentées ici sont statistiques et les valeurs indiquées dans le Tableau 5.1 sont des valeurs moyennes. De plus il n'y a pas d'ordre préférentiels pour les groupes R₁, R₂, ou R₃, ni pour les groupes PEG et PPG. Toutes les méthodes présentées maintenant ont pour but de mieux connaître les caractéristiques de ces molécules.

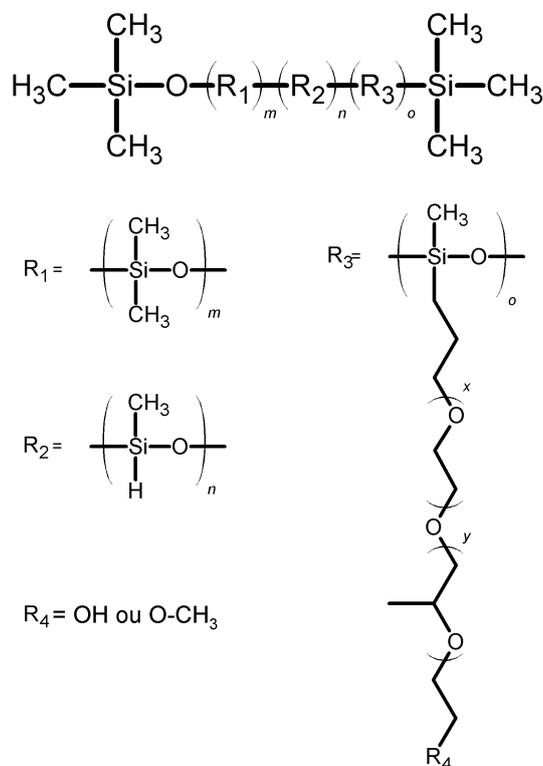


Figure 29 – Structures moléculaires des PDMS-*g*-PEG-PPG utilisés.

Soulignons enfin que . La masse moléculaire du groupe R₁ est 74 g.mol⁻¹, alors que celle du groupe R₃ est 569 g.mol⁻¹. Compte tenu de leur taux de greffage la masse moléculaire totale des chaînes latérales de PEG-PPG est donc d'environ 13000 g.mol⁻¹ alors que celle de la chaîne de PDMS est de 7000 g.mol⁻¹. Le DBP est donc en majeure partie constitué de PEG-PPG et le PDMS sert de colonne vertébrale les tenant entre elles. Nous avons vérifié que le DBP et le 7H-DBP ont bien la structure attendue par spectrométrie infrarouge. Ceci est présenté dans l'Annexe B.1.

2. <http://www.gelest.com/>

3. www.evonik.com

Molécule	m	n	o	x	y	R ₄
DBP	86	0	23	4	6	O – CH ₃
3H-DBP	86	3	23	4	6	O – CH ₃
7H-DBP	86	7	23	4	6	O – CH ₃
Tegostab B-8002		0				O – CH ₃
SS1	13	0	5	12	0	OH
SS2	20	0	5	10	4	OH
SS3	20	0	5	12	0	OH
SS4	20	0	5	4	6	OH
EE1	67	0	23	8	4	OH
EE2	67	0	23	8	4	O – CH ₃
EE3	67	0	23	18	10	OH
EE4	67	0	23	18	10	O – CH ₃
EE5	38	0	10	8	4	OH
EE6	38	0	10	8	4	O – CH ₃
EE7	38	0	10	18	10	OH
EE8	38	0	10	18	10	O – CH ₃
EE9	52	0	6	8	4	OH
EE10	52	0	6	8	4	O – CH ₃
EE11	52	0	6	18	10	OH
EE12	52	0	6	18	10	O – CH ₃

Tableau 5.1 – Structures moléculaires des PDMS-*g*-PEG-PPG utilisés : nombre indicatif de monomères de chaque groupement.

5.1.1 Chromatographie par perméation de gel

Nous avons mentionné dans la Section précédente que toutes ces molécules ne sont pas de taille parfaitement contrôlée mais qu'elles sont comme toutes macromolécules polydisperses. Le but de cette Section de déterminer la composition et la polydispersité du DBP.

La chromatographie par perméation de gel (GPC) permet la mesure de la polydispersité d'un mélange de macromolécules. Contrairement à d'autres techniques de chromatographie basées essentiellement sur l'affinité entre le support et les macromolécules, ce type de séparation est principalement fonction de la taille (volume hydrodynamique) des macromolécules en solution : la colonne de chromatographie est remplie d'un gel de polymères poreux dans lequel les macromolécules éluées peuvent pénétrer plus ou moins selon leur taille. Les molécules les plus petites pénètrent plus profondément dans les pores, sont donc retenues plus longtemps, et sont alors les dernières à ressortir de la colonne de chromatographie. Pour connaître de manière absolue la taille des molécules que l'on caractérise il faut avoir préalablement étalonné la colonne avec une macromolécule de polydispersité connue.

Le signal de sortie S_i à un instant t est proportionnel au nombre de monomères contenus dans la cellule à cet instant :

$$S_i \propto n_i M_i \quad (5.1)$$

où n_i est le nombre de chaînes de masse M_i . Cela permet de déterminer les masses moléculaires moyennes en nombre \overline{M}_n , et en poids \overline{M}_w , et l'indice de polydispersité I

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i}, \quad (5.2)$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i}, \quad (5.3)$$

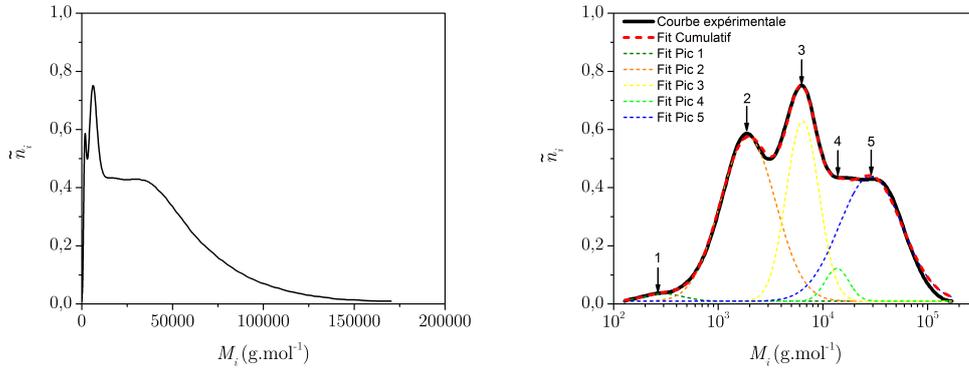


Figure 30 – Spectres GPC du DBP en échelles Lin-Lin et Log-Lin.

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}. \quad (5.4)$$

La caractérisation du DBP, du 3H-DBP, et du 7H-DBP ayant été effectué par Gelest nous savons seulement que l'étalonnage a été effectué avec un homopolymère, potentiellement du PEG ou du PDMS. Le THF (TetraHydroFurane) a été utilisé comme solvant, et le débit d'injection dans la colonne était de 1 ml/min, le tout maintenu à une température de 22° C.

La Figure 30 est le résultat de la GPC du DBP, montrant la quantité relative \tilde{n}_i de molécules de poids M_i , à la fois en échelle linéaire (Figure 30a) et semi-logarithmique (Figure 30b). La présence de plusieurs pics est la preuve que le DBP n'est pas pure mais un mélange de plusieurs molécules.

Pour évaluer la part relative de chaque composé nous avons réalisé un fit cumulatif de chacun des pics, en faisant l'hypothèse qu'une loi log-normale est pertinente pour décrire la distribution de chaînes de polymères [160, 161]. La loi log-normale s'écrit

$$f_{Lognormal}(x, \mu, \sigma) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln(x) - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (5.5)$$

où $\mu = \frac{1}{N} \sum_N \ln(x)$ et $\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_N (\ln(x) - \mu)^2}$ sont respectivement la moyenne et l'écart type du logarithme de la variable. Le fit est effectué avec l'outil *Multiple Peak Fit* sous OriginPro®, et pour chaque distribution sont ajustables sa moyenne, sa largeur, et l'aire sous sa courbe.

Un fit cumulatif à cinq pics est nécessaire pour correctement capturer la courbe expérimentale. Le Tableau 5.2 résume le poids moléculaire $M_{i,\max}$ du maximum de chaque pic, le pourcentage en nombre \mathcal{N}_i de chaque molécule

$$\mathcal{N}_i = \frac{\text{Aire}_i}{\text{A}_{\text{tot}}} \quad (5.6)$$

où A_i est l'aire du pic i et A_{tot} est l'aire total de la courbe, et le pourcentage en masse \mathcal{M}_i de chaque molécule

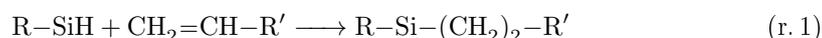
$$\mathcal{M}_i = M_{i,\max} \mathcal{N}_i. \quad (5.7)$$

Compte tenu des poids moléculaires identifiés grâce au fit cumulé on peut alors en déduire la composition du mélange. Le nom probable des différentes molécules est indiqué dans le

Pic	$M_{i,\max}$ (g.mol ⁻¹)	I	\mathcal{N}_i (%)	\mathcal{M}_i (wt%)	Molécule
1	300	0.8	<i>négligeable</i>	<i>négligeable</i>	?
2	2000	0.7	6	<i>négligeable</i>	Longues chaines de PEG-PPG
3	6000	0.9	11	3	methyldihydroxiloxane-dimethylsiloxane copolymer
4	13000	0.9	3	1	?
5	28000	0.7	80	96	PDMS- <i>g</i> -PEG-PPG

Tableau 5.2 – Quantités relatives des différents constituants du DBP-732

Tableau 5.2. Ceci permet aussi de comprendre la réaction de synthèse du DBP : des chaines de PEG-PPG terminées vinyls réagissent par hydrosilylation [162] avec les liaisons Si-H d'une chaîne de PDMS hydrurée (HMS) pour former les polymères en peigne schématisés sur la Figure 29. Cette réaction s'écrit



D'après nos échanges avec les ingénieurs de chez Gelest une réaction secondaire serait responsable de la formation de longues chaines de PEG-PPG (2000 g.mol⁻¹). Notons que la GPC permet de mettre en évidence que certaines chaines de HMS (6000 g.mol⁻¹) n'ont pas réagi avec les chaines de polyéthers terminées vinyls, et la présence d'une autre molécule non identifiée (13000 g.mol⁻¹). De plus Gelest commercialise son produit comme un mélange dont le copolymère d'intérêt à une masse moléculaire est de 20000 g.mol⁻¹, alors que par GPC la valeur trouvée est d'environ 28000g.mol⁻¹. Compte tenu des poids moléculaires des réactifs la valeur la plus plausible est bien celle de 20000 g.mol⁻¹, la valeur mesurée en GPC étant certainement faussée par les questions d'affinité et d'étalonnage de la colonne de chromatographie. Enfin les ajustements cumulatifs permettent de calculer les poids en nombre et moléculaire de chaque molécule pour en estimer la polydispersité définie par l'Equation (5.4). Les valeurs des polydispersités des molécules sont indiquées dans le Tableau 5.2, et varient de 0.7 à 0.9. Bien que les résultats de la GPC ne soit pas très fiables il est en tous cas certain que nous avons donc un *mélange polydisperse* ($I \sim 1$), dont la majeure partie est composée de **PDMS-*g*-PEG-PPG**.

Sur la Figure 31 est comparée la polydispersité du DBP avec celle des 3H-DBP et 7H-DBP. Ces molécules sont fabriquées à partir de chaines de PDMS hydrurés comportant plus de groupes hydrures que le DBP-732 que la réaction de greffage des chaines latérales est arrêtée une fois que le bon taux de remplacement est atteint. Comme la molécule d'intérêt est le PDMS-*g*-PEG-PPG les courbes ont été normalisées pour que les trois plateaux se superposent. Hormis une légère différence pour les quantités de résidus de la réaction (methyldihydroxiloxane-dimethylsiloxane copolymer) et de produits secondaires (longues chaines de PEG-PPG) les courbes se superposent très bien, et les produits finaux sont donc très similaires comme attendu.

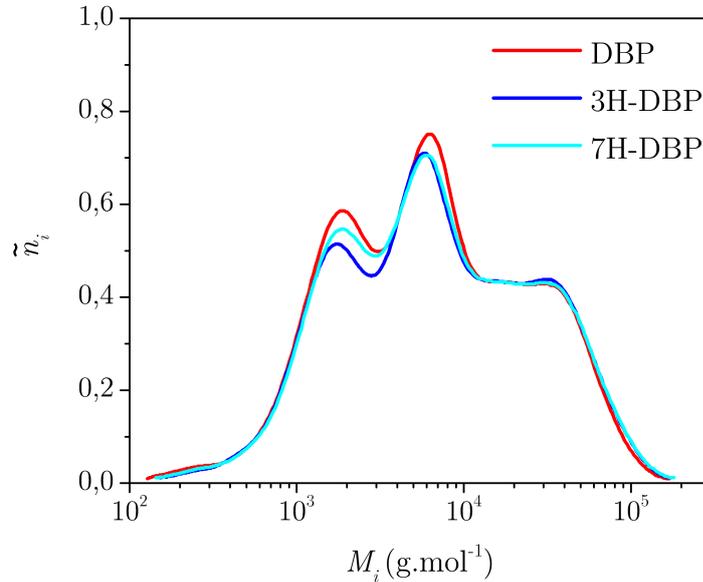


Figure 31 – Comparaison de la composition du DBP avec celles du 3H-DBP et 7H-DBP.

5.1.2 Calorimétrie différentielle à balayage

Le DBP est donc principalement constitué de PDMS-*g*-PEG-PPG très polydispense, et prends la forme d'un **fondu** de polymères à température ambiante. Le PDMS seul a selon la longueur de sa chaîne une température de transition vitreuse $T_g \approx -125^\circ \text{C}$, une température de cristallisation $T_c \approx -90^\circ \text{C}$, et une température de fusion d'environ $T_f \approx -40^\circ \text{C}$ [163, 164]. Les températures de fusion de l'éthylène glycol et du propylène glycol sont respectivement $T_f \approx -12^\circ \text{C}$ [165] et $T_f \approx -60^\circ \text{C}$ ⁴, et augmentent lorsque la longueur des chaînes étherées augmente. Une chaîne constituée à la fois de PEG et de PPG a alors une température de fusion intermédiaire. Comme en masse il y a beaucoup plus de de PEG-PPG que de PDMS sur une chaîne de DBP il était probable que les transitions de phases du DBP soient dominées par celles des chaînes de PEG-PPG. L'objet de cette section est donc de déterminer si ce fondu subit un changement d'état dû à un changement d'état à des températures proches de la température ambiante.

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de déterminer les caractéristiques thermiques des matériaux. Elle mesure le flux de chaleur Q nécessaire pour varier la température de l'échantillon de ΔT pendant un temps Δt , ce flux étant proportionnel à la capacité calorifique C_P du matériau

$$Q = C_P \frac{dT}{dt}. \quad (5.8)$$

La variation de C_P permet de suivre les transitions de phase du matériau, correspondant à un changement des propriétés macroscopiques de la matière. Le domaine des transitions de phase est très complexe et est sujet à de nombreuses classifications (depuis Ehrenfest à L.D. Landau [166]), et bien que celles-ci ne se recouvrent pas toutes exactement elles s'accordent à distinguer les transitions de phase du premier ordre des transitions du phase du second ordre. Pour nous il est suffisant de savoir qu'une transition du premier ordre s'accompagne

4. <http://www.cdc.gov/niosh/ipcsnfrn/nfrn0321.html>

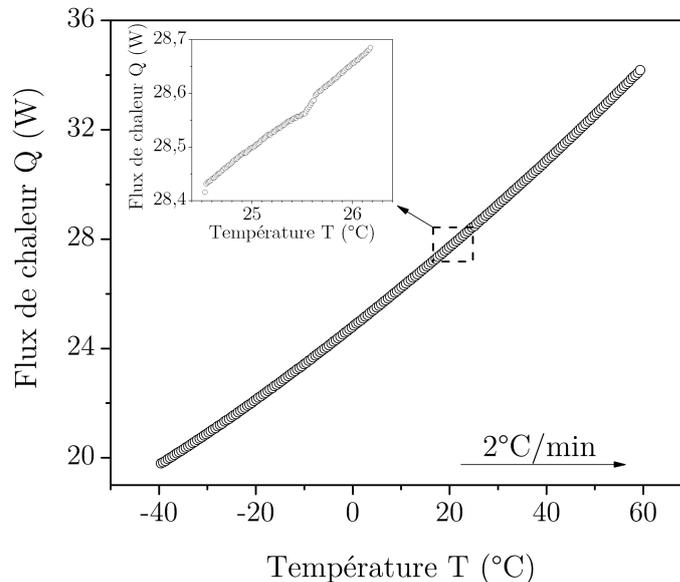


Figure 32 – Thermogramme du DBP par DSC avec une rampe en température de 2°C par minute.

d'un pic du flux de chaleur (pic dont l'aire est la chaleur latente de la transition de phase, négative si la transition est endothermique et positive si elle est exothermique), et qu'une transition du second ordre s'accompagne juste d'un saut du flux de chaleur. Alors que par exemple la fusion ou la cristallisation sont des transitions du premier ordre la transition vitreuse est une transition du second ordre.

Nous avons effectué une analyse DSC (Perkin Elmer[®] Pyris 1 Differential Scanning Calorimeter[®]) sur le DBP, de -40°C à $+60^{\circ}\text{C}$, avec une rampe en température $\Delta T/\Delta t = \pm 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (ie. en chauffant ou refroidissant). La Figure 32 montre le flux de chaleur absorbé par le DBP à une température donnée. Mis à part un très léger pic à $T \approx 25.5^{\circ}$ (Insert de la Figure 32), la courbe est lisse, signifiant qu'aucune transition de phase significative n'a lieu pour le DBP dans la gamme de température étudiée.

5.1.3 Rhéologie de volume

En résumé le DBP est donc un fondu de polymères de PDMS-*g*-PEG-PPG polydisperses, loin de sa température de transition vitreuse à température ambiante, et complètement désorganisé. Qu'en est-il de ses *propriétés rhéologiques*? Manifeste-t-il des propriétés non newtoniennes comme certains fondus de polymères? D'autres polymères branchés manifestent par exemple des propriétés rhéo-épaississantes [167].

La rhéologie est l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière sous l'effet d'une contrainte. La majorité des rhéomètres utilisés sont des rhéomètres rotatifs. Leur principe est d'imposer une contrainte (taux de déformation, taux de cisaillement) au matériau, et de mesurer sa réponse (le couple) pour connaître diverses grandeurs rhéologiques. Alors que les expériences en rotation simple permettent uniquement de mesurer la viscosité apparente η , les expériences en oscillation permettent de mesurer les modules élastiques et visqueux du matériau en mesurant le déphasage entre la déformation imposée et la réponse du matériau.

Nous avons mesuré les propriétés rhéologiques de volume du DBP et de ses dérivés le 3H-DBP et 7H-DBP, et ces résultats sont présentés maintenant.

Pour mesurer les propriétés rhéologiques de volume nous avons utilisé un rhéomètre Anton Paar[®] 5 MCR-300[©], équipé d'une géométrie de type Couette. Nous avons tout d'abord effectué des mesures en oscillation qui ont montré que le DBP le 3H-DBP et le 7H-DBP ayant des modules élastiques négligeables ils se comportent comme des fluides. En rotation en imposant un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ et en mesurant la contrainte τ sur le cylindre on peut en déduire alors la viscosité η du liquide par l'équation

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}. \quad (5.9)$$

Le rhéomètre permettant de contrôler la température de l'échantillon nous avons tout d'abord effectué des expériences à la température $T = 20^\circ\text{C}$. La Figure 33 montre l'évolution de la viscosité pour un taux de cisaillement allant de 0.01 s^{-1} à 10 s^{-1} ⁶. Comme on le voit sur la Figure 33 la viscosité du DBP ne varie pas avec le taux de cisaillement (dans la gamme testée) et reste à la valeur constante $\eta = (2.7 \pm 0.1) \text{ Pa.s}$. Il en va de même pour le 3H-DBP et le 7H-DBP, de viscosités respectives $(2.5 \pm 0.1) \text{ Pa.s}$ et $(2.4 \pm 0.1) \text{ Pa.s}$. Bien que le DBP et ses dérivés soient très similaires leur rhéologie est donc légèrement différente. Il a été montré qu'un paramètre important est le taux de remplacement des chaînes latérales sur la chaîne principale [168–170]. Or à priori compte tenu des informations communiquées par Gelest et des résultats de la GPC les 3 molécules ont quasiment le même poids moléculaire et donc le même taux de remplacement de chaînes latérales. Peut-être que la substitution de quelques groupes méthyles par des groupes hydrures rend la chaîne de PDMS plus flexible, diminuant légèrement la viscosité du fondu. Par comparaison un PDMS linéaire de même longueur que la chaîne principale du DBP (donc de poids moléculaire $M_w \sim 7000 \text{ g.mol}^{-1}$ à une viscosité de l'ordre de 0.1 Pa.s , et un PDMS de poids moléculaire équivalent à celui du DBP ($M_w \sim 20000 \text{ g.mol}^{-1}$) à une viscosité de l'ordre de 1 Pa.s [164]. Les chaînes latérales de PEG-PPG jouent donc un rôle important sur les propriétés rhéologiques du DBP, et l'on peut supposer que celles-ci s'entremêlent et créent des liaisons hydrogènes augmentant la cohésion du fondu de polymères.

Nous avons aussi regardé l'évolution de la viscosité du DBP en fonction de la température. Comme on le voit sur la Figure 33 celle-ci diminue lorsque la température augmente, et nous avons mis en évidence le fait que celle-ci suit la loi d'Arrhenius [171–173]

$$\eta \sim \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right), \quad (5.10)$$

où E_a est l'énergie d'activation, et R est la constante universelle des gaz parfaits. La Figure 33 montre l'évolution de la viscosité avec l'inverse de la température $1/T$, et ces résultats sont comparés à la loi d'Arrhénius, donnant $E_a \approx 42 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ⁷. Il a été mis en évidence que des fondus de polymères près de leur transition vitreuse dévie des prédictions de la loi d'Arrhenius [175]. Le fait que nos mesures suivent bien cette loi semble dire que l'on est loin de cette température de transition vitreuse, comme nous l'avons déjà montré dans la Section 5.1.2.

5. <http://www.anton-paar.com/fr-fr/>

6. En deçà de 0.01 s^{-1} la mesure de notre rhéomètre n'est plus fiable, et les taux de cisaillement étant relativement faible dans des films minces drainant il n'est pas utile de mesurer des taux de cisaillement supérieurs à 10 s^{-1} .

7. Par comparaison l'énergie d'activation du PDMS linéaire est de l'ordre de 10 kJ.mol^{-1} [174], mais on ne peut pas dire grand-chose de cette différence.

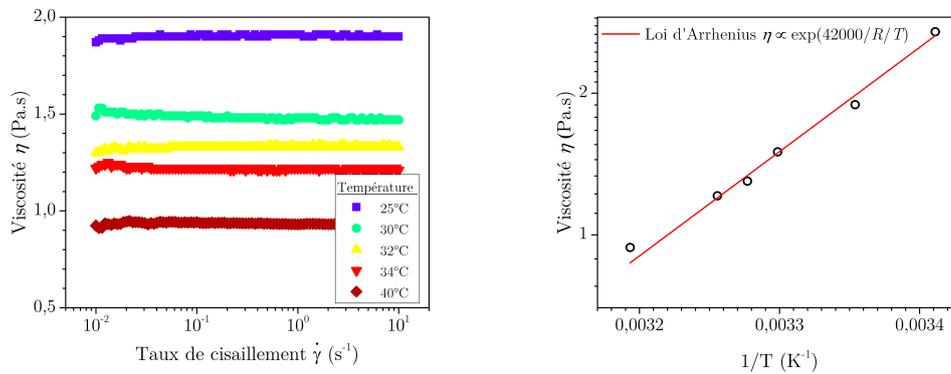


Figure 33 – Evolution de la viscosité en fonction de la température, mesurée avec un dispositif de type Couette, en rotation pure. Les données expérimentales sont ajustées par la Loi d'Arrhenius (5.10), avec $E_a \sim 42 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

5.1.4 Propriétés de surface

Nous sommes donc en présence d'un fondu de copolymère statistique de PDMS-*g*-PEG-PPG, loin de sa température de transition vitreuse à température ambiante, et se comportant comme un liquide newtonien dans une certaine gamme de taux de cisaillement. Nous nous sommes jusqu'ici concentré sur les propriétés en volume du DBP, et ici nous nous intéressons à *son comportement en présence d'une interface*, en étudiant tout d'abord d'abord ses propriétés de surfaces **statiques** (mesures de tension de surface, Section 5.1.4.1), puis **dynamiques** (mesures de viscosité de surface, Section 5.1.4.2). Le but de ces expériences est de répondre à la question : *comment se place la molécule de DBP à l'interface avec l'air ?*

5.1.4.1 Tension de surface

Les tensions de surface du DBP, du 3H-DBP, et du 7H-DBP ont été mesurées avec la méthode de la goutte pendante ou de la bulle montante [176], en présence d'air. La forme de la goutte et de la bulle résulte alors de la compétition entre la gravité la déformant, et la tension de surface tendant à restaurer sa forme sphérique. Le nombre de Bond Bo permet de décrire la compétition entre ces deux grandeurs

$$Bo = \frac{\Delta\rho g L^2}{\gamma}, \quad (5.11)$$

où $\Delta\rho$ est la différence de masse volumique entre le liquide et l'air, g la gravité, et L la taille de la goutte (ou de la bulle). Pour obtenir une mesure fiable de la tension de surface il a été constaté expérimentalement qu'il est nécessaire d'avoir un nombre de Bond entre 0,2 et 0,4. Ainsi la bulle a une forme facilement ajustable, dont l'équation a été dérivée par Bashforth et Adams en 1883 [177].

Nous avons effectué toutes les mesures avec le tensiomètre Tracker[®] de marque Teclis[®] 8. Celui-ci permet de suivre l'évolution temporelle de la tension de surface γ vers sa valeur d'équilibre γ_{eq} due à l'organisation des molécules à l'interface polymère/air.

La Figure 34a montre l'évolution de la tension de surface du DBP pour différentes vitesses de formation de la goutte allant de 1% à 80% de la vitesse maximale, à une température de 20°C. Elles tendent toutes vers la même valeur $\gamma \approx (20.4 \pm 0.2) \text{ mN.m}^{-1}$ après environ

8. <http://www.teclis-instruments.com/index.php/fr/>

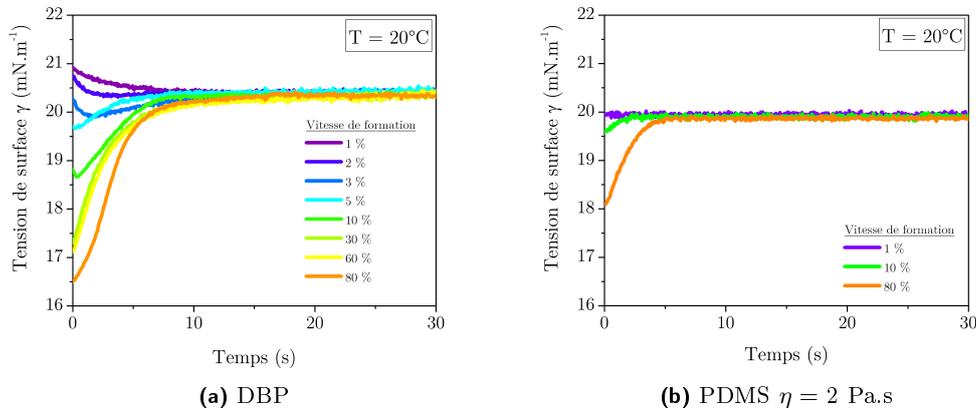


Figure 34 – Tension de surface dynamique du DBP et du PDMS à différentes vitesses de formation de la goutte à 20°C.

dix secondes, mais la relaxation vers cette valeur est différente. Pour les faibles vitesses de formation (1% à 3%) on peut observer une décroissance de la tension de surface vers sa valeur à l'équilibre, comme dans le cas de solutions de tensioactifs. Par contre au-delà de 3% la tension de surface est initialement plus basse que sa valeur à l'équilibre, et d'autant plus qu'elle est formée rapidement.

Nous avons répété cette même expérience en utilisant un PDMS linéaire de viscosité $\eta = 2$ Pa.s pour trois vitesses de formation (1%, 10%, et 80%). Sur la Figure 34b on observe que le PDMS a le même comportement que le DBP et que la tension de surface apparaît initialement d'autant plus basse que la goutte est formée rapidement. A la différence du DBP à faible vitesse de formation (1%) la tension de surface du PDMS est directement à sa valeur d'équilibre.

Deux phénomènes sont donc observés dans le cas du DBP : à haute vitesse de formation la relaxation de la forme de la goutte est due à la viscosité du fondu de polymères, à faible vitesse de formation la relaxation de la forme de la goutte est due à l'organisation ou l'adsorption de molécules à l'interface, et donc à la diminution de sa tension de surface. Le temps général de relaxation vers la tension d'équilibre est alors d'environ 20 s.

La tension de surface du PDMS est du même ordre de grandeur que celle du DBP, entre 20 et 22 mN.m^{-1} selon la longueur de la chaîne. La tension de surface des groupes polyéther terminés CH_3 est aussi très faible : avec la même technique nous avons mesuré les tensions de surface du diméthoxyethane et du 1,1 diméthoxypropane (achetés chez Sigma-Aldrich). Ces molécules ont été choisies car elles sont terminées par des groupes méthyles comme l'extrémité des chaînes latérales du DBP, et non pas par des groupes OH comme le polyéthylène glycol ou le polypropylène glycol. A 25°C elles ont une tension de surface respectivement d'environ 19 mN.m^{-1} et 18 mN.m^{-1} . Au contraire les longues chaînes de PEG-PPG (terminées OH) ont des tensions de surface de l'ordre de 40 mN.m^{-1} [178].

Il est clair la faible tension de surface du DBP est due à la présence de groupe méthyles à l'interface, ceux-ci étant connus pour avoir des faibles forces intermoléculaires [179]. Le DBP comportant des groupes méthyles à la fois sur la colonne de PDMS et sur les chaînes latérales de PEG-PPG on ne peut cependant pas conclure directement sur la conformation de cette molécule à l'interface, et on peut seulement envisager les différentes configurations possibles du DBP schématisés sur la Figure 35. Ces différentes configurations sont les suivantes :

- (a) La chaîne de PDMS est à la surface et les chaînes latérales sont plongées dans le

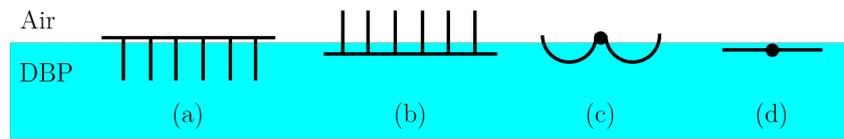


Figure 35 – Différentes conformations probables du DBP à l'interface avec l'air.

volume.

- (b) La chaîne de PDMS est à la surface et les chaînes latérales sont plongées dans l'air.
- (c) La chaîne de PDMS est à la surface et seules les extrémités des chaînes latérales sont plongées dans l'air.
- (d) la chaîne de PDMS et les chaînes latérales sont étalés à la surface.

La configuration la plus probable est celle dont l'énergie de surface est minimale, c'est à dire celle où le plus de groupes méthyles sont à l'interface. On pourrait penser que c'est donc la configuration (d) de la Figure 35 qui est la plus plausible mais le fait que les longues chaînes de PEG-PPG ont des tensions de surface deux fois plus grandes mesurées ici semble suggérer qu'uniquement la colonne de PDMS est à la surface et que les chaînes latérales sont plongées dans le fondu. Cependant il est connu que les macromolécules ne sont pas déployées comme schématisé sur la Figure 35, mais forment une pelote dont la taille dépend de la longueur de la chaîne et du taux de greffage des chaînes latérales [180]. Enfin le PDMS est connu pour avoir une tension de surface très basse grâce à la grande flexibilité de sa chaîne, permettant de couvrir de façon très dense l'interface de groupes méthyles, mais le DBP est loin d'être aussi flexible. Compte tenu toutes ces contributions entropiques la mesure de tension de surface du DBP ne permet pas d'en déduire avec certitude sa conformation à l'interface avec de l'air.

La Figure 36 montre l'évolution de la tension de surface à l'équilibre γ_{eq} du DBP en fonction de la température T de la cellule chauffante. Comme c'est souvent le cas la tension de surface diminue en augmentant la température, ici de façon linéaire : $\gamma_{eq} = (21.44 - 0.03K^{-1}T)$ mN.m⁻¹. Le DBP se comporte donc comme un fluide simple moléculaire. Pour toute molécule lorsque la température augmente le désordre augmente et les forces cohésives diminuent. La tension de surface résultants de la cohésion des molécules celle-ci diminue donc aussi. Il n'existe que des formules empirique reliant tension de surface et température, comme par exemple la loi d'Eötvös [181]. Par comparaison pour le PDMS la tension de surface diminue légèrement plus vite avec la température, de $-0.04T$ mN.m⁻¹ pour les faibles poids moléculaires à $-0.08T$ mN.m⁻¹ pour des poids moléculaires élevés [164, 182].

Enfin nous avons comparé la tension de surface dynamique du DBP, du 3H-DBP, et du 7H-DBP pendant 3000 secondes après la formation des gouttes, à une température de 25°C. Ces trois produits atteignent une valeur stable une dizaine de secondes après la formation de la goutte, comme sur la Figure 34, et ont presque la même tension de surface : $\gamma_{DBP} \approx (20.4 \pm 0.2)$ mN.m⁻¹, $\gamma_{3H-DBP} \approx (20.1 \pm 0.1)$ mN.m⁻¹, et $\gamma_{7H-DBP} \approx (20.9 \pm 0.1)$ mN.m⁻¹. L'ajout de quelques groupes fonctionnels ne change pas significativement la tension de surface à l'équilibre, la conformation du 3H-DBP et du 7H-DBP à l'interface étant donc sensiblement la même que celle du DBP.

5.1.4.2 Viscosité de surface

De la même façon que la rhéologie de volume traduit la dynamique du matériau en volume, la rhéologie de surface est le signe de sa dynamique en surface, qui peut différer de

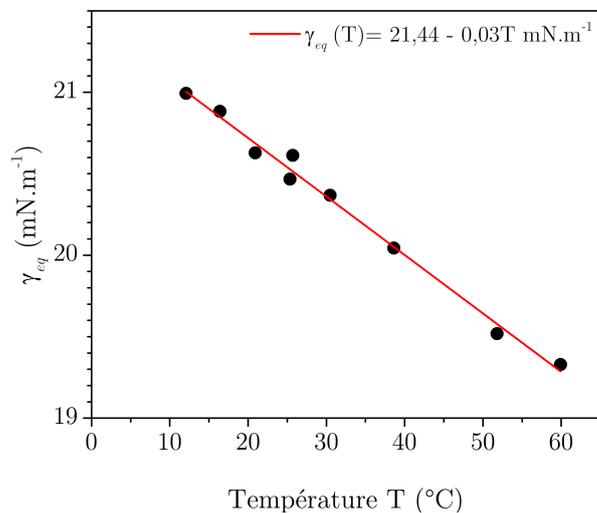


Figure 36 – Evolution de la tension de surface à l'équilibre γ_{eq} pour le DBP en fonction de la température.

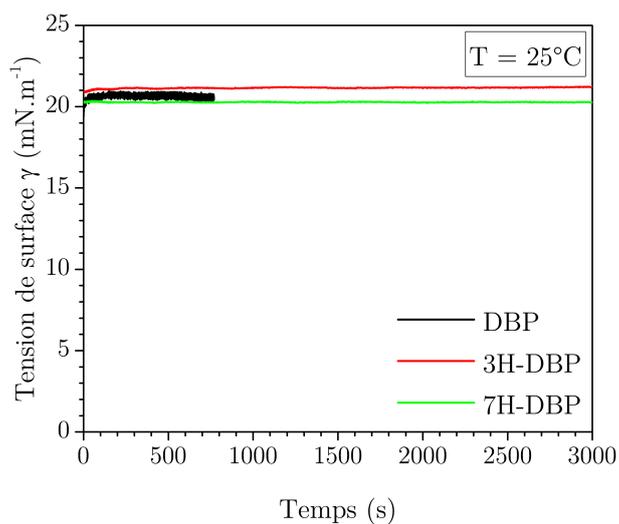


Figure 37 – Tension de surface dynamique pour le DBP, le 3H-DBP, et le 7H-DBP à 25°C .

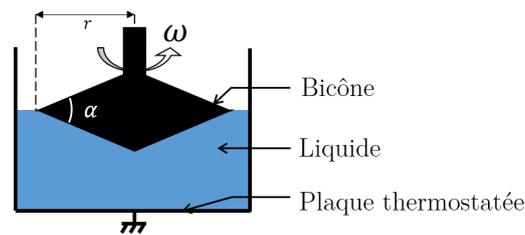


Figure 38 – Schéma de principe d'un rhéomètre équipé d'un bicône pour la mesure des propriétés rhéologiques de surface.

celle en volume. Ainsi on peut définir une *élasticité de surface* E_s et une *viscosité de surface* η_s [183]. Ces propriétés de surfaces peuvent être affectés par la présence de tensioactifs, de particules, de macromolécules dans le volume, et résultent alors de leur dynamique d'adsorption et d'organisation à l'interface lorsque celle-ci est déformée et/ou lorsqu'un changement de concentration surfacique a lieu [184]. Selon la nature de la déformation de la surface on peut définir une visco-élasticité de surface extensionnelle ou de cisaillement.

Une méthode pour mesurer ces propriétés rhéologiques extensionnelles de surface est d'utiliser la méthode de la goutte pendante non plus en statique, mais en oscillation : en gonflant et dégonflant successivement et en mesurant le déphasage entre la variation d'aire et la variation de tension de surface on peut en déduire les propriétés rhéologiques souhaitées [185, 186]. Cependant ceci ne fonctionne que pour les liquides peu visqueux, la relaxation de la goutte étant dominé par la viscosité en volume lorsque le liquide est trop visqueux comme nous l'avons vu précédemment dans la Section 5.1.3. Cette technique n'est donc pas adaptée à nos systèmes.

Un moyen pour mesurer les propriétés rhéologiques de cisaillement de surface est d'utiliser un rhéomètre de surface. Sur la Figure 38 est représenté un schéma de principe d'un tel rhéomètre. Le liquide y est en contact avec la géométrie imposant la sollicitation (un bicône), mais aussi avec l'air. Le rhéomètre mesure comme précédemment la réponse du matériau à une sollicitation, celle-ci dépendant des propriétés de volume mais aussi dans ce dispositif des propriétés de surface. Nous avons utilisé le rhéomètre MCR-302[®] de chez Anton Paar[®], équipé d'un bicône, pour mesurer les propriétés rhéologiques de surface du système DBP/air qui dépend dans ce cas à la fois des propriétés de volume et de surface. Ayant mesuré la viscosité en volume on peut alors en déduire la viscosité de surface. La théorie exacte du viscosimètre biconique, permettant de découpler la contribution de volume de celle de surface, est décrite par Soo et Slattery [187].

La Figure 39 montre l'évolution de la viscosité de surface du DBP pour des températures allant de 25° C à 50° C. Alors qu'avec cet appareil l'élasticité de surface était trop faible pour être mesurable, nous avons trouvé que la viscosité de surface est de l'ordre de quelques mPa.s.m. Par comparaison la viscosité de surface du PDMS est de l'ordre de 1 μ Pa.s.m [164], et celle d'une solution aqueuse de SDS est de l'ordre de quelques mPa.s.m [188].

La variation de viscosité de surface n'étant pas une fonction monotone de la température (Insert de la Figure 39), elle n'est pas facile à interpréter. Tout d'abord elle augmente lorsque la température augmente, puis à partir de 35°C celle-ci diminue. Alors qu'à 25° C la viscosité de surface ne dépend presque pas du taux de cisaillement ceci n'est plus vrai en augmentant la température et la surface devient rhéofluidifiante.

Ne sachant exactement le calcul qu'effectue ce rhéomètre de surface ces résultats doivent être considérés avec précaution, et ils mettent seulement en évidence que le DBP a une viscosité de surface non négligeable par rapport à sa viscosité de volume.

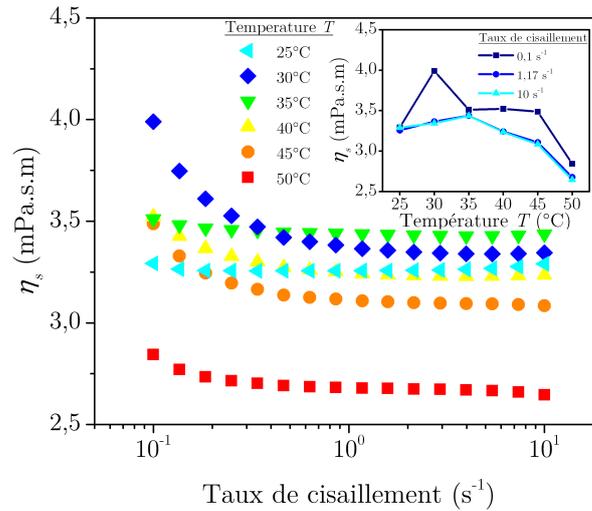


Figure 39 – Viscosité de surface.

5.1.5 Diffusion des rayons X aux petits angles

Nous avons vu jusqu'ici que le DBP est donc un polymère statistique de PDMS-*g*-PEG-PPG, liquide newtonien à température ambiante, ne présentant pas de transition de phases dans une large gamme de température. Enfin nous avons mis en évidence qu'il a une tension de surface proche de celle du PDMS et que sa viscosité de surface similaire à celles de certaines solutions de tensioactifs. Nous avons vu que ceci soulève la question de la conformation des molécules, et donc de leur organisation. Le but de cette section est de déterminer si *ce fond de polymères est organisé en volume*, à la façon d'un cristal liquide, *ou désorganisé* comme un liquide classique.

En général, la diffusion est un processus où un rayonnement (lumière, rayons X, neutrons,...) est dévié de sa trajectoire rectiligne à cause des hétérogénéités du milieu qu'il traverse. Le terme "rayons X" désigne les rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde λ varie entre 0.1 et 100 Å. Ils interagissent avec le nuage électronique des atomes et la longueur d'onde du faisceau réfléchi est la même que celle du faisceau incident⁹. Un réseau d'atomes engendre donc un réseau d'ondes diffusées, et les distances inter-atomiques étant du même ordre de grandeur que la longueur d'onde des rayons diffusés, ceux-ci vont interférer de manière constructive ou destructive. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives sont déterminées par la loi de Bragg [189]

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (5.12)$$

où d est la distance entre deux plans atomiques, θ le demi angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction de l'interférence constructive), et n l'ordre de diffraction. Ainsi à une longueur d'onde donnée plus l'on souhaite étudier des hétérogénéités de grande dimension plus il faut diminuer de diffusion. Pour des objets dont la taille est nanométrique il faut travailler à des angles allant de 0.1 à 10°. On parle alors de **diffusion des rayons X aux petits angles**.

9. C'est la diffusion élastique de Thomson.

Un motif de diffraction est mesuré grâce à un diffractomètre, mesurant l'intensité diffracté $I(\theta) \propto |A(\theta)|^2$. En général on mesure l'intensité diffusé en fonction du vecteur de diffusion

$$q = \frac{2\pi}{d}, \quad (5.13)$$

soit dans le cas où $n = 1$

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}. \quad (5.14)$$

Les expériences de diffusion aux petits angles ont été effectuées sur la ligne SWING¹⁰ du synchrotron SOLEIL. L'échantillon à analyser est placé au préalable dans un tube de Lindemann (transparent aux rayons X) à l'aide d'une pipette, et dans le cas des liquides visqueux le tube est passé à la centrifugeuse quelques minutes pour en enlever les bulles d'air. Ensuite, lors de l'expérience, le tube est placé sur un support spécial, lui-même posé sur une plateforme motorisée permettant de régler la position de l'échantillon avec précision. Dans notre cas, la distance entre l'échantillon et le détecteur était $d = 1$ m. La longueur d'onde du rayonnement X utilisé était $\lambda = 1.08755$ Å et le temps d'exposition de chaque échantillon était d'une minute. Ces mesures ont été réalisées par Patrick Davidson, Benjamin Abecassis, et Nicolo Castro.

La Figure 40 montre l'intensité diffusé $I(q)$ du DBP en volume. Cette courbe a été obtenue en faisant une moyenne radiale de l'image en Insert de la Figure 40, à l'aide du logiciel libre ImageJ¹¹ et d'un plugin développé par le CEA^{®12}. Cette image est le résultat brut obtenu par le détecteur, en fausses couleurs pour mettre en évidence les différences d'intensités. Le fait que le motif de diffusion soit parfaitement sphérique nous indique que le liquide est **isotrope**. D'autre part la présence d'un unique pic est juste le signe que le liquide est **désorganisé** bien qu'une distance caractéristique au sein du liquide existe, reliée à la valeur du maximum du pic. Ceci n'est pas surprenant car nous avons vu que le DBP est polydisperse, or les macromolécules s'organisant spontanément (le liquide étant alors anisotrope) sont des molécules monodisperses.

Mais il est aussi connu que les copolymères ont tendance à spontanément s'organiser par micro-séparation de phase [190]. Dans les cas des copolymères en peigne la transition entre une phase désorganisée et organisée dépend de nombreux facteurs comme les paramètres d'interaction χ des différents monomères ou le taux de greffage de chaînes latérales [191], et cette transition est difficile à prévoir. La longueur caractéristique mesurée ici est peut être le signe d'une micro-séparation de phase entre le PDMS et les chaînes de PEG-PPG. La remontée aux petits angles est le signe d'hétérogénéités de densité à plus grande échelle de nature inconnue.

Cette intensité diffusée dans le cas d'un liquide isotrope peut s'écrire comme le produit $I(q) \propto P(q)S(q)$ où $P(q)$ et $S(q)$ sont respectivement le facteur de forme et le facteur de structure. Dans le cadre de l'approximation d'Ornstein-Zernike-Debye le pic observé sur la Figure 40, signature de la distance caractéristique entre les hétérogénéités diffusantes du milieu, peut s'écrire comme une fonction Lorentzienne [192, 193]

$$I_{\text{pic}}(q) = \frac{2A}{\pi} \frac{\omega}{4(q - q_c)^2 + \omega^2}, \quad (5.15)$$

où ω est la largeur à mi-hauteur, A l'aire, et q_c la position du maximum du pic. De plus des modèles spécifiques aux copolymères en peigne prévoient un facteur de forme gaussien [194]. Nous choisissons donc d'ajuster l'intensité diffusée expérimentale par

$$I(q) = A \exp(-Bq^2) + I_{\text{pic}}(q), \quad (5.16)$$

10. <http://www.synchrotron-soleil.fr/Recherche/LignesLumiere/SWING>

11. <https://imagej.nih.gov/ij/>

12. http://iramis.cea.fr/en/Phoce/Vie_des_labos/Ast/ast_sstechnique.php?id_ast=1055

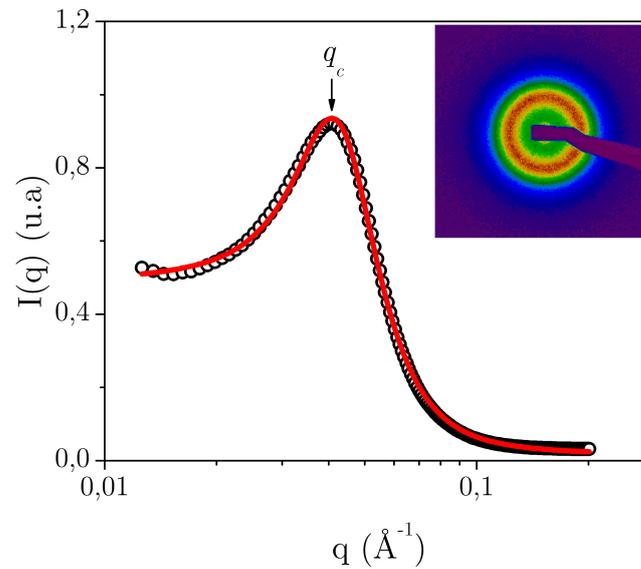


Figure 40 – Diffusion aux petits angles du DBP. Ligne rouge : fit de la courbe expérimentale par l'équation (5.16).

où A et B sont des paramètres ajustables.

Les résultats expérimentaux sont très bien capturés par l'équation (5.16), c'est le fit en rouge de la Figure 40. Connaissant $q_c = (0.041 \pm 0.015) \text{ \AA}^{-1}$ on peut en déduire grâce à l'équation (5.13) une longueur caractéristique du fondu de DBP $d_c = (15.2 \pm 5.8) \text{ nm}$.

La Figure 41 et le Tableau 5.3 comparent les courbes de diffusion d'autres molécules que le DBP (Tegostab B8002, 3H-DBP, 7H-DBP, et SS1 à SS4), et leurs tailles caractéristiques d_c . Les expériences de SAXS montrent que les DBP et ses dérivés, ainsi que le Tegostab B8002, ont une même longueur caractéristique, alors que les SS1 à SS4 ont des tailles caractéristiques plus petites de l'ordre de 5 à 6 nm ainsi qu'un rayon de giration plus faible. Bien qu'on ne puisse à priori pas dire exactement ce que traduit cette longueur caractéristique (taille de la molécule, distance entre les chaînes de PDMS,... ?) la comparaison du nombre de monomères de chaque molécules (indiqués dans le Tableau 5.1) avec les tailles caractéristiques mesurées en SAXS (indiquées dans le Tableau 5.3) montre que ces deux grandeurs sont corrélées. Une comparaison plus précise est effectuée dans la Section 6.

Molécule	$q_c (\text{\AA}^{-1})$	$d_c (\text{nm})$
Tegostab B8002	0.040 ± 0.016	15.5 ± 6.2
DBP	0.041 ± 0.015	15.2 ± 5.8
3HDBP	0.041 ± 0.015	15.2 ± 5.6
7HDBP	0.039 ± 0.014	15.9 ± 6.2
SS1	0.111 ± 0.030	5.6 ± 1.5
SS2	0.128 ± 0.043	4.8 ± 1.6
SS3	0.103 ± 0.040	6.0 ± 2.4
SS4	-	-

Tableau 5.3 – Vecteurs de diffusion et longueur caractéristiques q_c et d_c et rayon de giration R_g , mesurée en ajustant les courbes de la Figure 41 par l'équation (5.16).

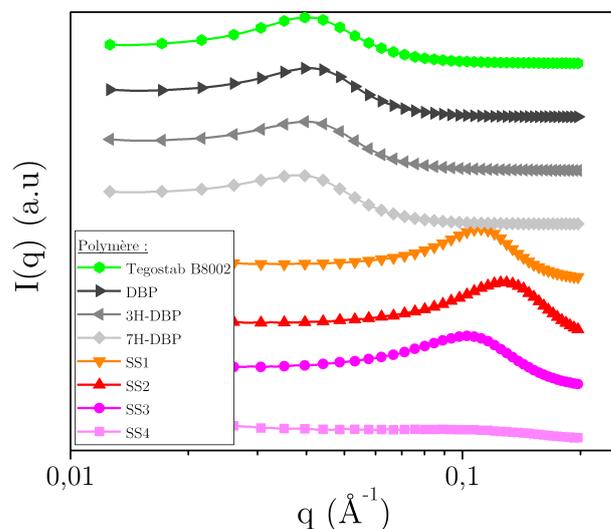


Figure 41 – Diffusion aux petits angles de plusieurs PDMS-*g*-PEG-PPG. Les courbes sont décalées de manière à pouvoir comparer la position des pics.

5.1.6 Résumé de la caractérisation des PDMS-*g*-PEG-PPG

Pour résumer nous avons réalisé différentes expériences de caractérisation des copolymères en peigne de PDMS, PEG et PPG, en nous concentrant sur le DBP ainsi que sur ses dérivés proches les 3H-DBP et 7H-DBP. En effet le DBP produit des films minces libres et extrêmement stables, et pour pouvoir discuter l'origine de cette étonnante stabilité il était nécessaire de bien connaître cette molécule. Nous avons donc effectué successivement des expériences de GPC, de DSC, de rhéologie, de tensiométrie, et enfin de SAXS.

Nous avons mis en évidence que le DBP est un **mélange** de molécules majoritairement constitué de **PDMS-*g*-PEG-PPG** polydisperses ($I \sim 0.7$). Ce mélange est un **fondu** de polymère ne présentant pas de transition de phase entre -60°C et $+40^\circ\text{C}$, et donc *loin de sa température de transition vitreuse* à température ambiante. Il a une viscosité d'environ $2.7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ à 20°C , soit un ordre de grandeur de plus qu'un PDMS linéaire aillant la même longueur de chaîne, prouvant que les interactions entre les chaînes de PEG-PPG sont très importantes. Sa tension de surface est proche de celle du PDMS, soit environ $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, et il présente une viscosité de surface de l'ordre de $1 \text{ mPa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}$. Ces informations ne sont cependant pas suffisantes pour affirmer avec précision la conformation de la molécule. Bien que les molécules soient polydisperses les expériences de SAXS ont mis en évidence la présence d'une *longueur caractéristique* au sein du fondu de PDMS-*g*-PEG-PPG valant environ **15 nm**. Nous avons vu en utilisant d'autres molécules, similaires au DBP mais plus petites, que cette longueur caractéristique semble être corrélée à la taille de la molécule.

Enfin nous avons systématiquement comparé le DBP avec ses dérivés, et nous avons mis en évidence que la substitution de quelques groupes par des groupes hydrures semblent avoir une légère influence sur les propriétés rhéologiques du fondu, mais une influence négligeable sur les propriétés statiques (tension de surface, et taille caractéristique en volume). Les valeurs de viscosité et de tension de surface du DBP, du 3H-DBP, et du 7H-DBP sont résumés dans le Tableau 5.4.

Nous allons maintenant décrire les expériences développées spécifiquement pour l'étude des films minces de ces fondus de polymères.

Produit	Viscosité η (Pa.s)	Tension de surface γ_{eq} mN.m ⁻¹
DBP	2.7±0.1	20.4±0.2
3H-DBP	2.5±0.1	20.1±0.1
7H-DBP	2.4±0.1	20.9±0.1

Tableau 5.4 – Viscosité du DBP et de ses dérivés à $T = 20^\circ \text{C}$.

5.2 Etude des films minces

Un des enjeux majeurs de cette thèse est de comprendre la stabilité des films minces et libres d'un copolymère en peigne particulier, le DBP. Nous avons dans un premier temps étudié en détail ce fondu de polymère dans la Section 5.1. Ici nous décrivons les expériences que nous avons développées spécifiquement pour générer et caractériser des films minces de ce fondu de polymère. Bien sûr nous ne sommes pas les premiers à étudier les films minces. Nous nous sommes donc inspirés d'expériences déjà existantes, les adaptant à nos contraintes expérimentales. En particulier nous avons développé deux expériences de génération de films minces visqueux, en position **verticale** (Section 5.2.1) ou **horizontale** (Section 5.2.2), couplée dans chaque cas à une méthode d'interférométrie permettant d'établir des cartes d'épaisseur des films (Section 5.2.3). Ce travail a été effectué en étroite collaboration avec l'ingénieur Clément Honorez.

5.2.1 Drainage de films verticaux

Nous décrivons ici l'expérience permettant l'étude de films minces verticaux inspirée des expériences de génération de films de savons [28, 183, 195]. Nous avons vu dans la Section 5.1 que la température a un effet non négligeable sur les propriétés du DBP, et en particulier lorsque celle-ci augmente la viscosité et la tension de surface du DBP diminuent. Nous avons donc développé une **enceinte climatique** permettant de maintenir la température et l'humidité à des valeurs constantes. Cette enceinte climatique contient le dispositif permettant la génération des films minces verticaux et le système d'imagerie interférométrique. La Figure 42 montre le dispositif au complet.

Enceinte climatique

L'enceinte climatique est constituée :

- de parois en plexiglas de 5 mm d'épaisseur, sur lesquelles sont fixées des pains de mousse polystyrène de 2 cm d'épaisseur assurant l'isolation thermique du dispositif. La face avant s'ouvre pour permettre l'accès à l'intérieur de l'enceinte
- d'une résistance chauffante, d'un ventilateur, et d'un thermomètre, branchés à un boîtier d'asservissement de la température
- d'une arrivée d'air humide issu du mélange entre de l'air sec et de l'air très humide, mélange contrôlé par des débitmètres et un hygromètre, permettant un asservissement en humidité

L'ensemble est contrôlé par un programme Labview, permettant de contrôler la température et l'humidité souhaitée. A cause de son grand volume l'enceinte a une grande inertie thermique et hygrométrique. Il n'est pas simple de varier avec précision ces paramètres dans une très grande gamme. Pour réaliser les expériences l'enceinte est d'abord amenée d'une température T_i à la température souhaitée pour réaliser l'expérience T_f . L'humidité relative y chute alors spontanément de H_i à H_f . L'expérience est lancée lorsque la température et l'humidité sont stabilisées, et elles sont maintenues à T_f et H_f toute la durée du drainage des films. Nous avons varié la température des expériences entre 19°C et 35°C .

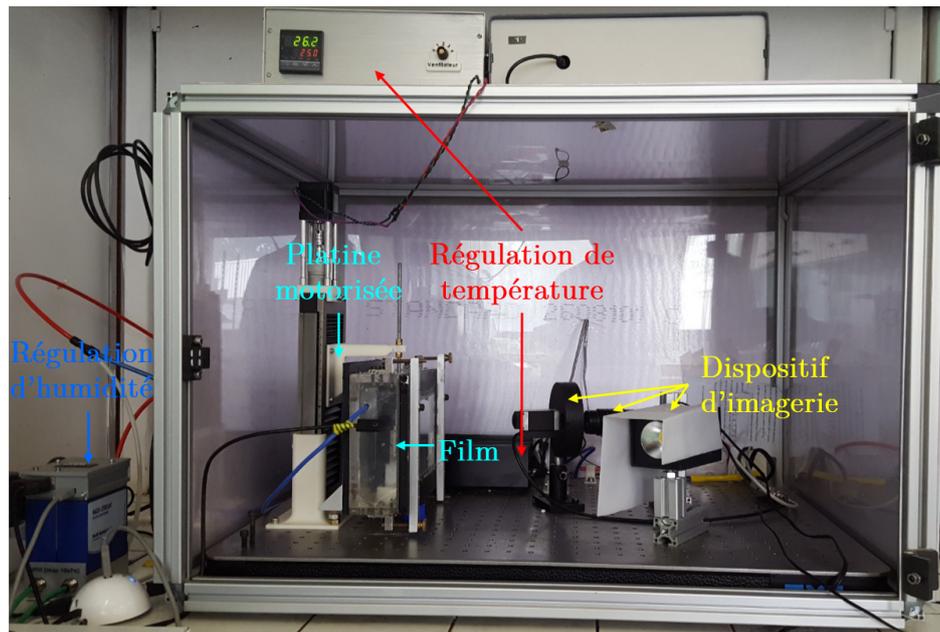


Figure 42 – Appareil pour l'étude des films minces verticaux : Enceinte climatique, Platine motorisée, et dispositif d'imagerie interférométrique.

Génération des films verticaux

Le dispositif expérimental permettant la génération de films verticaux est schématisé sur la Figure 43. Un cadre carré de 40 mm de côté en ABS¹³ (fabriqué à l'imprimante 3D) est fixé à une platine motorisée contrôlée par Labview. Sur ce cadre sont fixés des fils de nylons, dont le diamètre varie de 100 à 160 μm selon l'expérience. Ce sont ces fils qui servent de support aux films. Ils sont placés de manière à former un carré de 30 mm de côté. La platine est actionnée pour plonger le cadre dans la cuve en verre (Hellma Analytics¹⁴) contenant le fondu de polymère, de manière à ce que le fil de nylon supérieur se trouve juste sous la surface du liquide. Le cadre est alors tiré du bain à vitesse constante $V = 5 \text{ mm/s}$ jusqu'à en être complètement sorti. Le programme Labview permet de fixer la position à laquelle la platine doit s'arrêter pour que le liquide coulant du film ne forme pas un ménisque avec le bain, et ainsi éviter que le film soit alimenté en liquide par succion capillaire. Le film est alors libre et le drainage est essentiellement gravitationnel¹⁵. Le trop plein de liquide sur le film retombe alors dans le bain.

13. Acrylonitrile butadiène styrène, polymère thermoplastique

14. www.hellma-analytics.com

15. La pression capillaire au niveau du ménisque sur les bords du cadre vaut $2\gamma/R \sim 30 \text{ Pa}$ alors que la pression hydrostatique y vaut $\rho gh \sim 300 \text{ Pa}$.

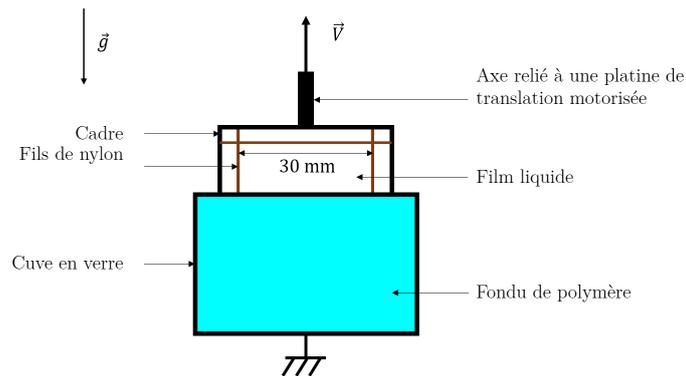


Figure 43 – Schéma du dispositif de génération des films minces et libres vu de face.

Dispositif d'imagerie pour les films verticaux

Avec les techniques disponibles au sein de notre laboratoire la mesure d'épaisseur des films se faisait de manière ponctuelle, et un grand nombre d'expériences était nécessaire pour construire un profil d'épaisseur (suivant l'axe vertical) d'un film à un temps donné. Pour étudier nos films minces nous souhaitons connaître toutes les épaisseurs d'un film unique en même temps. La technique que nous avons développée permet d'obtenir des **cartes d'épaisseur** des films à intervalles réguliers, utilisant la technique d'*interférométrie trichromatique* dont le principe est décrit en détails dans la Section 5.2.3.

Le dispositif expérimental mis en oeuvre ici est représenté sur la Figure 44. Une LED et un diffuseur de lumière permettent d'éclairer de façon homogène le film. Celui réfléchit alors en partie la lumière, qui passe à travers un filtre monochromatique avant d'atteindre la caméra. Trois filtres sont utilisés, de bande passante $\lambda_R = 660 \pm 10$ nm, $\lambda_R = 550 \pm 10$ nm, et $\lambda_B = 450 \pm 10$ nm, et montés sur une roue à filtre motorisée. Celle-ci est synchronisée avec la caméra via un programme Labview. Lorsque une séquence d'acquisition est lancée la caméra prend une image avec le premier filtre, la roue tourne pour mettre en place le second filtre, la seconde image est capturée, la roue tourne à nouveau, et la dernière image est capturée. L'intervalle entre l'acquisition de deux images est d'environ 0.3 seconde (soit environ 1 seconde pour l'acquisition d'un triplet d'images). L'acquisition d'images commence dès que la platine n'est plus en mouvement, et les triplets d'images peuvent être pris à intervalles réguliers, ou de plus en plus espacés (exponentiellement). Le traitement pour en déduire l'épaisseur du film s'effectue a posteriori. Soulignons que cette technique, adaptée pour l'étude des films dont le drainage est lent, n'est actuellement pas adéquate pour l'étude des films de savons dont le drainage est beaucoup plus rapide.

Tous les éléments optiques (Roue motorisée, supports, filtres,...) ont été achetés chez Thorlabs[®] ¹⁶, et la caméra est une caméra Ethernet CCD de chez Ueye[®] ¹⁷ équipée d'un objectif de focal ajustable (dont la longueur focale minimum est $f_{min} = 50$ mm). La Figure 45 montre une photo d'un film vertical prise avec ce dispositif sans filtres, et la Figure 50 de la Section 5.2.3 montre un triplet d'images monochromatiques.

5.2.2 Drainage de films horizontaux : Balance à films minces

Un des travers du drainage vertical et de ne pas pouvoir contrôler la vitesse de drainage des films et leur état final en équilibre. Dans une Balance à Films Minces (en anglais Thin Film Pressure Balance, désignée par TFB par la suite) les films sont horizontaux et ne sont

16. <https://www.thorlabs.com/>

17. <https://fr.ids-imaging.com/>

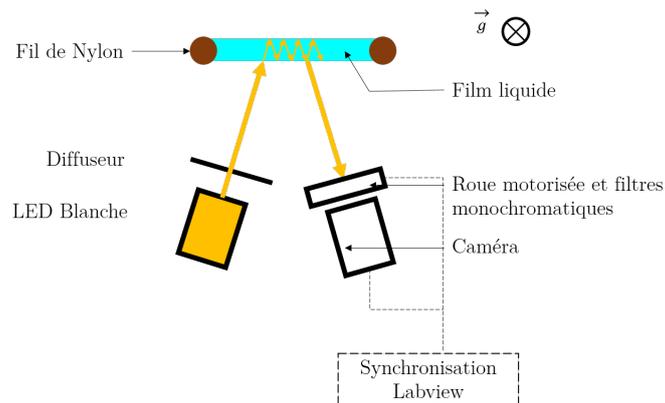


Figure 44 – Dispositif d'imagerie interférométrique vu de haut.

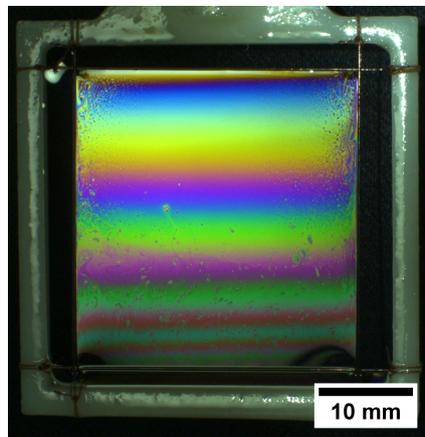


Figure 45 – Image d'un film vertical

donc plus sujets au drainage gravitationnel. Cet instrument a été introduit en 1936 par Deryaguin et Obuchov [196] et ensuite largement repris et adapté pour l'étude des forces d'interaction entre interfaces libres, généralement stabilisées par des tensioactifs [29, 197–202]. Le principe de la TFB de Scheludko [159], schématisée sur la Figure 46a, est de pouvoir contrôler le drainage de films de dimension millimétrique en appliquant une différence de pression entre le liquide et le gaz environnant $\Delta P = P_G - P_L$, où P_G et P_L sont la pression du gaz et du liquide. Le liquide est amené par un capillaire de diamètre h de l'ordre du millimètre. Lorsque $\Delta P > P_c = 2\gamma/h$ de l'air commence à passer dans le capillaire et rend l'expérience inutilisable. Cette cellule n'est donc pas utilisable pour appliquer des grandes différences de pression.

Une solution a été apportée par Mysels et Jones [203] en utilisant un disque poreux plutôt qu'un capillaire : le support du film consiste en un disque en verre poreux connecté à un tube en verre. Le poreux joue le rôle de tampon, laissant la pression du liquide s'ajuster doucement dans le film. Le tout est placé au sein d'une cellule où la pression du gaz est contrôlée (Figure 46c). Cette technique très efficace pour les films de savons n'est cependant pas utilisable pour étudier nos films minces de copolymères. En effet nous avons vu dans la Section 5.1.3 que nous travaillons avec des liquides dont la viscosité est trois ordres de grandeurs plus élevée que celle de l'eau, rendant impossible l'utilisation d'un poreux pour

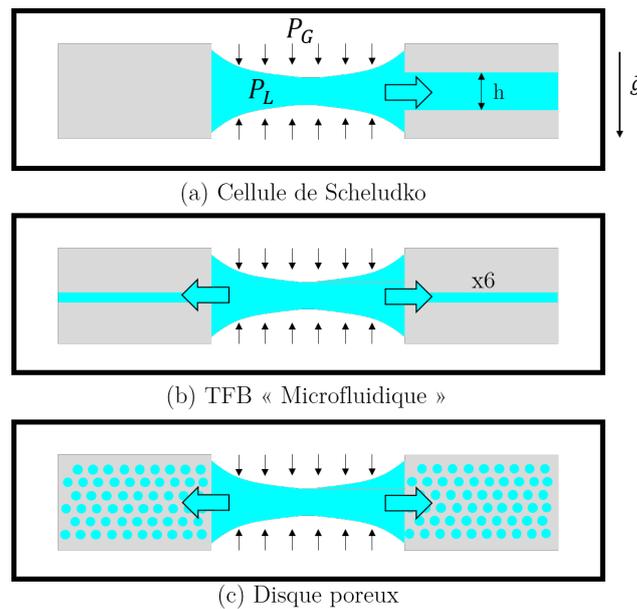


Figure 46 – Vue en coupe des différents types de TFB.

ajuster la pression du liquide au sein des films.

Balance à films mince microfluidique

Nous avons donc dû développer une TFB spécialement adaptée à l'utilisation de liquides visqueux. Cette nouvelle version de la TFB permet aussi l'enregistrement d'images du film et l'utilisation de la méthode d'interférométrie de la Section 5.2.3. La nouvelle cellule adaptée à l'étude de films minces de liquides visqueux est une puce **microfluidique** fabriquée à l'aide d'une microfraiseuse. Cette puce est schématisée sur la Figure 46b. Dans le principe elle se situe à mi-chemin entre la cellule de Scheludko et le disque poreux de Mysels : il faut que la résistance hydrodynamique des canaux à notre fondu de polymère ne soit pas trop élevée pour permettre la formation du film, mais suffisamment grande pour que le drainage ne soit pas trop sensible aux fluctuations de pressions.

Elle est constituée de 4 plaques de plexiglas, usinée séparément à la microfraiseuse, et qui une fois assemblée forme un réseau de canaux comme on le voit sur le schéma de la Figure 47a. Les Figure 47b et 47c montrent la puce assemblée après l'usinage vue de profil et du dessus. La Figure 47d est une image au profilomètre optique (Taylor Hobson® CCI HD¹⁸) de l'orifice permettant la génération du film mince dans cette TFB microfluidique. Faisant 500 μm de diamètre il est constitué de six canaux de 20 μm de haut et 200 μm de large, alimentés en liquide par un canal principal de 4 mm^2 de section, lui même relié à un réservoir de liquide. Pour contrôler P_L et P_G un contrôleur de pression de microfluidique est utilisé (Elveflow® OB1¹⁹). Ce contrôleur est branché à une source de pression (bonbonne d'azote, air comprimé du laboratoire,...), et permet de contrôler séparément la pression appliquée à différents canaux. Comme schématisé sur la Figure 47a il est branché d'une part au réservoir contenant le liquide, et d'autre part aux deux entrées de gaz sur la cellule. L'erreur sur la mesure de pression est d'environ 20 Pa avec cet appareil. Le procédé expérimental est le suivant :

18. <http://www.taylor-hobson.fr/products/23/109.html#CCI-HD>

19. <http://www.elveflow.com/fr/>

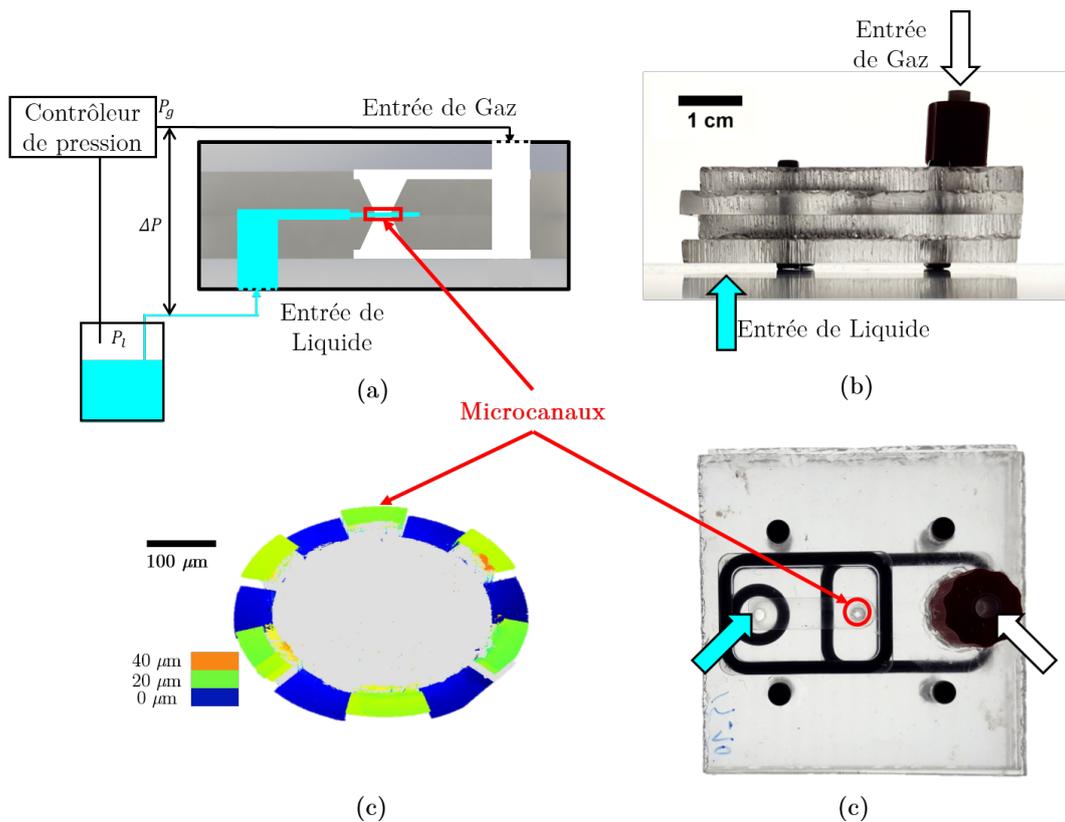


Figure 47 – (a) Schéma de la puce microfluidique et du dispositif de contrôle en pression. (b) Image au profilomètre optique des microcanaux permettant la formation du film mince. (c) Puce assemblée après l’usinage vue de profil et (d) vue du dessus.

1. Appliquer une pression P_L au réservoir de liquide, pour que le liquide s’écoule jusqu’à la cellule et rentre dans le canal menant jusqu’à l’orifice où le film va se former.
2. Un ménisque de liquide se forme alors au niveau de chaque marche. Il est important de ne pas appliquer une pression P_L trop élevée pour que les ménisques ne grandissent pas trop vite.
3. Dès que les ménisques se connectent appliquer la pression $P_G > P_L$ qui va stopper le grossissement des ménisques et commencer à amincir le film. Selon les expériences la différence de pression appliquée sur les films de DBP varie entre 200 Pa et 2000 Pa.
4. Enfin le film peut être observé grâce au dispositif schématisé sur la Figure 48a.

Dispositif d’imagerie de la Balance à films minces

Le boîtier optique de la Figure 48a permet d’observer le film lors de sa formation puis lors de son amincissement. Il est composé d’un éclairage halogène dont les rayons viennent éclairer une lame semi-réfléchissante 50/50. Une partie des rayons est transmise vers la cellule microfluidique, passe à travers un objectif de microscope de grossissement $\times 5$, est réfléchi par le film mince, retransverse l’objectif en sens inverse, est transmise à travers la lame semi-réfléchissante, traverse les filtres monochromatiques de la roue motorisée, et est enregistrée par la caméra CCD. Les composants sont les mêmes que précédemment dans le

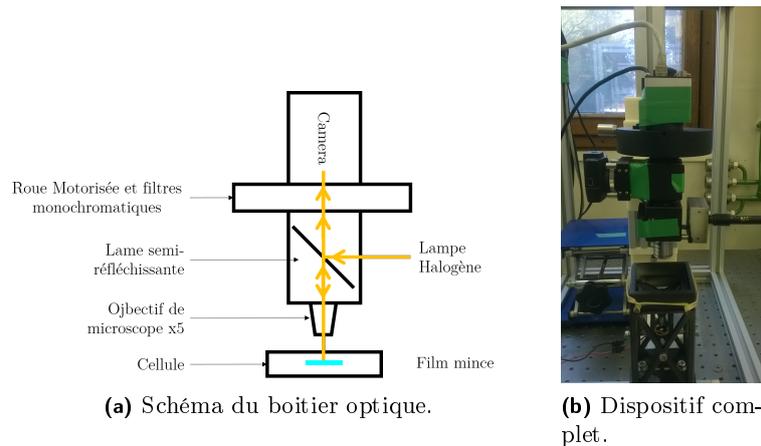


Figure 48 – Schéma et image du dispositif optique.

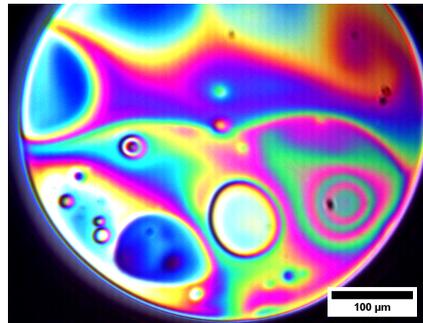


Figure 49 – Film horizontal à la TFB.

cas de l'expérience des films minces horizontaux.

L'inconvénient de la lampe halogène est d'avoir un éclairage dont le spectre est principalement dans le rouge, les images obtenues avec le filtre bleu sont donc très bruitées. Avec cette technique nous voulions étudier les films très minces, dont une interférométrie monochromatique "classique" permettait d'en connaître l'épaisseur (d'après l'Equation (5.22) Section 5.2.3), aussi nous avons essentiellement réalisé les expériences en utilisant uniquement le filtre monochromatique rouge.

5.2.3 Interférométrie

Nous avons vu dans les Sections 5.2.1 et 5.2.2 deux dispositifs permettant de générer et imager des films minces, respectivement verticaux et horizontaux. Nous avons vu deux exemples de films en couleurs (Figures 45 et 49), mais le but de ces dispositifs est d'obtenir des cartes d'épaisseurs des films grâce à la technique d'interférométrie **trichromatique**. Pour cela il est nécessaire d'avoir un triplet d'images monochromatiques à trois longueurs d'onde différentes. Nous avons choisis pour cela de filtrer la lumière réfléchi sur le film avec trois filtres monochromatiques, de bande passante $\lambda_R = 660 \pm 10$ nm, $\lambda_R = 550 \pm 10$ nm, et $\lambda_B = 450 \pm 10$ nm. Sur la Figure 50 est montré l'exemple de deux films, l'un vertical et l'autre horizontal, vu à travers ces trois filtres.

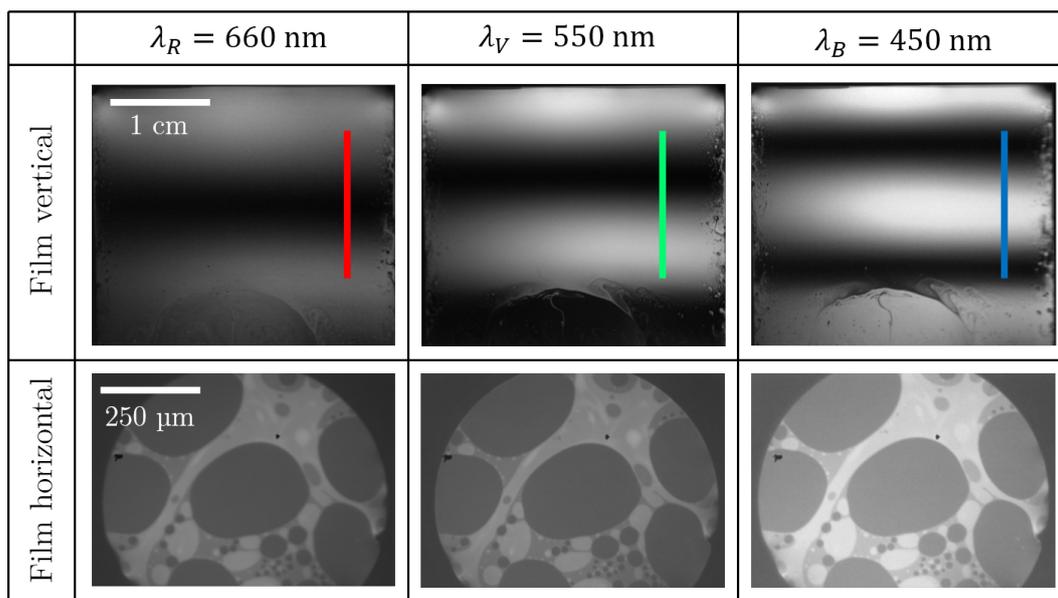


Figure 50 – Images d'un film vertical et d'un film horizontal avec les trois filtres monochromatiques $\lambda_R = 660 \pm 10 \text{ nm}$, $\lambda_V = 550 \pm 10 \text{ nm}$ et $\lambda_B = 450 \pm 10 \text{ nm}$.

Nous allons voir en premier lieu le principe de l'interférométrie monochromatique introduite par Scheludcko [159] permettant de mesurer l'épaisseur de films minces à partir d'une seule image. Puis, cette technique présentant des limitations, nous décrivons le principe de l'interférence trichromatique que nous avons développé pour l'étude de nos films minces et établir des cartes d'épaisseur.

Considérons un film mince constitué d'un liquide d'indice optique n_f , éclairé en lumière monochromatique de longueur d'onde λ et d'intensité I_0 , dont on souhaite mesurer l'épaisseur h . Un calcul classique d'interférométrie [159] donne l'intensité réfléchie I_r en fonction de l'épaisseur

$$\frac{I_r}{I_0} = \frac{4R \sin^2(\alpha)}{(1 - R)^2 + 4R \sin^2(\alpha)}, \quad (5.17)$$

où R est le coefficient de réflexion défini comme

$$R = \left(\frac{n_f - n_{\text{air}}}{n_f + n_{\text{air}}} \right)^2, \quad (5.18)$$

et

$$\alpha = \frac{2\pi n_f h}{\lambda}. \quad (5.19)$$

La Figure 51a montre le type d'interférences que l'on peut obtenir pour un film d'eau stabilisé par un tensioactif ($C_{12}E_6$) [195].

D'après l'Equation (5.17) l'épaisseur du film est relié entre autres à l'intensité réfléchie par le film et à l'intensité incidente. Cependant expérimentalement une des difficultés est de connaître précisément la valeur de cette intensité incidente. Pour s'affranchir de ce problème Scheludcko [159] a introduit l'idée de considérer l'intensité mesurée comme une atténuation non pas par rapport à l'intensité incidente mais par rapport à la différence d'intensité entre la

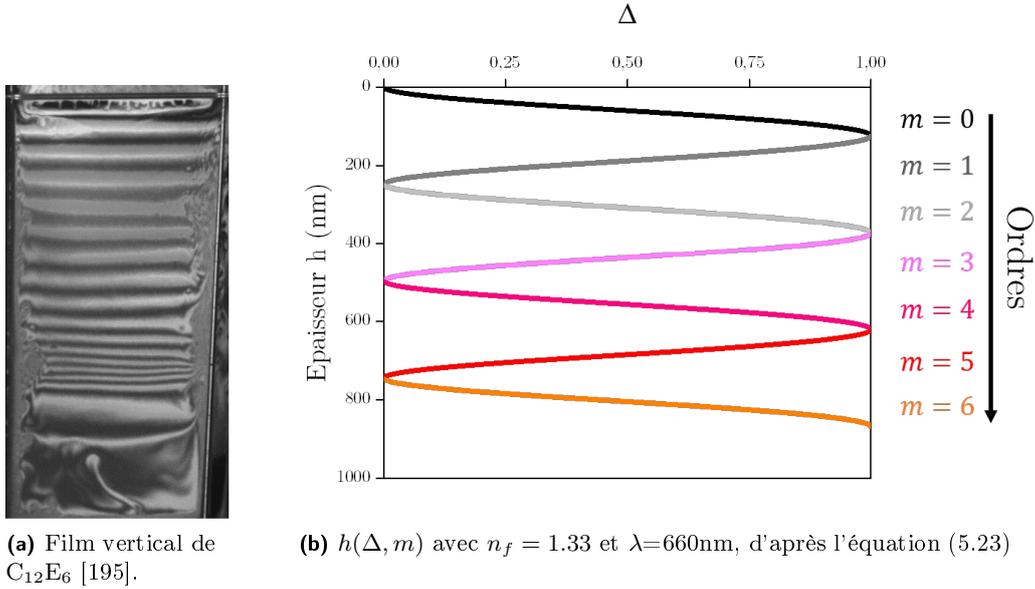


Figure 51 – Interférences monochromatiques dans un film.

zone d'interférence d'intensité maximale I_r^{max} et la zone d'interférence d'intensité minimale I_r^{min} . L'intensité Δ s'écrit alors :

$$\Delta = \frac{I_r - I_r^{min}}{I_r^{max} - I_r^{min}}. \quad (5.20)$$

En réécrivant l'équation (5.17) dans les cas $\alpha = 0$ et $\alpha = \pi/2$ on peut alors écrire

$$\begin{cases} I_r^{min} = I_r(\alpha = 0) = 0 \\ I_r^{max} = I_r(\alpha = \pi/2) = I_0 \frac{4R}{(1-R)^2}. \end{cases} \quad (5.21)$$

Enfin en combinant ces expressions avec les Equations (5.17) et (5.20) on obtient alors l'expression de Δ fonction de l'épaisseur, que l'on peut réécrire pour obtenir l'expression suivante

$$h = \frac{\lambda}{2\pi n_f} \arcsin \sqrt{\frac{\Delta}{1 + \frac{4R}{(1-R)^2}(1-\Delta)}}. \quad (5.22)$$

Cette dernière équation est correcte pour l'ordre zéro d'interférence, mais pour passer aux ordres m supérieurs il faut utiliser l'équation suivante

$$h = \frac{\lambda}{2\pi n_f} \left(C_m \pi + (-1)^m \arcsin \sqrt{\frac{\Delta}{1 + \frac{4R}{(1-R)^2}(1-\Delta)}} \right), \quad (5.23)$$

avec

$$C_m = \begin{cases} \frac{m}{2} & \text{si } m \text{ est pair} \\ \frac{m+1}{2} & \text{si } m \text{ est impair.} \end{cases} \quad (5.24)$$

Cependant en observant simplement un film il est à priori impossible d'en connaître l'ordre d'interférence en un endroit donné, plusieurs zones pouvant avoir la même intensité mais avoir un ordre d'interférence différent. Ceci est illustré sur la Figure 51b, où à une valeur de l'intensité normalisée Δ donnée correspond plusieurs épaisseurs h potentielles. Ici

$h(\Delta, m)$ est calculée à partir de l'équation (5.23), pour une longueur d'onde $\lambda = 660$ nm et pour de l'eau ($n_f = 1.33$). La Figure 51a montre un film vertical de savon (stabilisé par du $C_{12}E_6$). On y voit un film noir en haut du film, puis une alternance de frange d'interférences. Sachant que le film noir a un ordre d'interférence nul il est alors possible en comptant le nombre de frange d'interférences de connaître l'ordre d'interférence à un endroit donné du film et d'en déduire son épaisseur en y mesurant l'intensité réfléchie.

En l'absence de film noir il est cependant impossible de déterminer l'épaisseur absolue du film. Nous avons donc développé une technique d'interférométrie trichromatique pour résoudre ce problème. On a vu que les interférences sont directement reliées à l'épaisseur du film mais aussi à la longueur d'onde de la lumière incidente via le préfacteur $\lambda/2\pi n_f$. Ceci est illustré sur la Figure 50 où l'on peut voir un même film vertical imagé pour trois longueurs d'onde différentes $\lambda_R = 660$ nm, $\lambda_V = 550$ nm, et $\lambda_B = 450$ nm. Alors que certains ont fait le choix de mettre en place des méthodes de filtration digitale des interférences [204, 205] nous avons trouvé plus simple d'effectuer un filtrage optique, comme nous l'avons vu précédemment (Sections 5.2.1 et 5.2.2).

La Figure 52b montre la variation d'intensité (en niveau de gris) en fonction de la position le long des traits des trois images verticales de la Figure 50. Alors que les trois couleurs ont un minimum d'intensité I_{min} sensiblement identique, leur intensité maximale I_{max} est très différente, et varie d'un facteur deux entre le rouge et le bleu. Ceci est dû au fait que le spectre de la lampe LED utilisée pour éclairer le film est décalé vers le bleu. Après avoir normalisé les profils d'intensité en utilisant l'équation (5.20), on peut alors appliquer l'équation (5.23) à chacun de ces profils d'intensité normalisé pour calculer l'épaisseur à plusieurs ordres. L'épaisseur réelle du film correspond à celle où les épaisseurs des interférences de chaque longueur d'onde se superposent, ce qui se traduit par le critère suivant

$$h_R = h_V = h_B. \quad (5.25)$$

En pratique le traitement des images se fait en utilisant successivement ImageJ et Matlab, et il est expliqué en détail dans l'Annexe B.2. Le résultat du traitement des profils d'intensité de la Figure 52b donne alors le profil noir sur la Figure 52d. Soulignons que plus le film est épais plus l'intensité réfléchie est faible car l'intensité absorbée par le film est plus grande. Ceci s'observe notamment au niveau des changements d'ordres des interférences comme on le voit sur la Figure 52d, les épaisseurs théoriques calculées aux différents ordres ne se touchant pas. Ceci rend difficile le traitement par le programme Matlab à ces endroits particuliers, résultants en des discontinuités d'épaisseurs remarquables par les barres d'erreurs (écart type du triplet (h_R, h_V, h_B)) sur la Figure 52d. Ces sauts d'épaisseurs sont donc des artefacts dus au traitement.

La Figure 52c montre le résultat du traitement complet des images des films verticaux de la Figure 50 en donnant une carte d'épaisseur. L'image est colorée ici artificiellement pour montrer l'évolution de l'épaisseur du film proche de 1 nanomètre en haut, et qui augmente pour atteindre presque 600 nanomètres en bas. On voit bien que le traitement n'est pas parfait partout car l'image présente de nombreux sauts d'épaisseur. Cependant le résultat est suffisamment bon pour pouvoir en tirer des profils d'épaisseurs fiables et discutables.

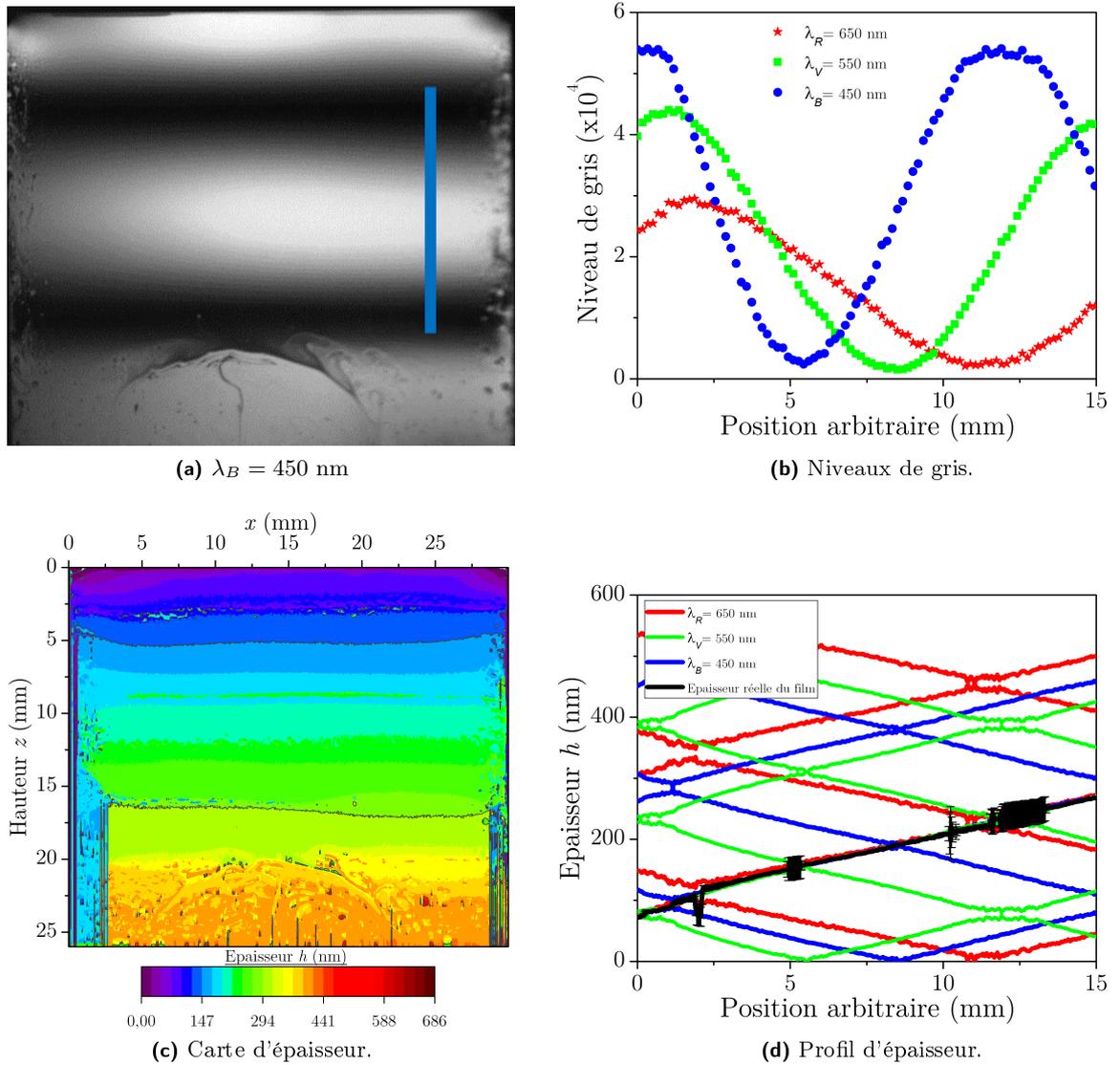


Figure 52 – Mesure de l'épaisseur du film à partir des intensités réfléchies de chaque image de la Figure 50.

CHAPITRE 6

Stabilité des films minces de PDMS-*g*-PEG-PPG

L'objet de ce chapitre est de discuter la stabilité des films minces et libres d'un copolymère en peigne de type PDMS-*g*-PEG-PPG. Ce copolymère, le DBP-732 (appelé DBP par la suite), est un produit commercialisé par Gelest Inc. Alors que la littérature rapporte de nombreuses expériences formant des films minces et libres à des températures inférieures à leur température de transition vitreuse T_g [206–208], nous montrons ici qu'il est possible de former des films minces libres de plusieurs cm^2 , *stables jusqu'à 40 heures*, avec ce fondu de polymères à *température ambiante* celui étant alors très loin de sa T_g comme nous l'avons montré dans la Section 5.1.

Dans un premier temps (Section 6.1) ce chapitre rapporte les résultats liés à l'étude des films verticaux de DBP, étudiés avec l'expérience décrite dans la Section 5.2.1. Nous décrivons en premier lieu la **dynamique** typique d'un film puis nous nous intéressons au **drainage** de ces films (*peut-on capturer la dynamique de drainage avec des modèles simples d'hydrodynamique ?*) et enfin à la présence de **stratifications** dans les zones les plus minces des films. Pour étudier plus en détails ces stratifications nous avons utilisé alors la Balance à Films Minces (TFB)(Section 5.2.2). La deuxième Section de ce chapitre (6.1.7) rapporte les résultats de ces expériences sur les *films minces horizontaux*.

Tout au long de ce chapitre les résultats des différentes méthodes de caractérisation (GPC, Rhéologie, Tensiométrie, SAXS) présentées dans le Chapitre 5 sont utilisés pour discuter la stabilité des films minces de DBP.

Enfin d'autres fondus de polymères (présentés aussi dans la Section 5.1) ont aussi été utilisés pour étudier l'influence de la structure moléculaire du PDMS-*g*-PEG-PPG (longueur de la chaîne de PDMS, taux de remplacement de groupe méthyles, du la longueur des chaînes de PEG-PPG) sur la stabilité des films.

6.1 Drainage des films verticaux

6.1.1 Description de la vie d'un film vertical

L'expérience est celle décrite dans la Section 6.1 : un film mince et libre est porté par des fils de nylons fixés sur un cadre en ABS fabriqué à l'imprimante 3D. La Figure 53 montre les différentes étapes de la vie d'un film de DBP. La première image ($t = 0$ s) correspond au moment où le cadre initialement plongé dans le bain de DBP en est complètement sorti est peut-être alors être imagé. Des images du film sont prises alors à intervalles réguliers, et sont montrés ici les principaux événements de la vie de ces films, jusqu'à ce que celui-ci se rompe au bout d'environ 40 heures.

La quasi-absence d'irisations sur le film à $t = 0$ s nous indique qu'alors le film est très épais (quelques micromètres d'épaisseur). Le liquide s'écoule du haut du film vers le bas, s'accumule sur le rebord du cadre en ABS, et tombe dans le bain lorsque les gouttes sont assez grosses. Les différentes étapes importantes du drainage de ce film, présentent dans tous les films observés sont les suivantes :

- **600 secondes** : Les franges d'interférences polychromatiques sont horizontales et le changement de couleurs est progressif.
- **600 à 6000 secondes** : Des tourbillons commencent systématiquement à se développer. Les films se commencent à se couvrir de "tâches" et de "fils", constituants des inclusions de liquide d'épaisseurs différentes au sein des films.
- **6000 à 36000 secondes** : Le tourbillon remplit le film progressivement qui redevient alors de plus en plus calme et les changements d'épaisseurs redeviennent progressif. Dans le coin supérieur droit ou gauche s'accumule des zones plus épaisses et perturbées, et une ligne de transition entre cette zone perturbée et le centre calme est clairement visible.
- **36000 à 78000 secondes** : Le film s'amincissant cette zone de transition descend progressivement, les inhomogénéités d'épaisseurs se dispersent progressivement dans le film. Une régénération marginale [113, 209] se met en place le long des fils de nylon supportant le film.
- **78000 à 144200 secondes** : Le film draine progressivement. Une zone de transition réapparaît parfois, sa dynamique étant moins violente que précédemment. Des stratifications apparaissent dans le haut du film. Ces stratifications sont montrées plus en détails sur la Figure 60 page 135.

En moyenne la durée de vie d'un film de DBP est de $86400 \text{ s} \pm 14400 \text{ s}$, soit $24 \text{ h} \pm 4 \text{ h}$.

6.1.2 Stabilité : effet de la viscosité ?

Tous les PDMS-*g*-PEG-PPG utilisés pour faire des films minces ici sont liquides à température ambiante ($T \geq 19^\circ\text{C}$ dans toutes les expériences). En particulier les expériences de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont mis en évidence l'absence de transitions de phase du DBP entre -40°C et $+60^\circ\text{C}$, comme dans le cas d'un fondu de PDMS classique. Le DBP est donc un liquide visqueux à température ambiante, dont nous avons mesuré les propriétés rhéologiques dans la Section 5.1.3, sa viscosité valant $\eta \approx 2.7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ à 20°C , et se comportant comme un liquide newtonien pour des taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ allant de 0.01 à 10 s^{-1} . Il est alors normal de se demander quel est le temps de vie d'un film de PDMS classique de viscosité similaire à celle du DBP.

Comme les films de PDMS sont moins stables que ceux de DBP nous avons utilisé ici l'expérience de drainage décrite par L.Champougny dans sa thèse [183], schématisée dans l'insert de la Figure 54. Le film repose sur un support de 80 mm de haut formé par des fils de nylons fixés à un cadre en ABS. L'épaisseur est mesurée par interférométrie grâce à un spectromètre. Le film étant mobile par rapport au spectromètre pendant le tirage on ne mesure pas l'épaisseur du film en une position donnée mais l'évolution de l'épaisseur en différentes hauteurs lorsque le film est tiré. Le PDMS utilisé pour cette expérience (Sigma Adrich) était d'une viscosité $\eta \approx 5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, soit environ deux fois plus élevée que celle du DBP.

La Figure 54 compare l'évolution de l'épaisseur d'un film de PDMS et d'un film de DBP avec cette expérience. À $t = 0 \text{ s}$ le film commence à être tiré du bain de liquide dont la surface est légèrement sous le bord du récipient. L'épaisseur est mesurée dès que le film commence à défiler devant la fibre optique. Bien que l'évolution de l'épaisseur des films pendant le tirage soit très similaire, le DBP pourtant moins visqueux que le PDMS forme un film plus épais. De plus le film de PDMS rompt au bout d'un peu moins de 10 secondes, soit avant que le cadre soit complètement sorti du bain, et il est impossible d'en former un film libre. Au contraire on peut tirer un film de DBP jusqu'à ce que le cadre soit complètement sorti du bain et former un film libre, dont la dynamique de drainage est alors uniquement gravitaire. L.Champougny [183] a montré que la hauteur maximale à laquelle un film de liquide pur peut-être entraîné dépend de la vitesse d'entraînement du liquide et de sa viscosité, mais n'est en aucun cas stable, ce qui est tout à fait corrélé avec nos résultats. Il est donc clair

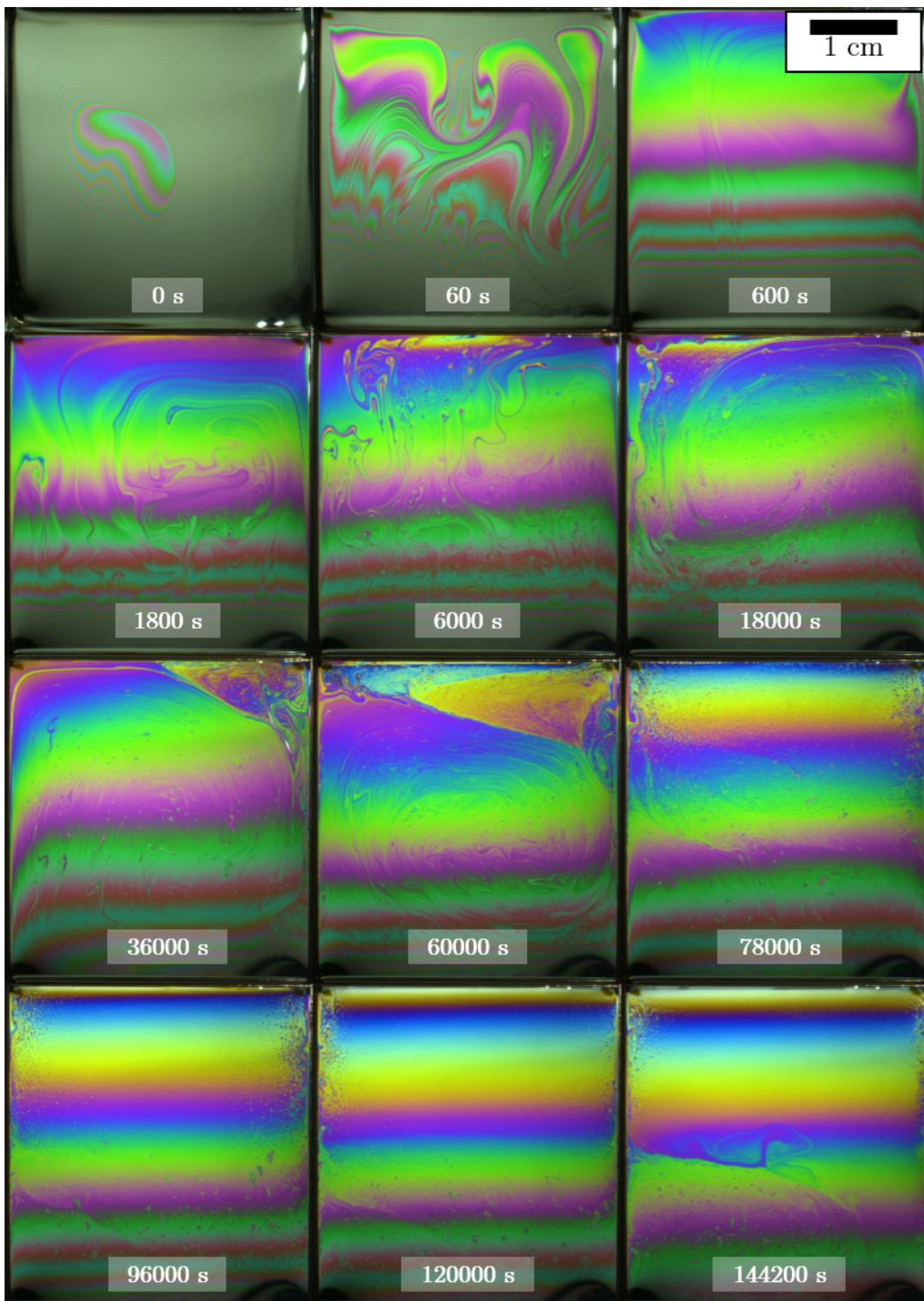


Figure 53 – Drainage d'un film de 3x3 cm² de DBP éclairé en lumière polychromatique.

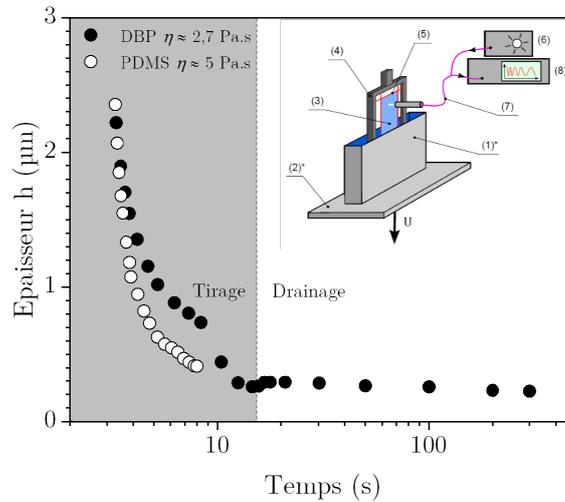


Figure 54 – Comparaison du temps de vie d'un film de PDMS de viscosité 5 Pa.s et du DBP à T=20°C. L'expérience utilisée est celle décrite dans la thèse de L.Champougny [183], dont le schéma est représenté dans l'insert. (1) Récipient contenant la solution (2) Platine de translation verticale (3) Film liquide mince (4) Cadre (5) Fils de pêche (6) Source de lumière blanche (7) Fibre optique (8) Spectromètre.

que la stabilité du DBP ne résulte pas d'un drainage lent dû à sa viscosité relativement élevée et que quelque chose empêche sa rupture. Pour mieux comprendre la particularité de l'amincissement des films de DBP nous nous intéressons maintenant à son drainage pur, c'est à dire lorsque celui-ci est complètement sorti du bain, en étudiant l'évolution de son profil d'épaisseur.

6.1.3 Profils d'épaisseur

La Figure 55 montre l'évolution du profil d'épaisseur d'un film mince vu en coupe, mesurée par la technique d'interférométrie trichromatique décrite dans la Section 5.2.3. Le temps de vie de ce film était d'environ 100000 secondes. La position $z = 0$ mm correspond au haut du film et la position $z = 30$ mm (non représentée sur ce graphe) correspond au bas du film. Initialement ($t = 60$ secondes) le profil d'épaisseur du film est, en première approximation, parabolique $h/2 \propto z^2$, sauf tout en haut et tout en bas du film où le film se raccorde au ménisque de liquide sur les fils de nylons. Puis l'épaisseur du film en fonction de l'altitude z transite vers un profil linéaire, avec $h/2 \propto z$ à $t = 100\ 000$ secondes¹.

La Figure 56a présente l'évolution de l'épaisseur à différentes positions sur le film en fonction du temps $h(z, t)$, extraite des profils d'épaisseur de la Figure 55. Ceci permet de calculer la vitesse d'amincissement du film, appelées "Vitesse de Reynolds" [159] et se calculant comme

$$V_{Re} = -\frac{dh(z, t)}{dt}. \quad (6.1)$$

tracées sur la Figure 56b pour les différentes altitudes z . Au début le drainage est plus rapide en bas du film, où il est épais, qu'en haut, où il est mince. Puis le drainage ralentit et au bout d'environ 10000 secondes la vitesse de drainage est presque la même sur toute la

1. Ces fits n'ont pas de signification physique et sont simplement là pour permettre la comparaison avec d'autres profils de drainage de la littérature.

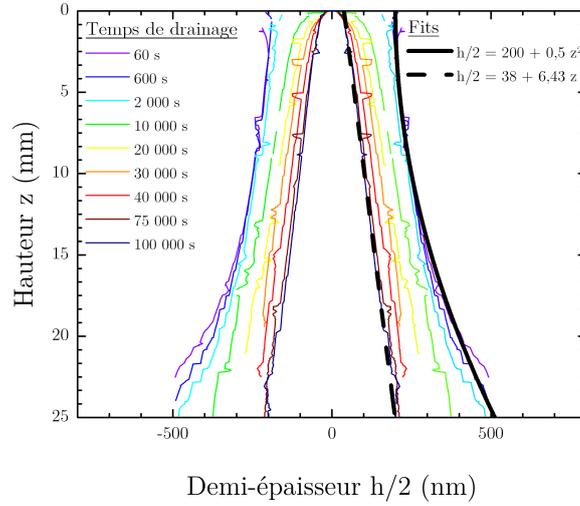


Figure 55 – Evolution du profil d'un film de DBP de $t = 60$ s à $t = 100\,000$ s. Les fits sont respectivement $h/2 = 200 + z^2/2$ et $h/2 = 38 + 6,4z$.

hauteur du film et tend vers $10^{-4} - 10^{-5}$ nm.s $^{-1}$.

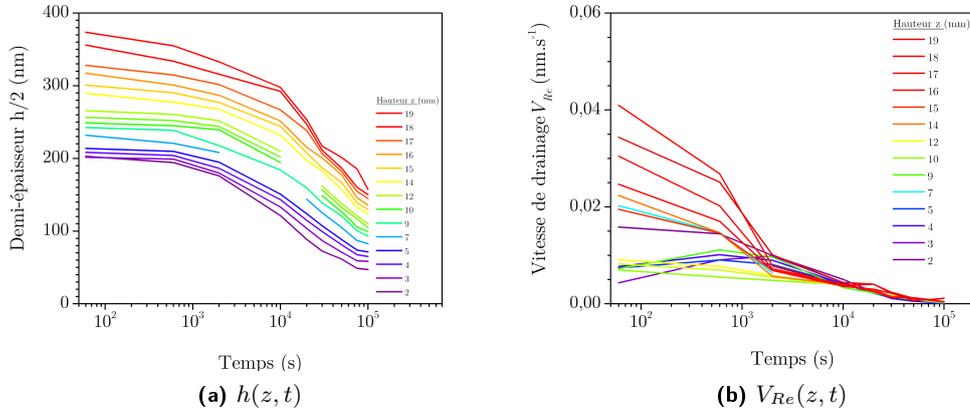


Figure 56 – Evolution temporelle de l'épaisseur $h(z,t)$ et de la vitesse de drainage $V_{Re}(z,t)$ du film de DBP, d'après les profils tracés sur la Figure 55.

6.1.4 Effet de la température

La Figure 57 montre l'évolution du profil d'épaisseur en $z = 6$ mm de différents films formés à des températures différentes (19°C , 25°C , 30°C , et 35°C). Initialement les films ont approximativement tous la même épaisseur, mais plus la température est élevée plus le drainage initial est rapide. Au bout d'environ 3h la vitesse d'amincissement devient en première approximation indépendante de la température. Plus la température est élevée plus le film atteint donc rapidement une épaisseur critique $h_c/2 \approx (75 \pm 25)$ μm et plus le film

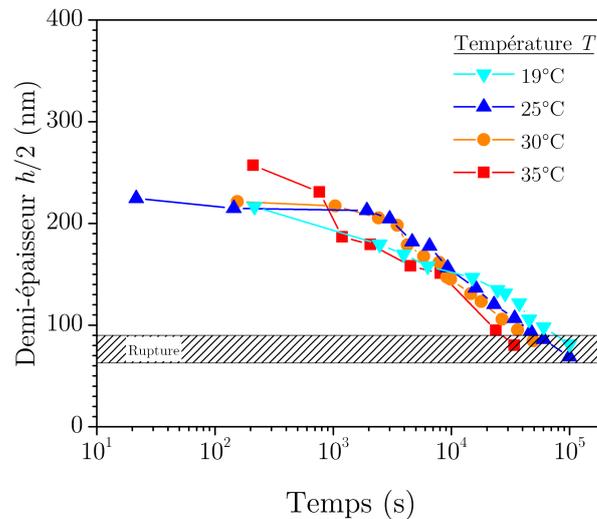


Figure 57 – Effet de la température sur le drainage des films de DBP.

se brise tôt : au bout d'environ 9h à $T = 35^\circ C$ contre 27h à $T = 19^\circ C$ et $T = 25^\circ C$. La dynamique à la surface du film reste qualitativement la même, bien qu'il semble que les stratifications apparaissent plus tôt.

6.1.5 Modélisation

Nous avons mis en évidence dans la Section 5.1.4.2 la présence d'une viscosité de surface η_s . L'objet de cette section est de comparer le drainage des films de DBP à différents modèles de drainages de films minces, et de voir si un modèle prenant en compte une viscosité de surface peut capturer nos résultats expérimentaux.

La Figure 58 montre le schéma d'un film vertical, suspendu à son apex, de hauteur L , et de largeur $h(z, t)$ que l'on souhaite modéliser. Le liquide draine à une vitesse $\vec{U} = u(y)\vec{u}_z$ verticale. Cette figure montre aussi les trois types d'écoulements différents pouvant avoir lieu dans un film dépendant du types d'interfaces : **rigides**, **visqueuses**, ou **libres**.

Dans le premier cas la vitesse du liquide à l'interface est nulle $u_s = 0$ et le profil d'écoulement est un profil de Poiseuille. Dans le cas intermédiaire la vitesse à l'interface est intermédiaire $0 < u_s < u$ et le profil est aussi un profil de Poiseuille "extrapolé" (on parle souvent de longueur d'extrapolation ou longueur de glissement car le liquide "glisse" à l'interface [210]). Enfin dans le cas des interfaces libres l'écoulement est de type bouchon et la vitesse est la même aux bords qu'au centre $u_s = u$. Nous dérivons ici l'équation de Navier Stokes dans ces trois cas pour donner l'expression de la variation de l'épaisseur d'un film $h(z, t)$. Dans la Section 6.1.6 nous comparons ces différents modèles de drainage à nos résultats expérimentaux, en utilisant la viscosité du liquide η comme paramètre ajustable (ainsi que la viscosité de surface η_s dans le cas intermédiaire).

L'équation de Stokes s'écrit en général

$$\eta \Delta \vec{U} = \vec{\nabla} P, \quad (6.2)$$

où ici P est la pression hydrostatique $P = -\rho g z$. On peut alors dériver deux équations aux dérivées partielles suivant \vec{u}_y et \vec{u}_z

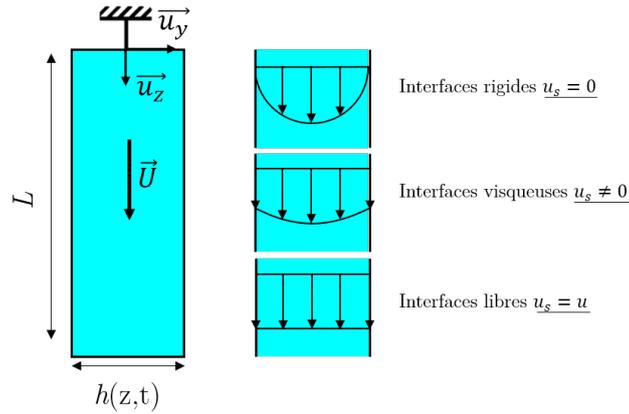


Figure 58 – Schéma d'un film vertical de hauteur L et d'épaisseur $h(z, t)$, accroché par le haut, et des trois types d'écoulement pouvant avoir lieu dans le film.

$$\begin{cases} \partial_y P = 0 \\ \partial_z P = \eta \partial_y^2 u, \end{cases} \quad (6.3)$$

soit encore

$$\eta \partial_y^2 u + \rho g = 0. \quad (6.4)$$

Nous fixons les conditions aux limites en faisant les approximations suivantes

- à l'interface la vitesse du liquide est non nulle $u|_{y=h/2} = u_s$
- par symétrie $\partial_y u|_{y=0} = 0$,

nous permettant d'écrire en intégrant deux fois l'équation (6.4)

$$u(y) = u_s + \frac{\rho g}{8\eta} (h^2 - 4y^2). \quad (6.5)$$

L'équation de continuité s'écrit

$$\partial_t h + \partial_z Q = 0, \quad (6.6)$$

avec

$$Q = \int_{-h/2}^{h/2} u(y) dy = u_s h + \frac{\rho g h^3}{12\eta}, \quad (6.7)$$

soit encore

$$\partial_t h + \partial_z \left(u_s h + \frac{\rho g h^3}{12\eta} \right). \quad (6.8)$$

Introduisons les nombres sans dimensions suivant

- $H = h/h_0$, avec h_0 l'épaisseur du film au temps initial t_0
- $Z = z/L$
- $T = t/\tau$, avec $\tau = \frac{\eta L}{\rho g h_0^2}$
- $U_s = \eta u_s / \rho g h_0^2$.

Nous pouvons maintenant ré-écrire l'équation (6.8) dans les trois cas limites : interfaces rigides, visqueuses, ou libres.

Interfaces rigides : $u_s = 0$

Lorsque la viscosité de surface est très grande devant la viscosité de volume, ce qui est possible grâce à certains tensioactifs [211], on peut alors considérer en première approximation que l'interface est rigide. L'Equation (6.8) après introduction des nombres sans dimensions et en considérant $u_s = 0$ se réécrit

$$\partial_T H + \frac{H^2}{4} \partial_Z H = 0. \quad (6.9)$$

L'hypothèse de Mysels [113] est que le débit de liquide en haut du film est nul, $Q = 0$ en $Z = 0$, lui permettant de dériver une solution de l'Equation (6.9)

$$H(Z, T) = \sqrt{\frac{4Z}{T}}. \quad (6.10)$$

Cette équation nous dit que le profil d'épaisseur du film est parabolique, cependant il diverge en $t = 0$ et ne peut donc pas capturer nos résultats expérimentaux. Bhamla *et al.* [212] ont effectué ce même calcul pour une interface courbée, et en s'inspirant de leur travaux on peut dériver la solution

$$H(Z, T) = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4}{3}Z(T - T_0)}}. \quad (6.11)$$

Interfaces visqueuses : $u_s \neq 0$

Si l'on ne considère plus le cas d'interfaces rigides mais d'interfaces visqueuses alors $u_s \neq 0$ et l'égalité des contraintes à l'interface permet d'écrire la condition aux limites suivante

- $\eta_s \partial_z^2 u_s|_{y=h} = \eta \partial_y u|_{y=h} = -\rho g h.$

En introduisant le Nombre de Boussinesq, comparant l'importance de la viscosité de surface par rapport à celle de volume $B_q = \eta_s h_0 / \eta L^2$, on obtient alors un système de deux équations aux dérivées partielles

$$\begin{cases} \partial_T H + \partial_Z \left(\frac{H^3}{3} + U_s H \right) = 0 \\ B_q \partial_Z^2 U_s|_{y=h} = -H, \end{cases} \quad (6.12)$$

n'ayant pas de solutions analytiques.

Interfaces libres : $u_s = u$

Enfin dans le dernier cas où l'interface est libre, en considérant un film fixé à ses deux extrémités son épaisseur peut s'écrire [213]

$$H(Z, T) = \frac{\alpha T}{e^{\alpha T} - 1} e^{\alpha Z}, \quad (6.13)$$

avec $\alpha = k^2/4$ et $k = L/h_0$.

6.1.6 Comparaison modèles-expérience

La Figure 59 compare l'évolution temporelle de l'épaisseur du film en $z = 6$ mm (choisie arbitrairement) avec les différents modèles de drainage (Équations (6.11), (6.12), et (6.13)) vus précédemment. La viscosité η est utilisée comme seul paramètre ajustable, et l'épaisseur du film à $t_0 = 60$ s vaut $h_0 = 447$ nm. Comme il n'existe pas de solution numériques à l'équation (6.12) nous avons effectué des simulations en utilisant le module "PDE" du logiciel COMSOL multiphysics², en utilisant cette fois la viscosité de surface η_s comme paramètre ajustable. Ceci a été réalisé par Manish Kaushal, en collaboration avec E.Rio et B.Scheid.

En regardant la Figure 59 on pourrait croire que le modèle des interfaces rigides est le bon modèle pour décrire le drainage de nos films de PDMS-*g*-PEG-PPG, cependant pour bien capturer le drainage la viscosité doit être de l'ordre de 1 mPa.s, soit celle de l'eau, alors que nous avons mesuré dans la Section 5.1.3 de 2.7 Pa.s à 20°C. Nos films drainent donc *plus vite* que ce qui est prédit par ce modèle. Soulignons qu'il est étonnant que le modèle capture si bien l'évolution de l'épaisseur du film alors que la valeur de la viscosité ajustée est *3 ordres de grandeurs plus petite* que la viscosité réelle.

D'autre part le modèle des interfaces libres, bien que parvenant à capturer la tendance de l'amincissement, donne une viscosité $\eta \sim 20$ kPa.s, soit cette fois *4 ordres de grandeurs plus grande* que la viscosité réelle. Nos films drainent donc *plus lentement* que ce qui est prédit par ce modèle.

Ces deux résultats suggèrent que les interfaces du film ne sont ni complètement rigides, ni complètement libres, le modèle incluant une viscosité de surface semble donc pertinent pour décrire nos résultats expérimentaux, comme souvent décrit dans la littérature [211, 214–218]. Comme on le voit sur la Figure 59 les simulations effectuées avec COMSOL capturent bien le début du drainage du film mais finissent par diverger des résultats expérimentaux. Une viscosité de surface de l'ordre de 5 Pa.s.m est nécessaire pour ajuster ainsi les données expérimentales, alors que la valeur de la viscosité de surface mesurée dans la Section 5.1.4.2 est de l'ordre de 1 mPa.s.m. Cette valeur mesurée au rhéomètre de surface n'étant pas très fiable on peut conclure que ce modèle incluant les effets de surface explique qualitativement le drainage initial des films. Lorsque le film s'amincit, d'autres effets semblent intervenir, ralentissant encore le drainage.

Aucun des modèles classiques d'hydrodynamique n'arrive donc à décrire nos résultats, suggérant que des mécanismes plus complexes entrent en jeu. Compte tenu de nos observations de la dynamique des films (Section 6.1.1) nous pouvons deux hypothèses susceptibles d'expliquer ceci :

- Les phénomènes de *régénération marginale* et de recirculation de liquide ralentissent l'amincissement du film
- Sous confinement le DBP ne se comporte plus comme un liquide newtonien, l'apparition de *stratifications* étant une preuve de l'importance du confinement.

Quelques expériences ont été réalisées par Manish Kaushal pour étudier l'importance des régénérations marginales et des recirculations, inspirées des travaux de J.Seiwert *et al.* [219]. En utilisant des cadres supportant les films de diverses dimensions il a mis en évidence que même si l'on parvient à supprimer les violentes perturbations des films leur durée de vie n'en est pas affectée. Cependant le drainage ralentit lorsque la largeur du cadre augmente. Ceci nous indique que drainage et stabilité ne sont pas directement corrélés, et qu'il est donc important de se pencher sur le comportement du DBP lorsqu'il est confiné pour comprendre l'origine de la stabilité de ses films. Une première méthode pour étudier ces effets de confinement est l'utilisation d'un appareil à forces de surface (SFA) pour étudier les propriétés rhéologiques de films très minces. La littérature rapporte pour des fondus de polymères des comportements alors très différents des comportements en volume [220–223].

2. <https://www.comsol.fr/>

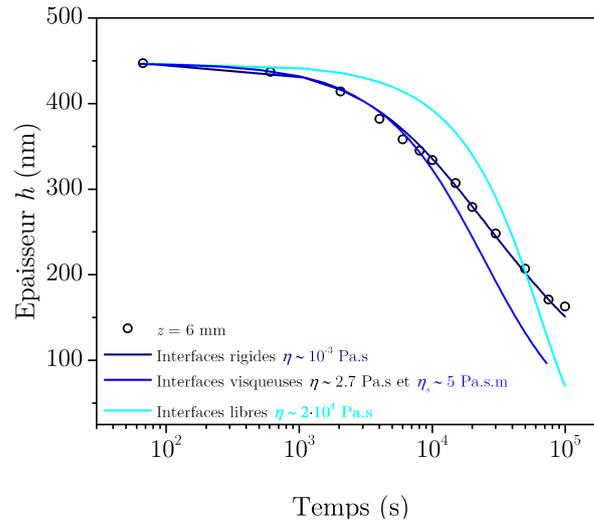


Figure 59 – Evolution de l'épaisseur du film de DBP-732, d'après le profil tracé sur la figure 56 en $z = 6$ mm, et comparaison avec les modèles introduits Section 6.1.5. La viscosité est utilisée comme paramètre ajustable pour capturer les résultats expérimentaux. Avec $h_0 = 447\text{nm}$ et $t_0 = 60\text{s}$: $\eta_{\text{rigide}} \simeq 1$ mPa.s, $\eta_{\text{libre}} \simeq 20$ kPa.s, et $\eta_s \simeq 5$ Pa.s.m.

Nous nous concentrons maintenant sur l'étude des stratifications tout d'abord dans les films verticaux, puis en utilisant la Balance à Films Minces (TFB) décrite précédemment pour mieux contrôler le drainage des films.

6.1.7 Stratifications dans les films verticaux

Nous avons rapporté dans la Section 6.1.1 l'apparition de stratifications dans la partie supérieure des films. Ces stratifications sont des zones d'épaisseur constante dont la surface s'agrandit au fur et à mesure que le film draine. Dans le cas des films verticaux elles apparaissent le long des fils de nylons, cette zone étant la partie la plus mince des films. La Figure 60 montre ces zones stratifiées dans un film de DBP juste avant sa rupture. Dans ce cas précis elles ont commencé à apparaître au bout d'environ 25 heures. On distingue deux stratifications différentes. Les "Stratifications 1" (les plus claires) sont les premières à apparaître et forme une zone d'épaisseur constante s'étalant sur une hauteur de 50 à 300 μm sous le fil de nylon et sur quasiment toute la largeur du film, soit environ 30 mm. D'autres stratifications, indiquées "Stratifications 2" sur la Figure 60 (les plus sombres) apparaissent ensuite. Ceci laisse supposer que ces stratifications plus sombres sont plus minces que les stratifications plus claires.

Nous avons mesuré systématiquement l'épaisseur de ces stratifications grâce à l'interférométrie trichromatique. Plutôt que d'utiliser le traitement complet ImageJ + Matlab nous avons effectué ce traitement "manuellement" pour obtenir un résultat fiable. En effet pour pouvoir comparer des faibles variations d'épaisseur alors que l'éclairage n'étant pas homogène nous avons dû mesurer localement les intensités minimale et maximale réfléchies.

Un exemple est présenté sur la Figure 61. L'épaisseur y est mesurée à deux positions sur le film, suivant les traits rouges et cyan représentés sur l'image. Ceci permet de tracer les profils d'épaisseur correspondants. On note la présence de trois plateaux d'épaisseur différente, que l'on nommera désignera respectivement par h_2 , h_3 et h_5 comme indiqué sur la Figure 61. Dans le cas de la stratification la plus sombre (profil rouge) l'épaisseur passe

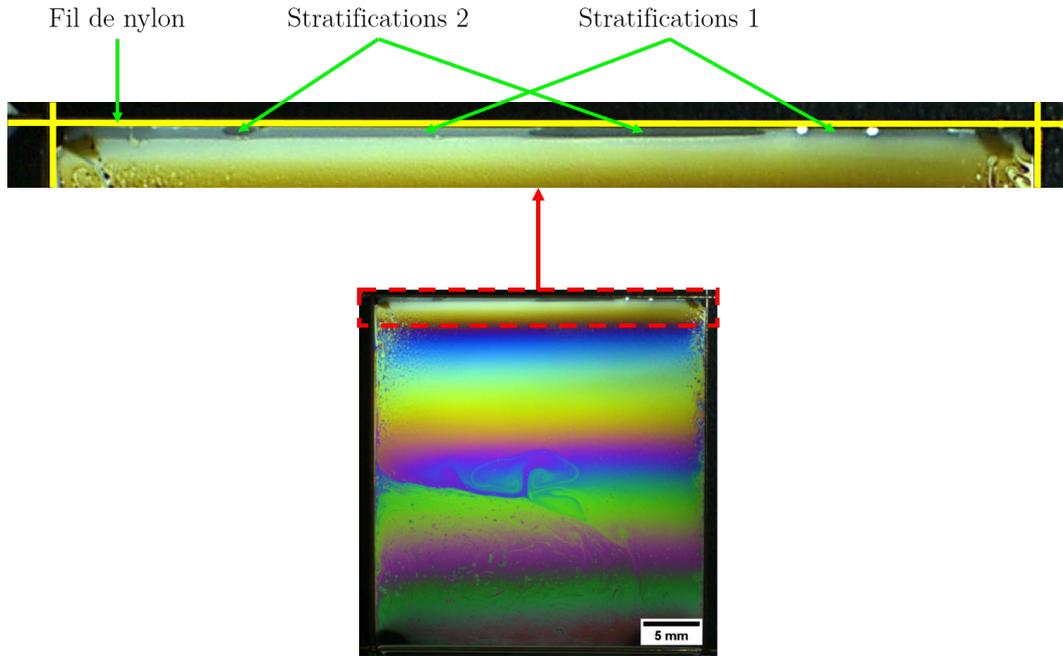


Figure 60 – Stratifications dans un film vertical de DBP.

d'un plateau d'épaisseur $h_2 \sim 28 \pm 1$ nm à un plateau d'épaisseur $h_5 \sim 67 \pm 1$ nm. En dessous l'épaisseur du film augmente alors progressivement. La hauteur de la marche ici est $\Delta h_{52} = h_5 - h_2 \sim 39$ nm. On voit que la seconde stratification, plus claire, est plus épaisse comme on l'avait supposé précédemment et mesurant $h_3 \sim 42 \pm 1$ nm. L'épaisseur augmente alors à h_5 comme précédemment. On a donc une marche cette fois $\Delta h_{53} = h_5 - h_3 \sim 25$ nm, ainsi qu'une autre entre les deux stratifications $\Delta h_{32} = h_3 - h_2 \sim 14$ nm. Il est intéressant de constater que ces marches semblent être le multiple d'un même coefficient $h_0 \approx 13 \pm 1$ nm tel que $h_n \approx nh_0$. Il en va de même sur toute les mesures réalisées sur les films verticaux, et nous avons pu mettre en évidence la présence de **stratifications** dont l'épaisseur moyenne est $h_0 \approx 14 \pm 1$ nm.

Soulignons que des stratifications ne sont pas observables que dans le haut des films mais aussi dans des zones plus épaisses de plusieurs centaines de nm. Un exemple est donné sur la Figure 62. Au milieu du film, dans la zone de transition entre la partie perturbée du film et la partie calme, se forment souvent des stratifications, moins marquées que celles situées en haut du film mais s'étendant sur des distances plus grandes. Étonnamment ces stratifications sont aussi plus épaisses, dans l'exemple montrée elles sont ainsi de l'ordre de 19 nm.

Nous avons vu jusqu'ici que le drainage des films de DBP est particulier et que son amincissement ne peut pas être décrit pas des modèles simples d'hydrodynamique. De plus nous avons mis en évidence la présence de stratifications dans diverses zones des films verticaux. Notamment dans la partie supérieure des films des stratifications peuvent apparaitre jusqu'à 10 heures avant la rupture du film. Le fait que des zones aussi minces supportent le poids du film sans rompre pendant aussi longtemps est très étonnant et suggère la présence de forces répulsives empêchant un amincissement supplémentaire de ces films qui mènerait à leur rupture. Nous allons maintenant nous intéresser aux films minces horizontaux avec la technique de la Balance à Films Minces (TFB), couramment utilisée pour mesurer la pression de disjonction au sein des films minces [224, 225]. Nous nous intéresserons en particulier

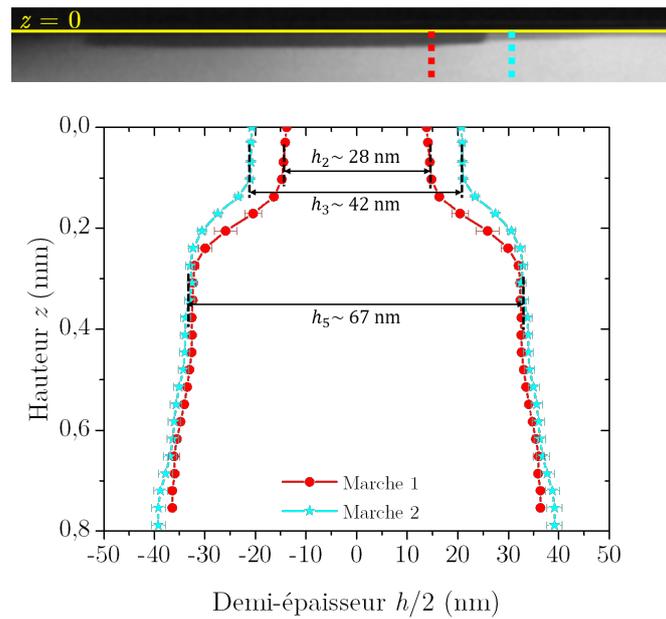


Figure 61 – Stratifications dans un film vertical de DBP. L'image (Filtre monochromatique $\lambda_B = 450$ nm) montre la partie supérieure du film, juste dessous du fil de nylon représenté en jaune.

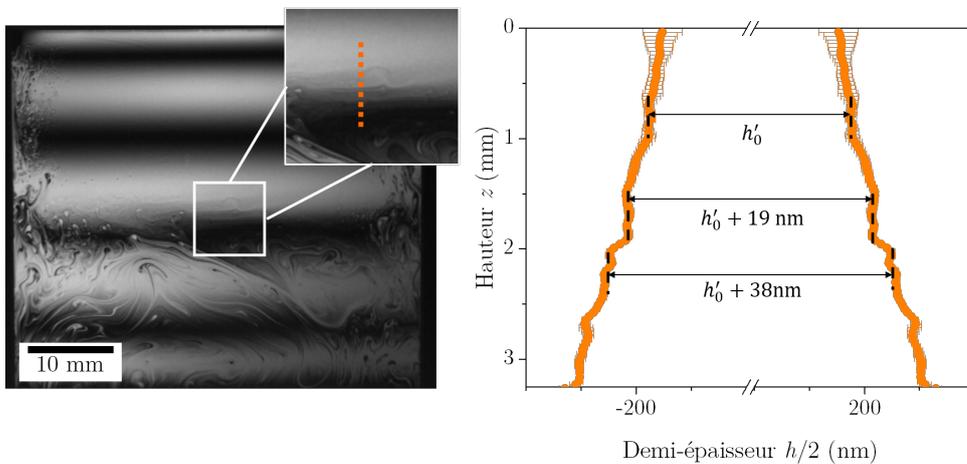


Figure 62 – Apparition de stratifications au centre d'un film de DBP.

à l'étude des stratifications du DBP, mais aussi de ses dérivés le 3H-DBP et le 7H-DBP.

6.2 Drainage des films horizontaux

Les films horizontaux de DBP sont étudiés en utilisant la TFB microfluidique (Section 5.2.2) que nous avons développée spécifiquement pour étudier les films minces de liquides visqueux. Une description qualitative du comportement des films est d'abord effectuée dans

la Section 6.2.1, puis nous étudions en détails les phénomènes de stratifications dans la Section 6.2.2.

6.2.1 Description de la vie d'un film horizontal

Nous rapportons ici nos observations générales sur le comportement des films minces horizontaux générées à la TFB, avec l'exemple particulier montré sur la Figure 63. Au début de l'expérience un film très épais a été formé selon la procédure décrite dans la Section 5.2.2. La pression appliquée sur le liquide P_L est égale à celle appliquée sur le gaz P_g , le film est à l'équilibre, et est trop épais pour que l'on puisse y observer des interférences. Dès lors qu'une pression supplémentaire est appliquée, $\Delta P = P_g - P_L$, le film commence à s'amincir et à s'agrandir. Dans le cas de l'expérience présentée sur la Figure 63 cette pression vaut $\Delta P = 500$ Pa. En général le film s'amincit d'abord au centre (il prend la forme d'une lentille divergente) et devient de plus en plus plat et grand jusqu'à occuper complètement le disque de $500 \mu\text{m}$ de rayon. Ce processus dépend bien sûr du ΔP appliqué, mais est très rapide et à 500 Pa dure moins d'une seconde. On observe alors des interférences permettant de suivre l'évolution du drainage.

Au début l'amincissement se fait de manière homogène : les variations d'intensité, et donc les variations d'épaisseur, sont continues sur tout le film. À partir d'environ 300 s des zones d'intensité égale apparaissent, ce sont les premières stratifications. Le drainage alors se fait par agrandissement de ces zones et a priori par la diminution progressive de leur épaisseur. À partir de 1200 s apparaissent de nouvelles stratifications, plus sombres et donc plus fines que les premières. À partir d'environ 2100 s le film n'est quasiment plus constitué que de stratifications. On observe trois niveaux de gris différents donc trois épaisseurs différentes. Le drainage continue et la couche la plus sombre et la plus fine grandit pour occuper quasiment la surface complète du film, puis rompre, ici aux environs de 2400 s.

Plus un film est grand, plus la probabilité qu'il se brise est grande (car il y a alors plus de fluctuations locales d'épaisseur du film menant à sa rupture). De même plus la différence de pression entre le gaz et le liquide est élevée plus le temps de vie des films doit diminuer. La stabilité des films dépend donc à la fois de leur taille et de la pression, mais nous ne savons pas comment les deux sont couplés. La Figure 64a montre le temps de vie de différents films évolue en fonction du produit $S \cdot \Delta P$, S étant la surface du film formé. Sur cette figure sont comparés le temps de vie des films de DBP, de films de mélange d'eau et de DBP (respectivement 1% et 5% d'eau en masse), et du 3H-DBP. Bien que l'écart type des temps de vie soit très grand on voit clairement que plus le produit $S \cdot \Delta P$, S est élevée plus le temps de vie est petit. De plus sur la Figure 64b on voit qu'il n'y pas de dépendance systématique du temps de vie des films avec la **température** à laquelle l'expérience est réalisée, au contraire de ce qui a été observé sur les films verticaux (Section 6.1.4). La présence d'eau dans les films ne semble pas affecter sensiblement leur durée de vie.

6.2.2 Stratifications dans les films horizontaux

Comme précédemment dans le cas des films verticaux (Section 6.1.7) nous nous intéressons à l'épaisseur des stratifications, celles-ci étant un signe de la présence de forces répulsives oscillantes au sein du film [226, 227]. La Figure 65 montre les cartes d'épaisseur des 4 dernières images de la Figure 63, à $t = 1500$ s, $t = 1800$ s, $t = 2100$ s, et $t = 2400$ s, mesurée par interférométrie **monochromatique** à partir des images obtenues avec le filtre $\lambda_b = 45$ nm. En effet l'utilisation de la méthode trichromatique n'est pas justifiée dans ce cas car l'on étudie le film juste avant sa rupture, lorsqu'il est très mince et que les interférences sont à l'ordre 0. On voit donc qu'à partir de 1500 s le film fait moins de 80 nm d'épaisseur et possède à la fois des zones stratifiées et des zones dont l'épaisseur est variable. Au fur et à mesure les zones les plus épaisses disparaissent et les petites zones stratifiées s'agrandissent.

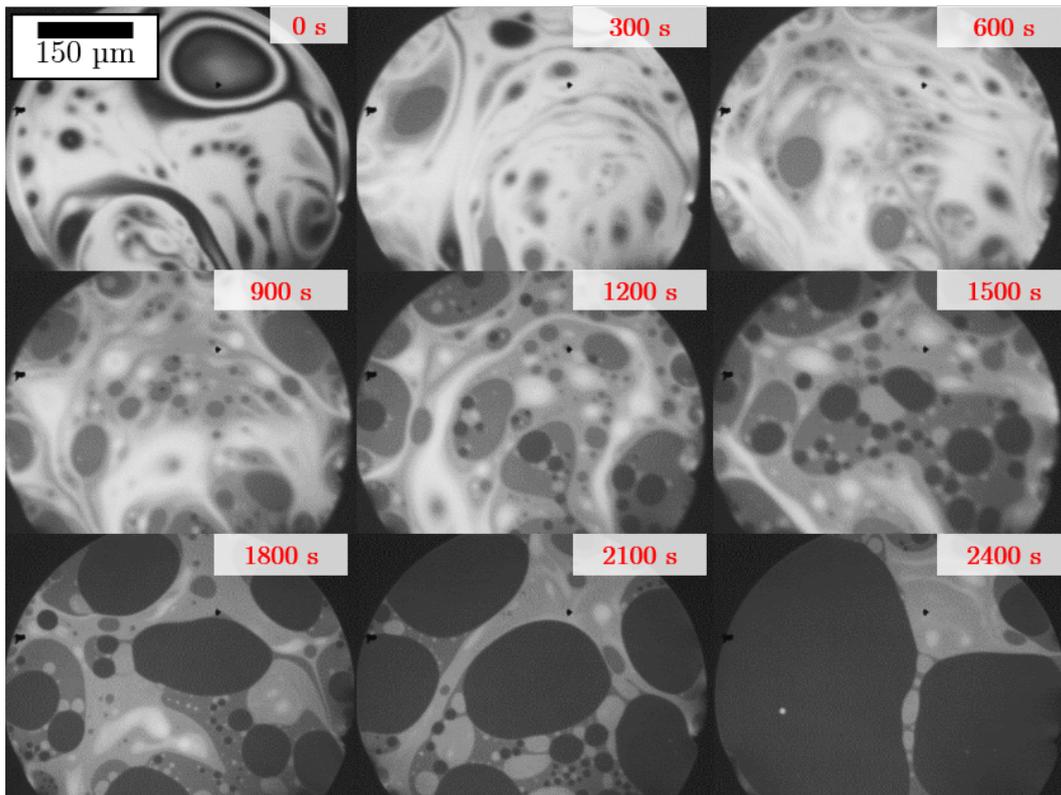


Figure 63 – Drainage d'un film horizontal de DBP à la TFB microfluidique (Fitre $\lambda_b = 660$ nm). Différence de pression appliquée $\Delta P = 1000$ Pa.

En même temps qu'elles s'agrandissent elles s'amincissent aussi. A la fin le film a effectivement quasiment la même épaisseur sur toute sa surface.

Si ces images permettent d'avoir une bonne idée de l'évolution globale de l'épaisseur des films minces à la TFB, les valeurs d'épaisseurs ne sont pas assez fiables pour pouvoir discuter l'épaisseur des stratifications. Ceci se voit très bien sur les Figures 65c et 65d, et sur la Figure 66a représentant les profils d'épaisseurs suivant les traits dessinées sur la Figure 65c. Alors que les stratifications sont justement des zones d'épaisseur très peu variable ici la variation mesurée est non négligeable devant l'épaisseur totale du film. Ceci s'explique par le traitement de Scheludko nécessitant de connaître l'intensité minimale et maximale réfléchi par le film (voir Section 5.2.3). Or l'éclairage n'étant pas homogène il n'y a pas de maximum et de minimum global, et comme il n'est pas possible de connaître les minimums et maximums locaux sur un film entier les valeurs d'épaisseur calculées sont fausses. Pour mesurer l'épaisseur des stratifications correctement cette mesure doit être effectuée localement dans des zones où l'intensité incidente est suffisamment constante. De plus pour minimiser l'erreur sur la mesure nous calculons les épaisseurs utilisant les trois filtres monochromatiques et en faisons la moyenne.

La Figure 66b montre l'évolution de l'épaisseur du film calculée ainsi dans une de ces zones, toujours pour le film de la Figure 63, à trois temps différents ($t = 600$ s, $t = 1500$ s, $t = 2400$ s). A 600 s on voit la coexistence d'une zone stratifiée avec des zones d'épaisseurs variables. Ensuite à cet endroit à 1500 s il n'y a plus que des zones stratifiées, sur trois niveaux différents. Enfin on constate qu'à 2400 s le cette zone à presque une épaisseur uniforme, cette épaisseur étant la même qu'à 1500s. Ce minimum d'épaisseur n'a pas diminué dans

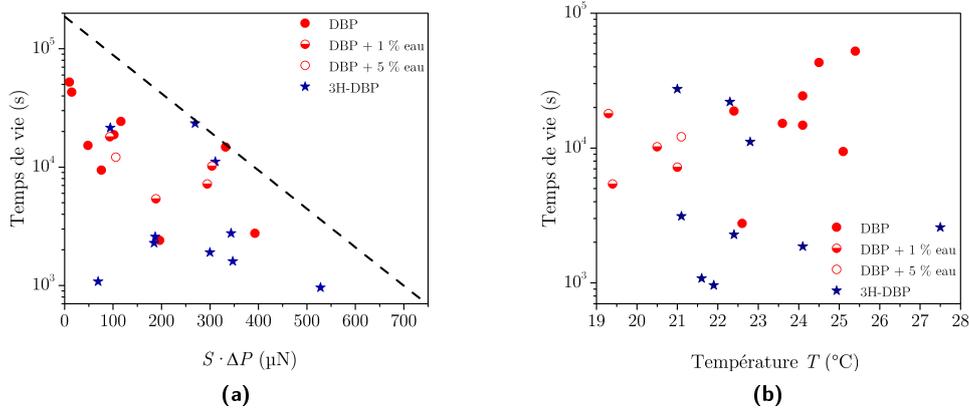


Figure 64 – Temps de vie de différents films minces en fonction de la température et du rayon du film formé R , et de la différence de pression appliquée ΔP .

le temps, et il est raisonnable de supposer que c'est également le cas sur tout le reste du film aillant la même épaisseur. Comme dans le cas des films verticaux on constate que les stratifications ont approximativement la même valeur que dans les films verticaux, valant ici $h_0 \approx 15 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$.

Nous avons répété ces mesures sur plusieurs films dans diverses conditions : films horizontaux et verticaux, température, pression appliquée, diamètre du film,... La Figure 67 montre la dépendance linéaire entre le nombre des stratifications et l'épaisseur du film pour toutes ces expériences. En moyenne les stratifications font $h_0 \approx 14.5 \pm 4 \text{ nm}$. L'incertitude de 3 nm est une estimation comprenant la déviation statistique des mesures, de l'erreur faites lors de la mesure à cause des problèmes d'intensité, et de la difficulté dans certains cas à déduire le nombre de couches à une épaisseur donnée. La technique de la Balance à Films Minces nous a donc permis de mesurer avec précision la taille des stratifications, phénomène très reproductible dans nos expériences et preuve de la *présence de forces répulsives* au sein du fondu de polymères.

L'ensemble des forces attractives et répulsives (de van der Waals, électrostatiques, stériques,...) au sein d'un film sont rassemblées sous le terme de **pression de disjonction**. Une utilisation majeure de la TFB est de permettre la mesure de cette pression de disjonction pour étudier les interactions entre des micelles de tensioactifs [228], la morphologie de polymères dilués en solution aqueuse [229],... Dans un film à l'équilibre dans une portion plane d'un film la pression de disjonction s'écrit

$$\Pi = \Delta P + P_c, \quad (6.14)$$

où $\Delta P = P_g - P_l$ et $P_c = 2\gamma/h$ est la pression capillaire du canal de hauteur $h = 20 \mu\text{m}$. Comme la tension de surface du DBP est $\gamma \sim 20 \text{ mN.m}^{-1}$ la pression capillaire vaut ici $P_c \sim 100 \text{ Pa}$.

Cette pression de disjonction augmente lorsque l'épaisseur des films diminue, et la présence des stratifications est la preuve qu'elle est oscillante. Néanmoins il a été impossible dans notre cas de la mettre en évidence. En effet changer la pression appliquée ne change ici que la vitesse d'amincissement du film, et celui-ci atteint systématiquement (à part s'il rompt avant) la même épaisseur d'environ 30 nm, soit deux fois la hauteur des stratifications, à laquelle il se stabilise. D'autre part la Figure 67 montre que nous n'avons pas observé de

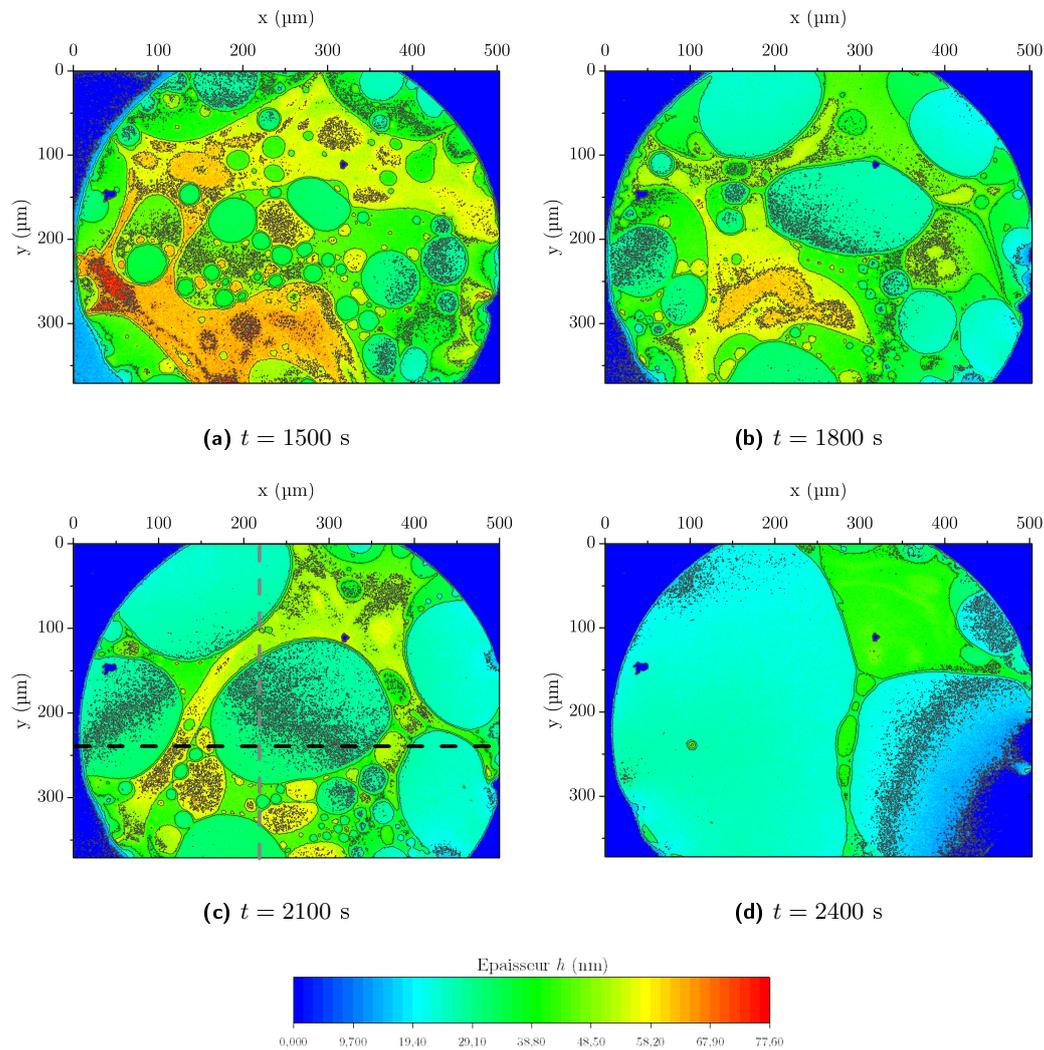


Figure 65 – Cartes d'épaisseurs de la Figure 63

stratifications hautes de plus de 5 couches, et dans la plupart des expériences les stratifications apparaissaient aux alentours de 60 nm d'épaisseur, soit environ $4h_0$.

Classiquement les pressions de disjonction mesurées dans les films stabilisés par des tensioactifs sont de l'ordre de 10^3 – 10^4 Pa [229, 230]. Ici nous avons varié la pression appliquée ΔP entre 200 et 6000 Pa et nous n'avons pas pu mesurer de pression de disjonction variant avec l'épaisseur du film $\Pi(h)$. Peut-être la sensibilité de l'expérience (± 20 Pa) n'est-elle pas suffisante, ou n'avons nous pas réalisé les expériences dans les bonnes gammes de pression. Plus probablement le problème provient du caractère visqueux du fondu de polymère et du fait qu'il est difficile d'atteindre un état d'équilibre du film avant sa rupture. Sebastian Schön³ de l'institut de chimie de la faculté des Sciences de Berlin a réalisé pour nous quelques expériences avec un microscope à force atomique (AFM-CP) pour mesurer la pression de disjonction des films de polymères, mais sans pouvoir mettre en évidence les stratifications.

3. https://www.chemie.tu-berlin.de/menue/about_us/staff/personen/s/schoens/

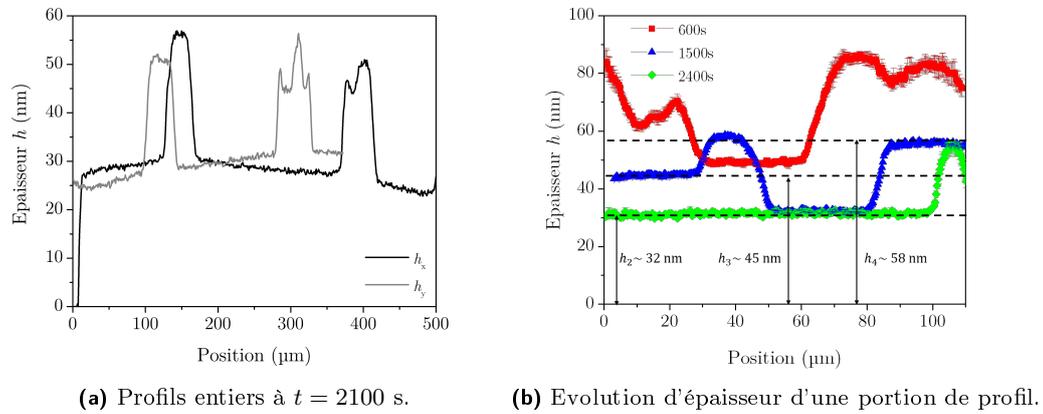


Figure 66 – Profils d'épaisseurs du film de la Figure 63.

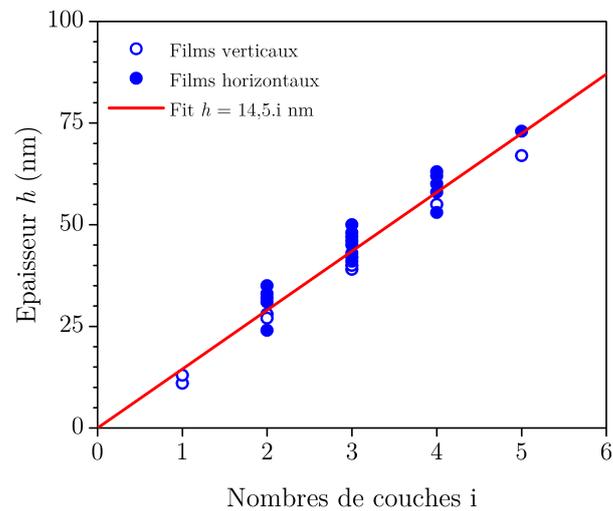


Figure 67 – Épaisseur du film en fonction du nombre de couches stratifiées.

Qu'on les observe dans les films libres est cependant une preuve de la présence de cette pression de disjonction oscillante, de pseudo-période la hauteur des stratifications h_0 .

6.3 Discussion

Nous avons donc vu que les films de DBP ne s'amincissent pas comme des liquides simples, et que lorsqu'ils sont très minces ils restent longtemps dans un état d'équilibre. Bien que corrélés il faut donc bien faire la distinction entre les deux mécanismes physiques différents que sont le drainage des films et leur stabilité. A la lumière de tous les résultats obtenus nous allons discuter du drainage et de la stabilité des films de DBP, pouvant être contrôlés soit par *des effets de surface*, soit par *des effets de volume*. C

6.3.1 Drainage et stabilité : effet(s) de surface ?

Nous avons vu que la tension de surface du DBP, du 3H-DBP, et du 7H-DBP sont très similaires, environ $20 - 21 \text{ mN.m}^{-1}$, montrant que l'organisation des molécules à une interface **non confinée** est probablement similaire. De plus cette faible valeur suggère la présence de nombreux groupes méthyles adsorbés à l'interface. Nous avons vu aussi que le DBP et ses dérivés sont des mélanges, constitués en grande majorité de PDMS-*g*-PEG-PPG, mais comportant aussi en faible quantité des chaînes de copolymère de methylhydrosiloxane-dimethylsiloxane (HMS) ou des chaînes de HMS peu greffées, ainsi que des longues chaînes de PEG-PPG méthyles terminées. On sait que les PEG-PPG terminés OH ont des tensions de surface de l'ordre de 40 mN.m^{-1} [178], et l'on peut supposer que celles des chaînes terminées méthyles sont très similaires et que celles-ci restent donc dans le volume. Les chaînes de HMS sont susceptibles d'aller à l'interface car elles ont une faible tension de surface mais le 3H-DBP et le 7H-DBP comportent le même ratio de ces molécules et compte tenu de la différence de comportement de leurs films il semble peu probable qu'elles soient responsables de leur stabilité.

Par contre il y a donc pleins de raisons de penser qu'il y a une différence de concentration en molécules entre le volume et la surface du DBP, ce qui va dans le sens d'une hypothèse où la viscosité de surface ralentit le drainage des films. Cette hypothèse est confirmée par nos simulations incluant l'effet de la viscosité de surface sur le drainage des films verticaux. Bien qu'elles peinent à capturer nos résultats expérimentaux elles laissent entendre que dans un premier temps le drainage des films de DBP serait contrôlé par la viscosité de surface. Très récemment des expériences de SAXS réalisées par Pierre-Antoine Albouy ont suggérées la présence de phases lamellaires à la surface de films verticaux "épais" (plusieurs centaines de nm). Constituées seulement de quelques couches de l'ordre de la dizaine de nm d'épaisseur, elles pourraient aussi être l'origine de la viscosité de surface du DBP [231]. Des expériences plus systématiques au synchrotron Soleil devraient confirmer ou infirmer ce résultat. Si ces couches existent bien elles pourraient être dues à une micro-séparation de phase des molécules à cause de la présence de l'interface [232]. Nous avons vu qu'à priori les chaînes de PDMS soulevant la question de la conformation des molécules à la surface et dans le volume.

6.3.2 Drainage : effet(s) de volume ?

Nous avons mis en évidence précédemment (Sections 6.1.2 et 6.1.6) que la stabilité des films minces de DBP n'est un effet de viscosité mais a une origine plus complexe. De plus bien que la présence de stratifications à la fois dans les films horizontaux et dans les films verticaux n'explique pas leur stabilité elle est cependant la preuve que les molécules ont un comportement particulier sous confinement. Pour mieux comprendre le comportement de ce fondu de PDMS-*g*-PEG-PPG il est donc important de se pencher sur les interactions intra et intermoléculaires. Nous discutons d'abord dans la Section 6.3.2.1 la conformation des chaînes de copolymère en peigne, faisant le lien entre la taille de ces molécules et la

hauteur des stratifications, puis nous nous discutons dans la Section 6.3.2.2 l'importance de la structure moléculaire à la lumière du comportement d'autres PDMS-*g*-PEG-PPG que le DBP.

6.3.2.1 Conformation de copolymères en peigne

La taille et la forme que va prendre une chaîne de polymère vont dépendre de son architecture et des interactions des unités répétitives à la fois entre elles et avec le milieu environnant. Le cas le plus simple que l'on peut considéré est celui de chaînes constituées de N monomères identiques de longueur l_a n'interagissant pas et dont les orientations sont complètement indépendantes : c'est le modèle de la chaîne gaussienne, valide si le nombre de monomères de la chaîne est supérieur à une centaine d'unité [233], où la chaîne adopte la forme d'une pelote dont la taille caractéristique est décrite par la distance quadratique bout à bout moyenné sur l'ensemble des configurations possibles de la chaîne en trois dimensions $R_0 = a\sqrt{N}$. L'autre dimension caractéristique fréquemment utilisée est le rayon de giration donné par

$$R_g = l_a \sqrt{\frac{N}{6}}. \quad (6.15)$$

Lorsque l'on prend en compte les interactions des monomères entre eux et avec le solvant (Van der Waals, interactions de volume exclu,...) et le fait que les liaisons chimiques sont soumises à des contraintes angulaires, alors les résultats expérimentaux s'éloignent du modèle gaussien. C'est le cas de la chaîne isolée dans un *bon solvant*, où la conformation adoptée par la chaîne est un équilibre entre les forces étirant la molécule (contribution enthalpique) et les forces de rappel (contribution entropique). L'approche de champ moyen introduite par Flory [234], et Huggins [235] permet d'écrire la contribution l'énergie libre totale d'une chaîne de Rayon R

$$\frac{F}{k_B T} = v \frac{N^2}{R^3} + \frac{R^2}{R_0^2}, \quad (6.16)$$

où v le volume exclu.

En minimisant cette énergie libre on alors l'expression du Rayon de giration de Flory

$$R_f \approx v^{1/5} l_a^{2/5} N^{3/5}. \quad (6.17)$$

Et dans le cas du solvant thêta où le volume exclu ne dépend que de la taille du monomère ($v = l_a^3$)

$$R_f \approx l_a N^{3/5}. \quad (6.18)$$

Qu'en est-il des polymères branchés? Notamment à cause de l'encombrement stérique entre chaînes greffées la chaîne principale ne se replie plus sur elle-même et la topologie du copolymère se rapproche de celle d'un peigne. L'approche la plus simple et d'utiliser l'approche de champ moyen de Flory et de ne considérer la conformation de la molécule qu'en fonction de la densité de greffage f de la molécule. Le rayon de giration définit dans l'équation (6.18) est alors modifiée [180] :

$$R_g \approx l_a N^{3/5} (1 + f)^{2/5} \quad (6.19)$$

Pour une chaîne linéaire de PDMS en fondu de 86 unités de long, pour laquelle l'équation 6.18 s'applique, le rayon de giration est $R_{\text{linéaire}} \sim 4.7 \text{ nm}$. *Quel est le rayon de giration du DBP?*

Calculons la *densité de greffage du DBP*. Pour un homopolymère il suffit de calculer le rapport du nombre de monomère des chaînes latérales sur le nombre de monomères entre deux chaînes latérales. Ici comme nous étudions un hétéropolymère il faut calculer la densité de

Liaison	Si-O	C-C	C-O
Longueur (pm)	163	150	143
Monomère	Siloxane	PEO (et PPO)	(CH ₂) ₃
Longueur (pm)	326	436	450

Tableau 6.1 – Longueur de différentes liaisons moléculaires.

greffage $f = l_{cl}/l_s$ dépendant de la longueur des chaînes latérales l_{cl} et de l'espace entre deux points de greffage l_s . Le DBP est constitué de 86 monomères de Siloxane et de 23 chaînes latérales de (CH₂)₃ – PEG – PPG. La longueur des différentes liaisons et des différents monomères sont indiqués dans le Tableau 6.1. Comme il y a 23 chaînes latérales pour une longueur totale de chaîne PDMS d'environ 110 monomères il y a donc en moyenne 4.7 unité siloxanes soit une longueur entre deux chaînes latérales $l_s \sim 1.5$ nm. De plus les chaînes latérales (CH₂)₃-PEG-PPG-O-CH₃ ont une longueur $l_{cl} \sim 5$ nm. Le taux de greffages est donc $f \sim 3.5$.

L'équation 6.19 étant valable pour des homopolymères on considèrera que notre DBP est constitué de monomères de taille moyenne $l_a \sim 340$ pm (moyenne pondérée des tailles des monomères de siloxane, PEG, et PPG). On peut alors calculer grâce à l'équation 6.19 le rayon de giration du DBP de poids moléculaire $M_w = 20000$ g.mol⁻¹, soit $R_g \sim 11$ nm.

Tenons maintenant compte de la *polydispersité* des chaînes de PDMS-*g*-PEG-PPG, caractérisée par des mesures de chromatographie par perméation de gel (GPC) dans la Section 5.1.1. Pour des poids moléculaires allant de 10⁴ à 10⁵ g.mol⁻¹ nous avons calculé la taille de la chaîne de DBP et son rayon de giration, puis nous avons moyenné ces rayons de giration en les pondérant par les quantités relatives mesurées à la GPC. Ceci nous donne un rayon de giration moyen de ce polymère $R_g \approx 16 \pm 5$ nm.

Ceci nous amène à faire deux remarques :

- Cette estimation du rayon de giration est très proche de l'épaisseur des stratifications que nous avons mesuré précédemment dans la Section 6.2.2 où nous avons mesuré $h_0 \approx 14,5 \pm 4$ nm.
- Cette estimation du rayon de giration est très proche aussi du résultat des expériences de SAXS présentés dans la Section 5.1.5 où nous avons mis en évidence une longueur caractéristique au sein du liquide $d_c = 15.2 \pm 5.8$ nm.

Nous avons donc

$$h_0 \approx d_c \approx R_g. \quad (6.20)$$

Il est donc clair que la hauteur des stratifications est liée à la structure moléculaire. La Figure 68 illustre comment on peut alors imager le drainage des films. Initialement les molécules sont désordonnées dans le volume et le drainage se fait de façon continue. Lorsque les films deviennent de l'ordre de quelques h_0 les effets de confinement apparaissent et le film s'amincit alors couche par couche.

Nous discutons maintenant le lien entre la stabilité des films, la taille des stratifications, et la structure des molécules de PDMS-*g*-PEG-PPG utilisées.

6.3.2.2 Effet de la structure moléculaire

Nous nous intéressons ici au cas des molécules dérivées du DBP, dont les compositions sont résumés dans le Tableau 5.1 de la Section 5.1.

Nous nous sommes nous penchés en particulier sur l'étude des films minces horizontaux des deux dérivés les plus proches du DBP : le 3H-DBP et le 7H-DBP. Ces deux molécules

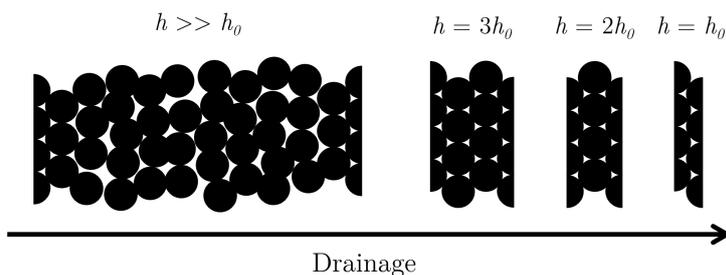


Figure 68 – Hypothèse : apparition d'une micro-séparation de phase dans les films de DBP confinés.

ne diffèrent du DBP que par la présence de trois -respectivement sept- atomes d'hydrogène substitués à des groupements méthyles sur la chaîne de PDMS, le nombre de groupement PEG-PPG restant inchangé.

Rappelons tout d'abord leurs caractéristiques physico-chimiques. Ces fondus de polymères ont sensiblement la même tension de surface que le DBP ($20 - 21 \text{ mN.m}^{-1}$), mais leur viscosité diminue légèrement avec le nombre de groupe hydrures substitués. Celles-ci valent respectivement 2.5 Pa.s et 2.4 Pa.s à 20°C pour le 3H-DBP et le 7H-DBP, contre 2.7 Pa.s pour le DBP. Nous avons aussi constaté grâce aux expériences de diffusion aux petits angles que le 3H-DBP et le 7H-DBP présentent la même longueur caractéristique $l_c \approx 16 \pm 6 \text{ nm}$. Quelle que soit la pression utilisée pour comprimer les films de 7H-DBP ceux-ci rompent instantanément. Il est par contre possible de former des films horizontaux de 3H-DBP. Qualitativement leur drainage est très similaire à celui du DBP, mais leur *temps de vie est beaucoup plus faible* : en moyenne 7000 s pour le 3H-DBP contre 20000 s pour le DBP. Les quelques stratifications observées avaient une hauteur d'environ 13 nm , légèrement plus petite donc que celle du DBP valant 14.5 nm . Alors que les résultats de SAXS indiquaient que dans le volume la longueur caractéristique de ces deux liquides est la même, il semblerait que sous confinement le 3H-DBP ne se comporte pas de la même façon que le DBP.

On peut-être amené à penser que l'absence de quelques groupes méthyles sur la colonne de PDMS augmente la flexibilité de la chaîne en diminuant la gêne stérique. Une flexibilité différente pourrait alors changer la hauteur des stratifications, mais aussi leur temps caractéristique d'apparition [236]. Ceci, dans le cadre de l'hypothèse où la stabilité serait essentiellement due aux propriétés de volume, laisse penser que la dynamique d'organisation des molécules sous confinement a un rôle majeur dans la stabilisation des films minces.

Conclusion et perspectives

Dans cette partie nous nous sommes intéressés au drainage et à la stabilité de films minces et libre d'un fondu de polymères : le DBP-732[©] (DBP). Pour comprendre comment s'écoule ce liquide sous confinement et quelle est l'origine de la très grande stabilité des films qu'il forme nous avons réalisé plusieurs expériences de caractérisation. Ces expériences nous ont appris que le DBP :

- est mélange composé majoritairement d'un copolymère en peigne de PDMS-*g*-PEG-PPG de masse moléculaire $M_w \approx 20000 \text{ g.mol}^{-1}$, d'indice de polydispersité $I \sim 1$, mais il comporte aussi des traces d'autres molécules
- est loin de sa température de transition vitreuse à température ambiante, et se comporte alors comme un liquide newtonien de viscosité $\eta \approx 2.7 \text{ Pa.s}$
- a une tension de surface $\gamma \approx 20.4 \text{ mN}^{-1}$, proche de celle du PDMS, et il est probable que ce soient les chaînes principales de PDMS qui soient à l'interface et que les chaînes latérales soient plongées dans le volume
- présente une longueur caractéristique dans le volume $l_c \approx 15.2 \text{ nm}$, signe d'une organisation, potentiellement de la microséparation de phase due à son caractère amphiphile.
- à cause de cette microséparation de phase ou des impuretés présentes dans le mélange, présente une viscosité de surface non négligeable par rapport à la viscosité de volume, valant au moins $\eta_s \approx 1 \text{ mPa.s.m}$

Pour pouvoir étudier les films minces et libres de DBP nous avons mis en place deux dispositifs de génération de films horizontaux et verticaux, et nous avons développé une méthode d'interférométrie trichromatique pour pouvoir en mesurer l'épaisseur.

L'étude des films horizontaux nous a permis de montrer qu'ils ne drainent pas comme des liquides visqueux simples, la viscosité de surface jouant un rôle non négligeable dans les premiers temps du drainage. Lorsque le film devient très mince le drainage ralentit encore et des stratifications apparaissent. Nous avons constaté que la température T a un effet non négligeable sur le temps de vie des films, diminuant lorsque T augmente.

Nous avons développé une balance à films minces (TFB) microfluidique pour pouvoir étudier l'apparition des stratifications dans les films horizontaux de liquides visqueux. Nous avons pu mesurer qu'indépendamment de la différence de pression appliquée ΔP pour drainer le film les stratifications ont toujours la même épaisseur $h_0 \approx 14.5 \text{ nm}$. Nous n'avons pas pu mesurer la valeur de la pression de disjonction $\Pi(\Delta P)$ car le drainage des films s'arrêtait toujours lorsqu'ils atteignaient des épaisseurs de deux ou trois stratifications.

Nous avons calculé le rayon de giration de la molécule de PDMS-*g*-PEG-PPG valant $R_g \approx 16 \text{ nm}$, sensiblement égale à la taille des stratifications apparaissant sous confinement et à la longueur caractéristique d'organisation des molécules en volume.

Pour expliquer le drainage et la stabilité des films de DBP nous avons donc actuellement deux hypothèses :

- Les impuretés présentent dans le liquide s'adsorbent aux interfaces. Elles seraient alors la source de la viscosité de surface ralentissant le drainage, et joueraient le rôle d'agents stabilisants empêchant la rupture du film

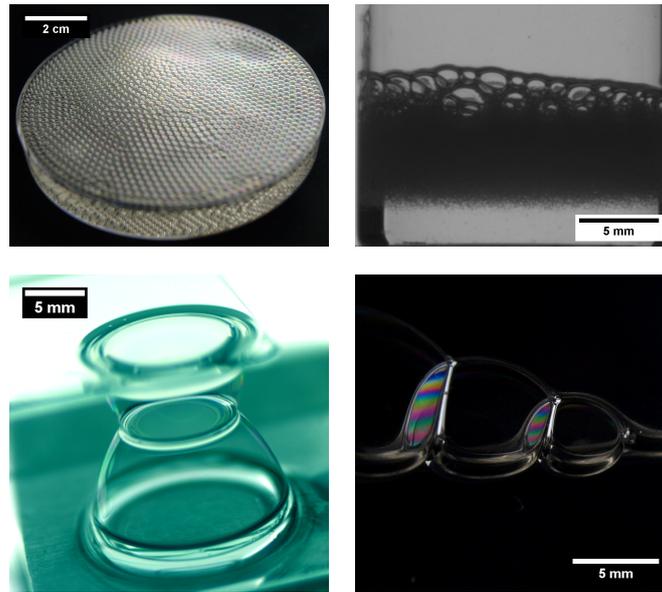


Figure 69 – Bulles et mousses de DBP.

- Les propriétés structurales des molécules contrôlent la stabilité des films. La micro-séparation de phase des molécules serait responsable de la viscosité de surface, et de l'apparition des stratifications sous confinement.

Les expériences sur le 3H-DBP et le 7H-DBP ont montrées que seul le 3H-DBP forme des films stables stratifiés, et ce uniquement avec la TFB. Pourtant la composition du mélange et la structure de ces molécules sont très proches de celle du DBP. Des expériences sont en cours pour étudier précisément l'influence de la structure moléculaire sur la stabilité des films. Aucun des produits SS1 à SS4 et EE1 à EE12 (présentés dans le Tableau 5.1 page 99) ne semblent a priori former des films stables. Néanmoins, il semble que si l'on attend suffisamment longtemps après avoir plongé le cadre dans le fondu de polymère on peut alors former un film, dont le temps de vie dépend alors du temps d'attente. Ces quelques résultats semblent suggérer que c'est l'organisation des molécules à l'interface qui est le moteur de la stabilité de films, mais des expériences systématiques sur toutes les molécules sont nécessaires. Idéalement il faudrait pouvoir purifier les fondus de polymères pour en enlever les impuretés et de ne garder que le PDMS-*g*-PEG-PPG.

Nous avons parlé dans cette partie essentiellement des films formés par le DBP, et la Figure 69 montre que l'on peut aussi s'en servir pour faire des bulles et des mousses. La compréhension du mécanisme engendrant la stabilité des films de DBP permettrait de développer toute une gamme de molécules ayant aussi cette capacité, et de former des mousses de liquides purs à façon. On pourrait ainsi fabriquer des mousses solidifiables aux propriétés structurales et de surface contrôlées.

Conclusion Générale

Ce travail a été effectué dans le cadre de l'ERC Pomcaps, ayant pour thème la fabrication de matériaux poreux aux propriétés structurelles et de surface bien contrôlées. Un matériau poreux peut être fabriqué par la solidification d'une mousse liquide déjà produite. Pour contrôler les propriétés du matériau poreux final il est essentiel de contrôler les propriétés de la mousse liquide. Je montre, dans les deux parties distinctes de cette thèse, que le contrôle des écoulements ayant lieu à la fois pendant la génération de la mousse et pendant sa vie permettrait d'en contrôler les propriétés.

Dans la première partie j'étudie les écoulements diphasiques confinés et cycliques, à moyen et haut nombres de Reynolds, ayant lieu dans un tuyau connectant deux seringues (la technique des "Doubles-seringues"). J'ai intensivement caractérisé cette technique en mesurant la distribution de taille de bulles produites selon les paramètres choisis (fraction liquide, vitesse des pistons, nombre de cycles, viscosité de la solution, agent stabilisant, géométrie de l'écoulement). Le premier résultat majeur de mes travaux est le suivant : si suffisamment de cycles sont effectués la taille caractéristique des bulles dépend alors uniquement de la formulation de la solution et de la présence de constriction dans l'écoulement, et varie entre 7 et 40 μm . C'est à ma connaissance une des seules techniques permettant de faire des mousses constituées de micro-bulles à très basse fraction liquide (jusqu'à 3 %). Dans la suite de cette partie je tente de comprendre quels mécanismes d'hydrodynamique fragmentent les bulles et fixent leur taille caractéristique. A l'aide d'une caméra rapide j'ai d'abord observé les écoulements intervenant dans les Doubles-seringues, mettant en évidence la présence de deux phénomènes de génération de bulles micrométriques au niveau des constriction. Puis pour mieux comprendre ces deux phénomènes j'ai étudié grâce à des géométries millifluidiques contrôlées la génération de bulles dans un simple canal rectiligne, dans une géométrie de Flow-focusing, et dans une succession de constriction. Au travers de ces expériences je trouve que la génération des bulles micrométriques résulte d'un enchaînement de processus. Tout d'abord des bulles millimétriques sont générées par instabilité capillaire dans une constriction des embouts des Doubles-seringues. Ces bulles sont alors brisées par turbulence en des bulles filles plus petites. Si elles sont suffisamment petites, typiquement quelques centaines de microns, elles sont violemment fragmentées lors d'un nouveau passage dans une constriction. Cette dispersion violente de micro-bulles, que je pense être due à l'accélération et la décélération rapide de l'écoulement au niveau d'une constriction, est le deuxième résultat majeur de cette partie. Des expériences supplémentaires sont nécessaires pour quantifier ce dernier mécanisme et voir si comme je le suggère c'est bien l'instabilité de Richtmyer-Meshkov qui intervient lors de l'accélération violente de l'interface. A terme, la compréhension de ce mécanisme et l'influence de la géométrie de l'écoulement permettrait de concevoir une technique produisant des mousses dont la taille des bulles et la fraction liquide seraient variées indépendamment.

Dans la seconde partie de ce mémoire, je décris mes travaux portant sur le drainage et la stabilité des films minces et libres d'un fondu de copolymères en peigne de PDMS-*g*-PEG-PPG. L'étude de ce fondu a montré que c'est un liquide newtonien ne présentant pas de transitions de phases à température ambiante, dont la tension de surface est proche de

celle du PDMS. Cependant il présente la capacité de former sans ajout de tensioactifs des films minces et libres d'une grande stabilité. En étudiant le drainage des films je montre que leur amincissement ne peut être décrit par de simples modèles d'hydrodynamique où l'écoulement est contrôlé par la viscosité du liquide et par ses propriétés rhéologiques de surface.

Dans les films très minces j'ai observé l'apparition de stratifications, soulignant l'influence du confinement sur l'organisation des macromolécules et son influence potentielle sur le drainage et la stabilité des films. Avec des expériences de diffusion des rayons X aux petits angles je montre que le fondu présente une longueur caractéristique en volume égale à la hauteur des marches dans les films. Compte tenu de la structure des molécules de PDMS-*g*-PEG-PPG il semblerait que cette longueur soit reliée à leur taille ou à une micro-séparation de phase. Pour l'instant je ne peux pas dire si le drainage lent et la stabilité des films de ce copolymère proviennent du simple effet de confinement des molécules, ou si elles subissent une micro-séparation de phase lorsque les deux interfaces sont très proches.

Ce projet a été repris par le post-doctorant Manish Kaushal, qui étudie actuellement l'effet de la structure moléculaire sur les propriétés des films. Comprendre ce qui contrôle leur stabilité et leur drainage permettrait potentiellement de créer des mousses dont on contrôlerait le vieillissement et la solidification, ainsi que sa physico-chimie.

Finalement cette thèse très exploratoire a donc ouvert de nombreuses perspectives quant au contrôle des propriétés de nouveaux matériaux poreux : le contrôle de la taille des bulles, de la fraction liquide, et de l'épaisseur des films séparant les bulles permettrait de contrôler les propriétés structurales du matériau ; l'utilisation de différentes macromolécules permettrait d'en contrôler les propriétés de surface.

ANNEXE A

Écoulements diphasiques

A.1 Usinage

La Figure 70 montre l'exemple d'une puce millifluidique dessinée sur Solidworks © que l'on souhaite usiner. Il faut alors se servir du logiciel Esprit¹ pour programmer les vitesses d'usinage de la microfraiseuse. Celles-ci sont indiquées dans le Tableau A.1 pour différents matériaux et différentes fraises. De plus il faut aussi paramétrer les valeurs suivantes :

- Vitesse de contournage = Vitesse d'avance/2
- Vitesse spirale = Vitesse d'avance/2
- Vitesse d'avance verticale = Vitesse d'avance/10
- Profondeur de passes = Longueur de coupe maximum/6.

Les fraises ont été achetées chez Performance Micro Tools. La procédure d'usinage d'une puce millifluidique est alors la suivante :

1. Une plaque de 5x10 cm du matériau à usiné est découpée.
2. Du scotch double-faces permet de fixer la plaque au bâti de la microfraiseuse.
3. Configurer la vitesse de rotation de la fraise à l'aide du Tableau A.1.
4. On indique la référence $(x;y;z)=(0;0;0)$ de la pièce en plaçant la fraise à un angle de la plaque et en la faisant affleurer. La fraise doit être en rotation à ce moment là pour ne pas la casser.
5. L'usinage peut être lancé. S'il est nécessaire de changer de fraise il suffit alors de refaire le $z=0$.

1. <http://www.espritam.fr/>

Nom	Nombre de dents	Diamètre de coupe (mm)	Longueur de coupe maximum (mm)	Vitesse de rotation (tour/min)		Vitesse d'avance	
				COC	Plexiglas	COC ou Plexiglas	Alu
TS-2-0040-S	2	0.102	0.152	60000	60000	0.00048	0.00022
TS-2-0070-S	2	0.178	0.279	35805	60000	0.00084	0.00039
TS-2-0080-S	2	0.203	0.305	31330	60000	0.00096	0.00045
TS-2-0100-S	2	0.254	0.381	25064	60000	0.00120	0.00056
TS-2-0150-S	2	0.381	0.841	16709	50128	0.00180	0.00084
TS-2-0190-S	2	0.483	0.737	13191	39574	0.00228	0.00106
TS-2-0200-S	2	0.508	0.762	12532	37596	0.00240	0.00112
TS-2-0390-S	2	0.991	1.499	6427	19280	0.00468	0.00218
TS-2-0781-S	2	1.984	2.972	3209	9626	0.00937	0.00437
TS-2-0800-S	2	2.032	3.048	3133	9399	0.00960	0.00448
FT-2(4)-1250-S	2(4)	3.175	10.160	2005	6015	0.01500	0.00700

Tableau A.1 – Vitesse d'usinage.

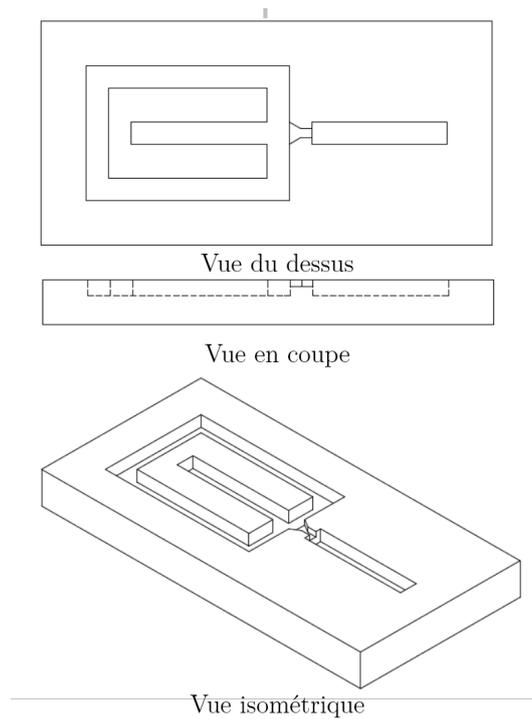


Figure 70 – Schéma Solidworks d'une puce millifluidique avant usinage.

A.2 Mélange Turbulent

Classiquement avec le mélange turbulent on peut varier continument le rapport des pressions $\Delta P = P_G - P_L \approx \pm 1 \text{ bar}$, où P_G et P_L sont respectivement la pression du gaz et la pression du liquide, pour varier la fraction liquide de la mousse produite. Pour étudier l'influence de la chambre de mélange dans l'expérience du Mélange Turbulent nous avons remplacé celle-ci par une simple jonction en T connectée à un capillaire de $740 \mu\text{m}$ de diamètre et 125 mm de long (schématisée sur la Figure 71). Avec ce système pour que le gaz et le liquide se mélangent il faut rester dans des gammes de pression $\Delta P = P_G - P_L \approx \pm 40 \text{ Pa}$. Mais la mousse produite dans cet intervalle de pressions varie est très différente, et on varie beaucoup sa fraction liquide. La Figure 71 est un diagramme de phase de cette expérience, montrant le type d'écoulement en fonction du nombre des Weber $We = \rho U^2 L / \gamma$ du liquide et du gaz, où U est la vitesse **superficielle** (vitesse du fluide dans son tuyau d'entrée) et L et le diamètre du capillaire. ainsi en passant de $\Delta P \approx -40 \text{ Pa}$ à $\Delta P \approx +40 \text{ Pa}$ on passe d'un régime "craché" (des blobs de mousse se détache à intervalles plus ou moins périodiques), à un régime "soufflé" ou l'écoulement est annulaire et la mousse forme un spray.

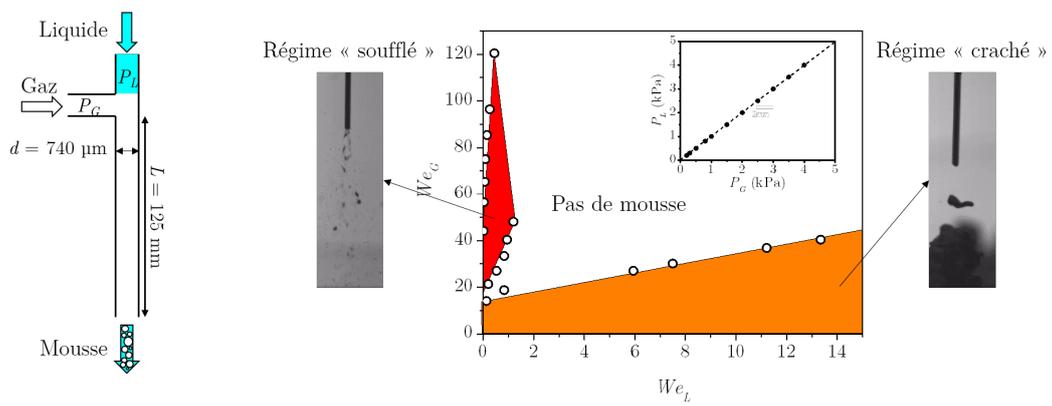


Figure 71 – Schéma et régimes de moussage du Mélange Turbulent "capillaire".

B.1 Caractérisation des molécules par spectrométrie infrarouge

Les expériences de spectrométrie infrarouge ont été réalisées avec un spectromètre Nicolet is 50 FT-IR[®] de chez Thermofisher[®]¹. Les spectres infrarouges du DBP-732 et du 7H-DBP sont présentés sur la Figure 72.

B.2 Mesure d'épaisseur par interférométrie trichromatique

Comme la roue motorisée à une petite inertie les images prises par la caméra ne sont pas cadrées exactement pareil, et il est nécessaire de les recadrer. Ceci se fait sous ImageJ. Les fils de nylon constituent un excellent repère pour aligner les images de manière à n'avoir au final qu'un fichier ".tif" contenant un empilement des trois images qui nous intéresse. C'est ce fichier qui est alors donnée à un programme Matlab qui en fait le traitement. Le programme Matlab demande aussi un fichier supplémentaire : une image floutée. Identique à la première image mais floutée numériquement en utilisant l'outil "Smooth" d'ImageJ elle permet d'améliorer la qualité du traitement. Au début de l'exécution du programme Matlab

1. <https://www.thermofisher.com/fr>

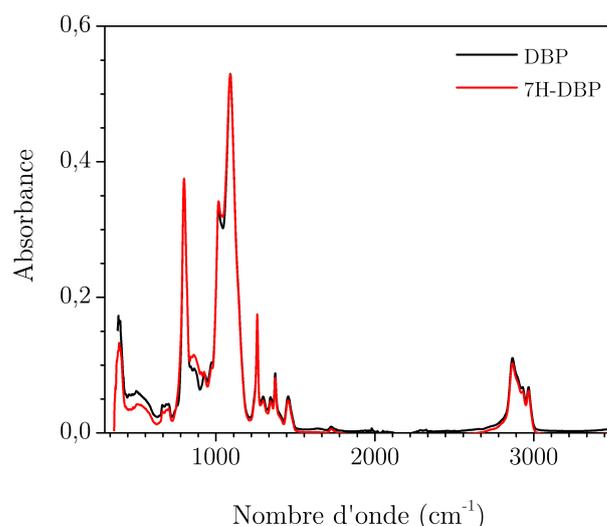


Figure 72 – Spectres Infrarouges du DBP-732 et du 7H-DBP.

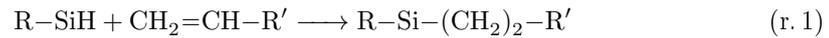
Concentration (wt%)	1.2	2.4	3	3.1	3.2	3.8	4.3	5.1
Module élastique G' (Pa)	21	638	900	1790	1100	2	3	3
Module visqueux G'' (Pa)	29	158	200	235	229	19	17	18

Tableau B.1 – Valeurs des plateaux des modules élastiques et visqueux pour différentes concentrations de SIP dans le 7H-DBP.

on peut aussi choisir le nombre d'ordres qu'il doit calculer pour trouver le triplet d'épaisseurs ($h_R; h_V; h_B$) correct, ainsi que la densité du liquide constituant le film mince. Le fichier de sortie de Matlab est un fichier ".txt" dont les valeurs sont l'épaisseur calculée pour chaque pixel et constituant donc une carte d'épaisseur du film. Ce fichier texte peut être ouvert sous ImageJ pour en juger la qualité, et en extraire un profil d'épaisseur qui nous intéresse à l'aide de l'outil "Plot Profile", à importer dans son logiciel de traitement de données favoris.

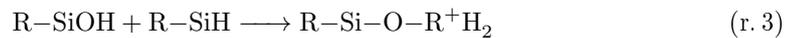
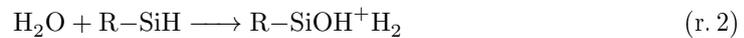
B.3 Solidification

Pour réticuler le 3H-DBP et le 7H-DBP nous avons utilisé le mélange suivant, incluant le catalyser de platine et l'agent réticulant, acheté chez Gelest Inc®, le SIP 6832.2© (SIP) : cyclic methylvinyl siloxane + 2,5% Pt-cyclovinylmethylsiloxane complexe. Une réaction d'hydro-silylation a alors lieu, connectant les chaînes latérales de 3H-DBP ou 7H-DBP entre elles :

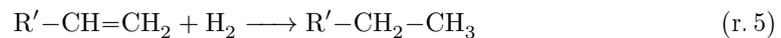


Étonnamment seul le 7H-DBP s'est avéré être le seul à avoir un module élastique supérieur à son module visqueux après la réticulation. La Figure 73 montre l'évolution des modules élastiques G' et visqueux G'' pour deux concentrations massiques différentes de SIP (3.3 % et 5.1 %) dans du 7H-DBP, mesurée avec un rhéomètre Anton Paar® MC301© équipé d'une géométrie cône plan thermostatée. La réaction étant sensible à la température le mélange est effectué lorsque les réactifs sont à une température de 4°C, puis placé au rhéomètre à une température de 50°C. Selon la concentration en SIP le mélange reste principalement visqueux, ou devient principalement élastique. La cinétique de la réaction est alors très longue (environ 10^4 s pour atteindre le point de gel pour une concentration de 3.3 %). Le Tableau B.1 résume la valeur des plateaux des modules élastiques et visqueux pour différentes concentrations de SIP. La valeur optimum se situe autour de 3.1 %, et le gel atteint alors une élasticité d'environ 2 kPa au bout de 10^4 s.

Ce module très faible peut potentiellement s'expliquer par la difficulté pour l'agent réticulant à connecter deux chaînes principales de PDMS entre elles à cause des longues chaînes latérales de PEG-PPG. Une autre hypothèse est la présence de réactions parasites engendrées par la présence d'eau présente dans le mélange [237] :



et l'hydrogène dégagé par la condensation peut alors saturer la fonction allyl :



L'insert de la Figure 73 montre le résultat du mélange du 7H-DBP avec du SIP pour une concentration en SIP de 3.2%. On observe la présence de plein de bulles, a priori constituées de dihydrogène gazeux dégagé lors des réactions parasites.

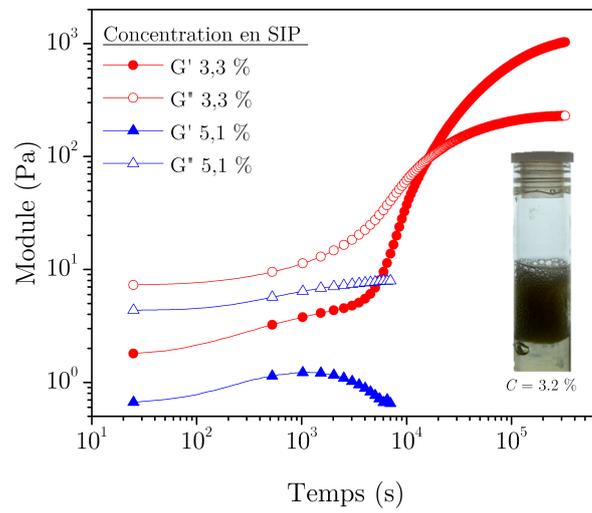


Figure 73 – Evolution des propriétés viscoélastiques en fonction de la quantité de SIP.

Bibliographie

1. KRAYNIK, A. M. Foam structure : From soap froth to solid foams. *Mrs Bulletin* **28**, 275–278 (2003).
2. TWIGG, M. V. & RICHARDSON, J. T. Fundamentals and applications of structured ceramic foam catalysts. *Industrial & engineering chemistry research* **46**, 4166–4177 (2007).
3. CHANSON, H. *Air bubble entrainment in free-surface turbulent shear flows* (Academic Press, 1996).
4. BRENNEN, C. E. *Fundamentals of multiphase flow* (Cambridge University Press, 2005).
5. DRENCKHAN, W. & SAINT-JALMES, A. The science of foaming. *Advances in colloid and interface science* **222**, 228–259 (2015).
6. COUDER, Y., CHOMAZ, J. & RABAUD, M. On the hydrodynamics of soap films. *Physica D : Nonlinear Phenomena* **37**, 384–405 (1989).
7. BERGERON, V. Forces and structure in thin liquid soap films. *Journal of Physics : Condensed Matter* **11**, R215 (1999).
8. KLITZING, R. v. & MÜLLER, H.-J. Film stability control. *Current opinion in colloid & interface science* **7**, 42–49 (2002).
9. WOLLMANN, J.-C. G. The history of sclerosing foams. *Dermatologic surgery* **30**, 694–703 (2004).
10. RAO, J. & GOLDMAN, M. P. Stability of Foam in Sclerotherapy : Differences between Sodium Tetradecyl Sulfate and Polidocanol and the Type of Connector Used in the Double-Syringe System Technique. *Dermatologic surgery* **31**, 19–22 (2005).
11. SHIRAZI, A. R. & GOLDMAN, M. The Use of a 5- μm Filter Hub Increases Foam Stability When Using the Double-Syringe Technique. *Dermatologic Surgery* **34**, 91–92 (2008).
12. PIERRE, J., ELIAS, F & LEROY, V. A technique for measuring velocity and attenuation of ultrasound in liquid foams. *Ultrasonics* **53**, 622–629 (2013).
13. PIERRE, J., GUILLERMIC, R.-M., ELIAS, F., DRENCKHAN, W. & LEROY, V. Acoustic characterisation of liquid foams with an impedance tube. *The European Physical Journal E* **36**, 1–10 (2013).
14. PIERRE, J., DOLLET, B. & LEROY, V. Resonant acoustic propagation and negative density in liquid foams. *Physical review letters* **112**, 148307 (2014).
15. SAINT-JALMES, a., VERA, M. & DURIAN, D. Uniform foam production by turbulent mixing : new results on free drainage vs. liquid content. *J. Phys. Chem. B* **12**, 67–73. ISSN : 1434-6028 (1999).
16. CANTAT, I. *et al. Foams : structure and dynamics* (Oxford University Press, 2013).
17. LEROY, V. *et al.* Design and characterization of bubble phononic crystals. *Applied Physics Letters* **95**, 171904 (2009).
18. WEAIRE, D. L. & HUTZLER, S. *The physics of foams* (Oxford University Press, 2001).
19. SCOTT, G. D. Packing of spheres : packing of equal spheres. *Nature* **188**, 908–909 (1960).
20. SCOTT, G. & KILGOUR, D. The density of random close packing of spheres. *Journal of Physics D : Applied Physics* **2**, 863 (1969).
21. MONSALVE, A. & SCHECHTER, R. S. The stability of foams : dependence of observation on the bubble size distribution. *Journal of colloid and interface science* **97**, 327–335 (1984).
22. CALVERT, J. & NEZHATI, K. Bubble size effects in foams. *International journal of heat and fluid flow* **8**, 102–106 (1987).
23. MUJICA, N. & FAUVE, S. Sound velocity and absorption in a coarsening foam. *Phys. Rev. E* **66**, 021404 (2 2002).
24. KAPPL, M., GRAF, K & BUTT, H. *Physics and Chemistry of Interfaces* 2003.
25. CARRIER, V & COLIN, A. Coalescence in draining foams. *Langmuir* **19**, 4535–4538 (2003).
26. BIANCE, A.-L., DELBOS, A. & PITOIS, O. How topological rearrangements and liquid fraction control liquid foam stability. *Physical review letters* **106**, 068301 (2011).

27. BHAKTA, A. & RUCKENSTEIN, E. Decay of standing foams : drainage, coalescence and collapse. *Advances in Colloid and Interface Science* **70**, 1–124 (1997).
28. SAULNIER, L. *Étude de la coalescence et du mûrissement dans les mousses liquides : des expériences modèles à différentes échelles* thèse de doct. (Université Paris Sud-Paris XI, 2012).
29. STUBENRAUCH, C. & KLITZING, R. V. Disjoining pressure in thin liquid foam and emulsion films—new concepts and perspectives. *J. Phys. Condens. Matter* **15**, R1197–R1232. ISSN : 0953-8984 (2003).
30. LANGEVIN, D. Aqueous foams : a field of investigation at the frontier between chemistry and physics. *ChemPhysChem* **9**, 510–522 (2008).
31. VARADE, D *et al.* On the origin of the stability of foams made from cationic surfactant mixtures. *Soft Matter* **7**, 6557–6570 (2011).
32. GIBBS, J. W. *The scientific papers of J. Willard Gibbs* (Longmans, Green et Company, 1906).
33. BOOS, J., DRENCKHAN, W. & STUBENRAUCH, C. On how surfactant depletion during foam generation influences foam properties. *Langmuir* **28**, 9303–9310 (2012).
34. BIRDI, K & S. *Handbook of surface and colloid chemistry* (CRC Press, 2015).
35. KRAYNIK, A. M., REINELT, D. A. & van SWOL, F. Structure of random foam. *Physical Review Letters* **93**, 208301 (2004).
36. LAMBERT, J. *et al.* Coarsening foams robustly reach a self-similar growth regime. *Physical review letters* **104**, 248304 (2010).
37. SOUIDI, K. *et al.* Effect of impellers configuration on the gas dispersion in high-viscosity fluid using narrow annular gap unit. Part 1 : Experimental approach. *Chemical engineering science* **74**, 287–295 (2012).
38. KIGER, K. T. & DUNCAN, J. H. Air-entrainment mechanisms in plunging jets and breaking waves. *Annual Review of Fluid Mechanics* **44**, 563–596 (2012).
39. GRUMSTRUP, T., KELLER, J. B. & BELMONTE, A. Cavity ripples observed during the impact of solid objects into liquids. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 1–4. ISSN : 00319007 (2007).
40. TRITSCHLER, V., HU, X., HICKEL, S & ADAMS, N. Numerical simulation of a Richtmyer–Meshkov instability with an adaptive central-upwind sixth-order WENO scheme. *Physica Scripta* **2013**, 014016 (2013).
41. KROEZEN, A. & WASSINK, J. G. Bubble size distribution and energy dissipation in foam mixers. *Journal of the Society of Dyers and Colourists* **103**, 386–394 (1987).
42. HANSELMANN, W & WINDHAB, E. Flow characteristics and modelling of foam generation in a continuous rotor/stator mixer. *Journal of Food Engineering* **38**, 393–405 (1998).
43. INDRAWATI, L., WANG, Z., NARSIMHAN, G. & GONZALEZ, J. Effect of processing parameters on foam formation using a continuous system with a mechanical whipper. *Journal of Food Engineering* **88**, 65–74 (2008).
44. DE PREVAL, E. S., FABRICE, D., GILLES, M., GÉRARD, C. & SAMIR, M. Influence of surface properties and bulk viscosity on bubble size prediction during foaming operation. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **442**, 88–97 (2014).
45. VAN NIMWEGEN, A. *The Effect of Surfactants on Gas-Liquid Pipe Flows* (TU Delft, Delft University of Technology, 2015).
46. RODRIGUEZ, D. J. & SHEDD, T. A. Entrainment of gas in the liquid film of horizontal, annular, two-phase flow. *International journal of multiphase flow* **30**, 565–583 (2004).
47. GARDINER, B., DLUGOGORSKI, B. & JAMESON, G. Rheology of fire-fighting foams. *Fire Safety Journal* **31**, 61–75 (1998).
48. MAGRABI, S., DLUGOGORSKI, B. & JAMESON, G. Bubble size distribution and coarsening of aqueous foams. *Chemical engineering science* **54**, 4007–4022 (1999).
49. BONIZZI, M & ISSA, R. A model for simulating gas bubble entrainment in two-phase horizontal slug flow. *International journal of multiphase flow* **29**, 1685–1717 (2003).
50. GAILLARD, T, ROCHÉ, M & DRENCKHAN, W. Turbofoam. *International Journal of Multiphase Flow*.
51. RAUT, J. S. *et al.* Hydrodynamic cavitation : a bottom-up approach to liquid aeration. *Soft Matter* **8**, 4562–4566 (2012).
52. TSOCHATZIDIS, N., GUIRAUD, P, WILHELM, A. & DELMAS, H. Determination of velocity, size and concentration of ultrasonic cavitation bubbles by the phase-Doppler technique. *Chemicalverit1987bubblecal engineering science* **56**, 1831–1840 (2001).
53. BLENKINSOPP, C. & CHAPLIN, J. Void fraction measurements in breaking waves. **463**, 3151–3170 (2007).

54. CARTMILL, J. W. & SU, M. Y. Bubble size distribution under saltwater and freshwater breaking waves. *Dynamics of atmospheres and oceans* **20**, 25–31 (1993).
55. THORPE, S., BOWYER, P & WOOLF, D. Some factors affecting the size distributions of oceanic bubbles. *Journal of physical oceanography* **22**, 382–389 (1992).
56. DEANE, G. B. & STOKES, M. D. Scale dependence of bubble creation mechanisms in breaking waves. *Nature* **418**, 839–844 (2002).
57. LOEWEN, M. R., DOR, M. A. O. & SKAFEL, M. G. Bubbles entrained by mechanically generated breaking waves. *J. Geophys. Res.* **101**, 759–769 (1996).
58. BIŃ, A. K. Gas entrainment by plunging liquid jets. *Chemical Engineering Science* **48**, 3585–3630 (1993).
59. DETSCH, R. M. & SHARMA, R. N. The critical angle for gas bubble entrainment by plunging liquid jets. *The Chemical Engineering Journal* **44**, 157–166 (1990).
60. ZHU, Y., OGUZ, H. N. & PROSPERETTI, A. On the mechanism of air entrainment by liquid jets at a free surface. *Journal of Fluid Mechanics* **404**, 151–177 (2000).
61. EGGERS, J. Air entrainment through free-surface cusps. *Physical review letters* **86**, 4290 (2001).
62. LORENCEAU, É., QUÉRÉ, D. & EGGERS, J. Air Entrainment by a Viscous Jet Plunging into a Bath. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 254501. ISSN : 0031-9007 (2004).
63. CHANSON, H., AOKI, S.-i. & HOQUE, A. *Scaling bubble entrainment and dispersion in vertical circular plunging jet flows : freshwater versus seawater in 5th International Conference On Hydrodynamics* (2002), 431–436.
64. MANSOOR, M. M., MARSTON, J., VAKARELSKI, I. U. & THORODDSEN, S. T. Water entry without surface seal : extended cavity formation. *Journal of Fluid Mechanics* **743**, 295–326 (2014).
65. CHARRU, F. *Instabilités hydrodynamiques* (EDP Sciences, 2012).
66. THOMSON, W. XLVI. Hydrokinetic solutions and observations. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **42**, 362–377 (1871).
67. VON HELMHOLTZ, H. L. F., von HELMHOLTZ, H. L. F. & von HELMHOLTZ, H. L. F. *über discontinuïrliche Flüssigkeits-Bewegungen* (1868).
68. CHANDRASEKHAR, S. *Hydrodynamic and hydromagnetic stability* (Courier Corporation, 2013).
69. DRAZIN, P. G. & REID, W. H. *Hydrodynamic stability* (Cambridge university press, 2004).
70. GONDRET, P & RABAUD, M. Shear instability of two-fluid parallel flow in a Hele–Shaw cell. *Physics of Fluids (1994-present)* **9**, 3267–3274 (1997).
71. HINCH, E. J. & PLOURABOUÉ, F. Kelvin–Helmholtz instability in a Hele–Shaw cell : Large effect from the small region near the meniscus. *Physics of Fluids (1994-present)* **17**, 052107 (2005).
72. ZHANG, R., HE, X., DOOLEN, G. & CHEN, S. Surface tension effects on two-dimensional two-phase Kelvin–Helmholtz instabilities. *Advances in water resources* **24**, 461–478 (2001).
73. DRAZIN, P. Kelvin–Helmholtz instability of finite amplitude. *Journal of Fluid Mechanics* **42**, 321–335 (1970).
74. GUYON, E., HULIN, J.-P., PETIT, L. & de GENNES, P. G. *Hydrodynamique physique* (EDP sciences Les Ulis, 2001).
75. NAYFEH, A. H. & SARIC, W. S. Nonlinear waves in a Kelvin–Helmholtz flow. *Journal of Fluid Mechanics* **55**, 311–327 (1972).
76. RANGEL, R. & SIRIGNANO, W. Nonlinear growth of Kelvin–Helmholtz instability : effect of surface tension and density ratio. *Physics of Fluids (1958-1988)* **31**, 1845–1855 (1988).
77. KUZNETSOV, E. & LUSHNIKOV, P. Nonlinear theory of the excitation of waves by a wind due to the Kelvin–Helmholtz instability. *Zh. Eksp. Tekh. Fiz* **108**, 614–630 (1995).
78. FONTANE, J., JOLY, L. & REINAUD, J. Fractal Kelvin–Helmholtz breakups. *Physics of Fluids* **2** (2008).
79. RICHTMYER, R. D. Taylor instability in shock acceleration of compressible fluids. *Communications on Pure and Applied Mathematics* **13**, 297–319 (1960).
80. MESHKOV, E. Instability of the interface of two gases accelerated by a shock wave. *Fluid Dynamics* **4**, 101–104 (1969).
81. PLATEAU, J. A. F. *Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires* (Gauthier-Villars, 1873).
82. STRUTT, J. W. & RAYLEIGH, L. On the instability of jets. *Proc. London Math. Soc* **10** (1878).
83. HONG, Y. & WANG, F. Flow rate effect on droplet control in a co-flowing microfluidic device. *Microfluidics and Nanofluidics* **3**, 341–346 (2007).

84. UTADA, A. *et al.* Dripping, jetting, drops, and wetting : the magic of microfluidics. *Mrs Bulletin* **32**, 702–708 (2007).
85. ANNA, S. L. Droplets and Bubbles in Microfluidic Devices. *Annual Review of Fluid Mechanics* **48**, 285–309 (2016).
86. MÜLLER-FISCHER, N., TOBLER, P., DRESSLER, M., FISCHER, P. & WINDHAB, E. J. Single bubble deformation and breakup in simple shear flow. *Experiments in fluids* **45**, 917–926 (2008).
87. DRIESSEN, T., JEURISSEN, R., WIJSHOFF, H., TOSCHI, F. & LOHSE, D. Stability of viscous long liquid filaments. *Physics of Fluids (1994-present)* **25**, 062109 (2013).
88. HINZE, J. Fundamentals of the hydrodynamic mechanism of splitting in dispersion processes. *AIChE Journal* **1**, 289–295 (1955).
89. LEWIS, D & DAVIDSON, J. Bubble splitting in shear flow. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers* **60**, 283–291 (1982).
90. MARTINEZ, C. *Splitting and dispersion of bubbles by turbulence* thèse de doct. (University of California, San Diego, 1998).
91. MARTÍNEZ-BAZÁN, C., MONTANES, J. & LASHERAS, J. C. On the breakup of an air bubble injected into a fully developed turbulent flow. Part 2. Size PDF of the resulting daughter bubbles. *Journal of Fluid Mechanics* **401**, 183–207 (1999).
92. CHANG, C.-H. & FRANCES, E. I. 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).
93. EASTOE, J & DALTON, J. Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air–water interface. *Advances in Colloid and Interface Science* **85**, 103–144 (2000).
94. SALONEN, A, IN, M., EMILE, J. & SAINT-JALMES, A. Solutions of surfactant oligomers : a model system for tuning foam stability by the surfactant structure. *Soft Matter* **6**, 2271–2281 (2010).
95. EGGLETON, C. D., TSAI, T.-M. & STEBE, K. J. Tip streaming from a drop in the presence of surfactants. *Physical review letters* **87**, 048302 (2001).
96. DORSEY, N. E. Properties of ordinary water-substance (1940).
97. LIN, S.-Y., LIN, Y.-Y., CHEN, E.-M., HSU, C.-T. & KWAN, C.-C. A study of the equilibrium surface tension and the critical micelle concentration of mixed surfactant solutions. *Langmuir* **15**, 4370–4376 (1999).
98. LE ROUX, S. *Effet Marangoni aux interfaces fluides* thèse de doct. (Université Rennes 1, 2015).
99. GEORGIEVA, D., CAGNA, A. & LANGEVIN, D. Link between surface elasticity and foam stability. *Soft Matter* **5**, 2063–2071 (2009).
100. GOLEMANOV, K, DENKOV, N., TCHOLAKOVA, S, VETHAMUTHU, M & LIPS, A. Surfactant mixtures for control of bubble surface mobility in foam studies. *Langmuir* **24**, 9956–9961 (2008).
101. DRENCKHAN, W *et al.* Fluid dynamics of rivulet flow between plates. *Physics of Fluids (1994-present)* **19**, 102101 (2007).
102. GARSTECKI, P., GITLIN, I., DILUZIO, W., KUMACHEVA, E. & STONE, H. A. Formation of monodisperse bubbles in a microfluidic flow-focusing device. *Applied Physics Letters* **85**, 2649–2651 (2004).
103. GARSTECKI, P, GANAN-CALVO, A. & WHITESIDES, G. Formation of bubbles and droplets in microfluidic systems. *Technical sciences* **53** (2005).
104. VERA, M. U., SAINT-JALMES, A. & DURIAN, D. J. Scattering optics of foam. *Applied Optics* **40**, 4210–4214 (2001).
105. LEIFER, I., DE LEEUW, G. & COHEN, L. H. Optical measurement of bubbles : system design and application. *Journal of atmospheric and oceanic technology* **20**, 1317–1332 (2003).
106. VAGLE, S. & FARMER, D. M. A comparison of four methods for bubble size and void fraction measurements. *IEEE journal of oceanic engineering* **23**, 211–222 (1998).
107. Van der NET, A, BLONDEL, L, SAUGEY, A & DRENCKHAN, W. Simulating and interpreting images of foams with computational ray-tracing techniques. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **309**, 159–176 (2007).
108. GAILLARD, T, HONOREZ, C, JUMEAU, M, ELIAS, F & DRENCKHAN, W. A simple technique for the automation of bubble size measurements. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **473**, 68–74 (2015).
109. BRAKKE, K. A. The surface evolver. *Experimental mathematics* **1**, 141–165 (1992).
110. DENKOV, N., TCHOLAKOVA, S, GOLEMANOV, K, ANANTHAPADMANABHAN, K. & LIPS, A. Viscous friction in foams and concentrated emulsions under steady shear. *Physical review letters* **100**, 138301 (2008).

111. DENKOV, N. D., SUBRAMANIAN, V., GUROVICH, D. & LIPS, A. Wall slip and viscous dissipation in sheared foams : Effect of surface mobility. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **263**, 129–145 (2005).
112. CANTAT, I. Liquid meniscus friction on a wet plate : Bubbles, lamellae, and foams. *Physics of Fluids (1994-present)* **25**, 031303 (2013).
113. MYSELS, K. J. *Soap films : studies of their thinning and a bibliography* (Pergamon Press, 1959).
114. VILLERMAUX, E. Fragmentation. *Annu. Rev. Fluid Mech.* **39**, 419–446 (2007).
115. RIO, E. & BIANCHE, A.-L. Thermodynamic and mechanical timescales involved in foam film rupture and liquid foam coalescence. *ChemPhysChem* **15**, 3692–3707 (2014).
116. BRICEÑO-AHUMADA, Z., MALDONADO, A., IMPÉROUR-CLERC, M. & LANGEVIN, D. On the stability of foams made with surfactant bilayer phases. *Soft matter* (2016).
117. SAINT-JALMES, A. & LANGEVIN, D. Time evolution of aqueous foams : drainage and coarsening. *Journal of Physics : Condensed Matter* **14**, 9397 (2002).
118. RIO, E., DRENCKHAN, W., SALONEN, A. & LANGEVIN, D. Unusually stable liquid foams. *Advances in colloid and interface science* **205**, 74–86 (2014).
119. DENKOV, N. D., TCHOLAKOVA, S., GOLEMANOV, K., ANANTHPADMANABHAN, K. & LIPS, A. The role of surfactant type and bubble surface mobility in foam rheology. *Soft Matter* **5**, 3389–3408 (2009).
120. MARTINEZ, C. Bubble generation in microfluidic devices. *Bubble Science, Engineering & Technology* **1**, 40–52 (2009).
121. BERGMANN, R. *et al.* Giant bubble pinch-off. *Physical review letters* **96**, 154505 (2006).
122. GEKLE, S. & GORDILLO, J. Generation and breakup of Worthington jets after cavity collapse. Part 1. Jet formation. *Journal of fluid mechanics* **663**, 293–330 (2010).
123. VIJ, K. A & DUNN, E. W. Modeling of Two-Phase Flows in Horizontal Tubes (1996).
124. TRIPLETT, K. A., GHIAASIAAN, S. M. & SADOWSKI, D. L. Gas-liquid two-phase Flow in microchannels Part I : two-phase Flow patterns. *Int. J. Multiph. Flow* **25**, 377–394 (1999).
125. WINTERTON, R. & MUNAWEERA, J. Bubble size in two-phase gas-liquid bubbly flow in ducts. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **40**, 437–447. ISSN : 02552701 (2001).
126. VENKATESAN, M, DAS, S. K. & BALAKRISHNAN, A. Effect of tube diameter on two-phase flow patterns in mini tubes. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **88**, 936–944 (2010).
127. EGGERS, J. & VILLERMAUX, E. Physics of liquid jets. *Reports on progress in physics* **71**, 036601 (2008).
128. JOHNSON, N., KOTZ, S & BALAKRISHNAN, N. *Lognormal distributions. Continuous Univariate Distributions (Vol. 1)* 1994.
129. ZWILLINGER, D. *CRC standard mathematical tables and formulae* (CRC press, 2002).
130. LILLIEFORS, H. W. On the Kolmogorov-Smirnov test for normality with mean and variance unknown. *Journal of the American Statistical Association* **62**, 399–402 (1967).
131. TIMMERMANS, M. E., and Lister, JR 2002. *The effect of surfactant on the stability of a liquid thread. Journal of Fluid Mechanics* **459**, 289–306.
132. LIAO, Y.-C., FRANCES, E. I. & BASARAN, O. A. Deformation and breakup of a stretching liquid bridge covered with an insoluble surfactant monolayer. *Physics of Fluids (1994-present)* **18**, 022101 (2006).
133. HAMMOND, C. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 2015–2016* 2016.
134. BIRVALSKI, M, TUMMERS, M., DELFOS, R & HENKES, R. Laminar-turbulent transition and wave-turbulence interaction in stratified horizontal two-phase pipe flow. *Journal of Fluid Mechanics* **780**, 439–456 (2015).
135. GARSTECKI, P., FUERSTMAN, M. J., STONE, H. A. & WHITESIDES, G. M. Formation of droplets and bubbles in a microfluidic T-junction—scaling and mechanism of break-up. *Lab on a Chip* **6**, 437–446 (2006).
136. CANTAT, I, KERN, N & DELANNAY, R. Dissipation in foam flowing through narrow channels. *EPL (Europhysics Letters)* **65**, 726 (2004).
137. BESSON, S., DEBRÉGEAS, G., COHEN-ADDAD, S. & HÖHLER, R. Dissipation in a sheared foam : from bubble adhesion to foam rheology. *Physical review letters* **101**, 214504 (2008).
138. LESHAN, C. & FU, X. Nonlinear MHD Kelvin-Helmholtz instability in a pipe. *Acta Mechanica Sinica* **5**, 176–190 (1989).
139. FUNADA, T & JOSEPH, D. Viscous potential flow analysis of Kelvin-Helmholtz instability in a channel. *Journal of Fluid Mechanics* **445**, 263–283 (2001).

140. MISHIMA, K. & ISHII, M. Theoretical prediction of onset of horizontal slug flow. *Journal of Fluids Engineering* **102**, 441–445 (1980).
141. KORDYBAN, E. S. & RANOV, T. Mechanism of slug formation in horizontal two-phase flow. *Journal of Basic Engineering* **92**, 857–864 (1970).
142. RAVEN, J.-P., MARMOTTANT, P. & GRANER, F. Dry microfoams : formation and flow in a confined channel. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems* **51**, 137–143 (2006).
143. GANÁN-CALVO, A. M. Perfectly monodisperse microbubbling by capillary flow focusing : An alternate physical description and universal scaling. *Physical Review E* **69**, 027301 (2004).
144. DRENCKHAN, W. & LANGEVIN, D. Monodisperse foams in one to three dimensions. *Current opinion in colloid & interface science* **15**, 341–358 (2010).
145. VUONG, S. M. & ANNA, S. L. Tuning bubbly structures in microchannels. *Biomicrofluidics* **6**, 022004 (2012).
146. WEAIRE, D & DRENCKHAN, W. Structure and dynamics of confined foams : a review of recent progress. *Advances in colloid and interface science* **137**, 20–26 (2008).
147. HUERRE, A., MIRALLES, V. & JULLIEN, M.-C. Bubbles and foams in microfluidics. *Soft matter* **10**, 6888–6902 (2014).
148. LORENCEAU, E., SANG, Y. Y. C., HÖHLER, R. & COHEN-ADDAD, S. A high rate flow-focusing foam generator. *Physics of Fluids (1994-present)* **18**, 097103 (2006).
149. MARMOTTANT, P. & RAVEN, J.-P. Microfluidics with foams. *Soft Matter* **5**, 3385–3388 (2009).
150. GAÑÁN-CALVO, A. M., HERRADA, M. A. & GARSTECKI, P. Bubbling in unbounded coflowing liquids. *Physical review letters* **96**, 124504 (2006).
151. WORTHINGTON, A. & COLE, R. Impact with a liquid surface studied by the aid of instantaneous photography. Paper II. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character* **194**, 175–199 (1900).
152. SÉON, T. & ANTKOWIAK, A. Large bubble rupture sparks fast liquid jet. *Physical review letters* **109**, 014501 (2012).
153. CLIFT, R., GRACE, J. R. & WEBER, M. E. *Bubbles, drops, and particles* (Courier Corporation, 2005).
154. VILLERMAUX, E. & BOSSA, B. Single-drop fragmentation determines size distribution of raindrops. *Nature Physics* **5**, 697–702 (2009).
155. VILLERMAUX, E. & BOSSA, B. Drop fragmentation on impact. *Journal of Fluid Mechanics* **668**, 412–435 (2011).
156. LAYES, G., JOURDAN, G. & HOUAS, L. Distortion of a spherical gaseous interface accelerated by a plane shock wave. *Physical review letters* **91**, 174502 (2003).
157. RANJAN, D., OAKLEY, J. & BONAZZA, R. Shock-bubble interactions. *Annual Review of Fluid Mechanics* **43**, 117–140 (2011).
158. GAILLARD, T *et al.* Stable Freestanding Thin Films of Copolymer Melts Far from the Glass Transition. *ACS macro letters* **4**, 1144–1148 (2015).
159. Thin Liquid Films. *Adv. Colloid Interface Sci.* **450**, 391–464. ISSN : 00018686 (1967).
160. TOBITA, H. Kinetics of Long-Chain Branching via Chain Transfer to Polymer : II. New Theory to Predict Molecular Weight Distribution. *Polymer reaction engineering* **1**, 379–405 (1993).
161. MONTEIRO, M. J. & GAVRILOV, M. Characterization of hetero-block copolymers by the log-normal distribution model. *Polymer Chemistry* **7**, 2992–3002 (2016).
162. HILL, R. M. *Siloxane Surfactants* (1999).
163. CLARSON, S., DODGSON, K & SEMLYEN, J. Studies of cyclic and linear poly (dimethylsiloxanes) : 19. Glass transition temperatures and crystallization behaviour. *Polymer* **26**, 930–934 (1985).
164. KUO, A. C. Poly (dimethylsiloxane). *Polymer data handbook*, 411–435 (1999).
165. GUENTHER, A. *et al.* A global model of natural volatile organic compound emissions. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres* **100**, 8873–8892 (1995).
166. PAPON, P., LEBLOND, J. & MEIJER, P. H. *Physique des transitions de phases : Concepts et applications* (Dunod Paris, 1999).
167. WAGNER, M. H. *The Rheology of Linear and Long-chain Branched Polymer Melts in Macromolecular symposia* **236** (2006), 219–227.
168. YURASOVA, T., MCLEISH, T. & SEMENOV, A. Stress relaxation in entangled comb polymer melts. *Macromolecules* **27**, 7205–7211 (1994).
169. MCLEISH, T. C. & MILNER, S. T. in *Branched Polymers II* 195–256 (Springer, 1999).

170. MILNER, S. & MCLEISH, T. Arm-length dependence of stress relaxation in star polymer melts. *Macromolecules* **31**, 7479–7482 (1998).
171. ARRHENIUS, S. *Über die Dissociationswärme und den Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte* (Wilhelm Engelmann, 1889).
172. ARRHENIUS, S. Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren. *Zeitschrift für physikalische Chemie* **4**, 226–248 (1889).
173. REYNOLDS, O. On the Theory of Lubrication and Its Application to Mr. Beauchamp Tower's Experiments, Including an Experimental Determination of the Viscosity of Olive Oil. *Proceedings of the Royal Society of London* **40**, 191–203 (1886).
174. WANG, J.-S. & PORTER, R. S. On the viscosity-temperature behavior of polymer melts. *Rheologica acta* **34**, 496–503 (1995).
175. BAUER, T., LUNKENHEIMER, P & LOIDL, A. Cooperativity and the freezing of molecular motion at the glass transition. *Physical review letters* **111**, 225702 (2013).
176. STAUFFER, C. E. The measurement of surface tension by the pendant drop technique. *The journal of physical chemistry* **69**, 1933–1938 (1965).
177. BASHFORTH, F. & ADAMS, J. C. *An attempt to test the theories of capillary action : by comparing the theoretical and measured forms of drops of fluid* (University Press, 1883).
178. ALEXANDRIDIS, P., ATHANASSIOU, V., FUKUDA, S. & HATTON, T. A. Surface activity of poly (ethylene oxide)-block-poly (propylene oxide)-block-poly (ethylene oxide) copolymers. *Langmuir* **10**, 2604–2612 (1994).
179. OWEN, M. J. Siloxane surface activity. *Advances in chemistry series* **224**, 705–739 (1990).
180. ROUAULT, Y. & BORISOV, O. V. Comb-Branched Polymers : Monte Carlo Simulation and Scaling. *Macromolecules* **29**, 2605–2611. ISSN : 0024-9297 (1996).
181. EÖTVÖS, R. Ueber den Zusammenhang der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten mit ihrem Molekularvolumen. *Annalen der Physik* **263**, 448–459 (1886).
182. SAUER, B. B. & DEE, G. T. Molecular weight and temperature dependence of polymer surface tension : comparison of experiment with theory. *Macromolecules* **24**, 2124–2126 (1991).
183. CHAMPOUGNY, L. *Génération et rupture de films liquides minces* thèse de doct. (Université Paris-Saclay, 2015).
184. KRÄGEL, J. & DERKATCH, S. R. Interfacial shear rheology. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **15**, 246–255 (2010).
185. BADRAN, A. A. & MARSCHALL, E. Oscillating pendant drop : A method for the measurement of dynamic surface and interface tension. *Review of scientific instruments* **57**, 259–263 (1986).
186. EGRY, I, GIFFARD, H & SCHNEIDER, S. The oscillating drop technique revisited. *Measurement science and technology* **16**, 426 (2005).
187. SOO-GUN, O. & SLATTERY, J. C. Disk and biconical interfacial viscometers. *Journal of Colloid and Interface Science* **67**, 516–525 (1978).
188. POSKANZER, A. M. & GOODRICH, F. Surface viscosity of sodium dodecyl sulfate solutions with and without added decanol. *The Journal of Physical Chemistry* **79**, 2122–2126 (1975).
189. BRAGG, W. H. & BRAGG, W. L. *X rays and crystal structure* (Bell, 1915).
190. LEIBLER, L. Theory of microphase separation in block copolymers. *Macromolecules* **13**, 1602–1617 (1980).
191. SHINOZAKI, A., JASNOW, D. & BALAZS, A. C. Microphase separation in comb copolymers. *Macromolecules* **27**, 2496–2502 (1994).
192. STANLEY, H. E. Introduction to phase transitions and critical phenomena. *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, by H Eugene Stanley, pp. 336. Foreword by H Eugene Stanley. Oxford University Press, Jul 1987. ISBN-10 : 0195053168. ISBN-13 : 9780195053166 **1** (1987).
193. GUPTA, J., SINGH, M. & SALOMONS, G. Small-Angle X-ray Scattering Study of the Microphase Separation Transition in Asymmetric Diblock Copolymers : A Model “B” Kinetic Phenomenon. *Macromolecules* **9297**, 3109–3115 (1998).
194. RATHGEBER, S., PAKULA, T., WILK, A., MATYJASZEWSKI, K. & BEERS, K. L. On the shape of bottle-brush macromolecules : Systematic variation of architectural parameters. *The Journal of chemical physics* **122**, 124904 (2005).
195. A study of generation and rupture of soap films. *Soft Matter* **10**, 2899–906. ISSN : 1744-6848 (avr. 2014).
196. DERJAGUIN, B., OBUCHOV, E, DERJAGUIN, B. & PHYSICOCHEM, M. K. A. URSS, 5 (1)(1936). *Acta Physicochim. URSS* **10**, 153 (1939).

197. SAINT-JALMES, a. *et al.* Disjoining pressures and ordering in thin liquid films containing charged diblock copolymers adsorbed at the interfaces. *Langmuir* **18**, 2103–2110. ISSN : 07437463 (mar. 2002).
198. SONIN, a. A. & LANGEVIN, D. Stratification Dynamics of Thin Films Made from Aqueous Micellar Solutions. *Europhys. Lett.* **22**, 271–277. ISSN : 0295-5075 (2007).
199. WIERENGA, P. a., BASHEVA, E. S. & DENKOV, N. D. Modified capillary cell for foam film studies allowing exchange of the film-forming liquid. *Langmuir* **25**, 6035–6039. ISSN : 07437463 (2009).
200. DELACOTTE, J. *Rôle des interfaces et du confinement dans les films liquides minces* thèse de doct. (2009).
201. VON KLITZING, R., THORMANN, E., NYLANDER, T., LANGEVIN, D. & STUBENRAUCH, C. Confinement of linear polymers, surfactants, and particles between interfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.* **155**, 19–31. ISSN : 00018686 (2010).
202. LANGEVIN, D, MARQUEZ-BELTRAN, C & DELACOTTE, J. Surface force measurements on freely suspended liquid films. *Adv. Colloid Interface Sci.* **168**, 124–134. ISSN : 0001-8686 (2011).
203. MYSELS, K. J. & JONES, M. N. Direct measurement of the variation of double-layer repulsion with distance. *Discussions of the Faraday Society* **42**, 42–50 (1966).
204. KARAKASHEV, S. I., NGUYEN, A. V. & MANEV, E. D. A novel technique for improving interferometric determination of emulsion film thickness by digital filtration. *Journal of colloid and interface science* **306**, 449–453 (2007).
205. SETT, S., SINHA-RAY, S. & YARIN, A. L. Gravitational drainage of foam films. *Langmuir* **29**, 4934–4947 (2013).
206. KEDDIE, J. L., JONES, R. A. & CORY, R. A. Size-dependent depression of the glass transition temperature in polymer films. *EPL (Europhysics Letters)* **27**, 59 (1994).
207. RADZIŁOWSKI, L., CARVALHO, B. & THOMAS, E. Structure of minimum thickness and terraced free-standing films of block copolymers. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics* **34**, 3081–3093 (1996).
208. MATTSSON, J, FORREST, J. & BÖRJESSON, L. Quantifying glass transition behavior in ultrathin free-standing polymer films. *Physical Review E* **62**, 5187 (2000).
209. NIERSTRASZ, V. A. & FRENS, G. Marginal regeneration and the Marangoni effect. *Journal of colloid and interface science* **215**, 28–35 (1999).
210. De GENNES, P.-G. On fluid/wall slippage. *Langmuir* **18**, 3413–3414 (2002).
211. CHAMPOUGNY, L., SCHEID, B., RESTAGNO, F., VERMANT, J. & RIO, E. Surfactant-induced rigidity of interfaces : a unified approach to free and dip-coated films. *Soft Matter* **3**. ISSN : 1744-683X. doi :10.1039/C4SM02661F. <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C4SM02661F>> (2015).
212. BHAMLA, M. S., GIACOMIN, C. E., BALEMANS, C. & FULLER, G. G. Influence of interfacial rheology on drainage from curved surfaces. *Soft Matter* **10**, 6917–6925 (2014).
213. SCHWARTZ, L. & ROY, R. Modeling Draining Flow in Mobile and Immobile Soap Films. *J. Colloid Interface Sci.* **218**, 309–323. ISSN : 00219797 (1999).
214. WASAN, D., a.D. NIKOLOV, LOBO, L., KOCZO, K. & EDWARDS, D. Foams, thin films and surface rheological properties. *Prog. Surf. Sci.* **39**, 119–154. ISSN : 00796816 (1992).
215. SAFOUANE, M. *Drainage des Mousses Aqueuses : Rôle de La Rhéologie du Fluide Moussant* . thèse de doct. (2003).
216. SCHEID, B. *et al.* The role of surface rheology in liquid film formation. *EPL (Europhysics Lett.* **90**, 24002. ISSN : 0295-5075 (avr. 2010).
217. SEIWERT, J., DOLLET, B. & CANTAT, I. Theoretical study of the generation of soap films : role of interfacial visco-elasticity (2013).
218. BHAMLA, M. S., GIACOMIN, C. E., BALEMANS, C. & FULLER, G. G. Influence of interfacial rheology on drainage from curved surfaces. *Soft Matter* **10**, 6917–25. ISSN : 1744-6848 (sept. 2014).
219. SEIWERT, J, KERVIL, R, NOU, S & CANTAT, I. Vertical drainage in a fluorescent soap film : Velocimetry by photobleaching. *Preprint* (2015).
220. GRANICK, S. Motions and relaxations of confined liquids. *Science* **253**, 1374–9 (1991).
221. HU, H.-W., CARSON, G. A. & GRANICK, S. Relaxation time of confined liquids under shear. *Physical review letters* **66**, 2758 (1991).
222. LUENGO, G., SCHMITT, F.-J., HILL, R. & ISRAELACHVILI, J. Thin film rheology and tribology of confined polymer melts : contrasts with bulk properties. *Macromolecules* **30**, 2482–2494 (1997).
223. RUTHS, M. & ISRAELACHVILI, J. N. in *Nanotribology and nanomechanics* 417–515 (Springer, 2008).
224. STUBENRAUCH, C., SCHLARMANN, J. & STREY, R. A disjoining pressure study of n-dodecyl- β -D-maltoside foam films. *Physical Chemistry Chemical Physics* **4**, 4504–4513 (2002).

225. STUBENRAUCH, C. & VON KLITZING, R. Disjoining pressure in thin liquid foam and emulsion films—new concepts and perspectives. *Journal of Physics : condensed matter* **15**, R1197 (2003).
226. BELTRÁN, C. M., GUILLOT, S. & LANGEVIN, D. Stratification phenomena in thin liquid films containing polyelectrolytes and stabilized by ionic surfactants. *Macromolecules* **36**, 8506–8512 (2003).
227. KRISTEN, N. & von KLITZING, R. Effect of polyelectrolyte/surfactant combinations on the stability of foam films. *Soft Matter* **6**, 849–861 (2010).
228. BERGERON, V & RADKE, C. Equilibrium measurements of oscillatory disjoining pressures in aqueous foam films. *Langmuir* **8**, 3020–3026 (1992).
229. KLITZING, R. v., KOLARIĆ, B., JAEGER, W. & BRANDT, A. Structuring of poly (DADMAC) chains in aqueous media : a comparison between bulk and free-standing film measurements. *Physical Chemistry Chemical Physics* **4**, 1907–1914 (2002).
230. BUCHAVZOV, N. & STUBENRAUCH, C. A disjoining pressure study of foam films stabilized by mixtures of nonionic and ionic surfactants. *Langmuir* **23**, 5315–5323 (2007).
231. BARBERO, G. & PANDOLFI, L. Surface viscosity in nematic liquid crystals. *Physical Review E* **79**, 051701 (2009).
232. BINDER, K., RISCH, H. L. & STEPANOW, S. Surface effects on block copolymer melts above the order-disorder transition : Linear theory of equilibrium properties and the kinetics of surface-induced ordering. *Journal de Physique II* **7**, 1353–1378 (1997).
233. DING, Y., KISLIUK, A. & SOKOLOV, a. P. When does a molecule become a polymer? *Macromolecules* **37**, 161–166. ISSN : 00249297 (2004).
234. FLORY, P. J. Thermodynamics of high polymer solutions. *The Journal of chemical physics* **10**, 51–61 (1942).
235. HUGGINS, M. L. Solutions of long chain compounds. *The Journal of chemical physics* **9**, 440–440 (1941).
236. KLEINSCHMIDT, F., STUBENRAUCH, C., DELACOTTE, J., von KLITZING, R. & LANGEVIN, D. Stratification of Foam Films Containing Polyelectrolytes. Influence of the Polymer Backbone's Rigidity†. *The Journal of Physical Chemistry B* **113**, 3972–3980 (2009).
237. AMOUROUX, N. *Etude des mécanismes de modulation de l'adhérence entre un élastomère silicone et un adhésif acrylique* thèse de doct. (1998).

Titre Écoulements confinés à haut et bas Reynolds: génération millifluidique de mousse et drainage de films minces de copolymères.

Mots-clés Moussage, millifluidique, distributions de taille de bulles, instabilités hydrodynamiques, fondu de copolymères en peigne, drainage et stabilité de films minces libres.

Résumé La mousse est un matériau fascinant nous accompagnant au quotidien depuis des siècles, mais sa complexité fait qu'il est difficile de comprendre et contrôler ses propriétés. L'objet de cette thèse expérimentale est de montrer par deux exemples que si l'on contrôle les écoulements ayant lieu lors de la génération de la mousse et pendant sa vie on peut alors avoir un très bon contrôle de ses propriétés structurales et sa stabilité.

Dans la première partie j'étudie la génération de mousse constituée de bulles micrométriques par un écoulement diphasique cyclique dans un tuyau connectant deux seringues. Cette technique permet de varier la fraction liquide sans affecter les distributions de tailles de bulle. Je montre que ces distributions sont essentiellement contrôlées par la présence de constriction dans le tuyau connectant les seringues et par les propriétés physico-chimiques de la solution moussante. Mes résultats montrent que ce n'est pas le vieillissement de la mousse mais bien les instabilités hydrodynamiques qui contrôlent la taille caractéristique des bulles. Avec diverses expériences modèles de millifluidique en régime inertiel je mets en évidence ce qui semble être un nouveau processus de fragmentation de bulles. L'accélération et la décélération des bulles lors de

leur passage dans une constriction serait le moteur de cette fragmentation. Le lien précis reste à quantifier dans de futurs travaux.

Dans un second temps je montre qu'il est possible de faire des films minces, libres et d'une grande stabilité avec un fondu de copolymère en peigne de PDMS-*g*-PEG-PPG à température ambiante, sans ajout d'agents stabilisants. Les expériences de caractérisation indiquent que c'est un liquide newtonien ayant une faible tension de surface ne présentant pas de transition de phase à température ambiante. J'ai étudié de manière approfondie le drainage de films verticaux et horizontaux, qui se fait par un écoulement laminaire du liquide confiné entre les deux interfaces liquide/air. À l'aide d'une balance à film mince microfluidique développée pour l'étude des liquides visqueux je rapporte l'apparition de stratifications dans les films très minces. Celles-ci ont la même taille que la longueur caractéristique du fondu, lié soit à la taille du polymère, soit à une micro-séparation de phase. Le drainage et la stabilité sont donc potentiellement contrôlés par cet écoulement stratifié, mais il reste à comprendre si la stratification est la conséquence d'un simple effet de confinement ou d'une micro-séparation de phase près de l'interface.

Title Confined flow at high and low Reynolds: Millifluidic foaming and drainage of thin copolymer films.

Key-words Foaming, millifluidic, bubbles size distributions, hydrodynamic instabilities, comb-like copolymer melt, drainage and stability of thin free-standing films

Abstract Foam is a fascinating matter which has been broadly used for centuries, but its complexity makes it difficult to understand and control its properties. The subject of this experimental thesis is to show through two examples that by controlling the flows during the generation and lifetime of the foam its stability and structural properties may be better controlled.

In the first part I study the generation of foams made of microscopic bubbles by a cyclic diphasic flow in a tube connecting two syringes. With this technique one can vary the liquid fractions without changing the bubble size distributions. I show that these distributions are mainly controlled by the presence of constrictions in the tubing connecting the syringes and by the physico-chemical properties of the foaming solution. My results show that the characteristic bubble size is not fixed by foam ageing effects but by hydrodynamic instabilities. With various millifluidic model experiments in the inertial regime I highlight what seems to be a new mechanism of bubble fragmentation. The acceleration and deceleration of the bubbles when going through a constriction would be the driving

effect of this process. The precise link still has to be established.

In the second part I show that it is possible to make highly stable free-standing films made of a comb-copolymer melt of PDMS-*g*-PEG-PPG, at room temperature, and without stabilising agents. The characterisation of this melt reveals that it is a newtonian liquid with a low surface tension and not subject to phase transitions at room temperature. I studied intensively the drainage of vertical and horizontal films, which is a laminar flow of the liquid confined between its two liquid/air interfaces. Using a millifluidic thin film pressure balance, developed for the study of viscous liquids, I report the formation of stratifications in very thin films. These stratifications have the same step height than the characteristic length of the melt which we measured for the bulk, linked either to the size of the macromolecules or to micro-phase separation. The drainage and stability might be controlled by this stratified flow, but we still have to understand if it results from a simple confinement effect or from an interfacially driven micro-phase separation.