



HAL
open science

Dynamique de bulles et de gouttes : méthodes de mesure et impact de la rhéologie de surface

Julian Wailliez

► **To cite this version:**

Julian Wailliez. Dynamique de bulles et de gouttes : méthodes de mesure et impact de la rhéologie de surface. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Université Paris-Saclay, 2023. Français. NNT : 2023UPASP019 . tel-04042350

HAL Id: tel-04042350

<https://theses.hal.science/tel-04042350v1>

Submitted on 23 Mar 2023

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.

Dynamique de bulles et de gouttes : méthodes de mesure et impact de la rhéologie de surface

*Bubbles and Drops dynamics : measurement methods and
impact of surface rheology*

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n°564, Physique en Île-de-France (PIF)

Spécialité de doctorat : Physique

Graduate School : Physique, Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans l'unité de recherche **Laboratoire de Physique des Solides** (Université Paris-Saclay, CNRS), sous la direction de **Emmanuelle RIO**, professeure, et la co-direction de **Anniina SALONEN**, maître de conférences.

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 16 Février 2023, par

Julian WAILLIEZ

Composition du jury

avec voix délibérative

Benoit SCHEID

Professeur, Université Libre de Bruxelles

Jean-Christophe BARET

Professeur, Université de Bordeaux

Cécile MONTEUX

Directrice de recherche, CNRS, ESPCI

Chi-Tuong PHAM

Maître de conférence, Université Paris-Saclay

Président

Rapporteur & examinateur

Rapportrice & examinatrice

Examinateur

Titre : Dynamique de bulles et de gouttes : Méthodes de mesure et impact de la rhéologie de surface

Mots clés : Bulles, Gouttes, Rhéologie de surface, Méthodes expérimentales

Résumé : La problématique à laquelle cette thèse tente de répondre est de mieux comprendre le lien entre la physico-chimie des interfaces liquides, stabilisées par des molécules tensioactives, et leurs propriétés mécaniques. Le développement de trois dispositifs expérimentaux permettant de mesurer ces propriétés de surface ou d'évaluer l'impact de la concentration en tensioactifs sur le comportement mécanique des interfaces est présenté.

Dans la première partie, nous montrons que la dynamique des molécules tensioactives peut grandement impacter la déformation de goutte sous écoulement extensionnel et qu'elle permet, dans une grande majorité des cas étudiés, de réduire les déformations subies par la goutte en comparaison du cas d'une interface homogène de même tension superficielle. Nous proposons un modèle qualitatif mêlant l'apparition de gradient de tension de surface et déplétion locale des tensioactifs aux pôles de la goutte pour décrire nos résultats.

Dans la deuxième partie, nous nous intéressons à la modélisation des interfaces liquides par un modèle de Maxwell viscoélastique en nous basant sur des mesures de réponses interfaciales par méthode de la bulle oscillante. Nous proposons ici une méthode permettant de n'effectuer qu'une seule expérience pour un système physico-chimique donné menant à une mesure moyennée de la rhéologie interfaciale. Les résultats préliminaires montrent que les mesures sont raisonnables et en accord avec à la fois les mesures effectuées sur un dispositif commercial et celles disponibles dans la littérature.

Enfin, une expérience de mûrissement de deux bulles confrontée à un modèle théorique modélisant la dynamique de vidange nous permet de remonter à la viscosité interfaciale. Nous montrons que la prise en compte des dissipations introduites par le montage expérimental est primordiale lorsque la viscosité de volume est faible (quelques fois la viscosité de l'eau).

Title : Bubbles and Drops dynamics : Measurement methods and impact of surface rheology

Keywords : Bubbles, Drops, Surface rheology, experimental methods

Abstract : The problematic that this thesis tries to answer is to better understand the link between the physico-chemistry of liquid interfaces, stabilized by surfactant molecules, and their mechanical properties. The development of three experimental devices allowing to measure these surface properties or to evaluate the impact of the surfactant concentration on the mechanical behavior of interfaces is presented.

In the first part, we show that the dynamics of surfactant molecules can greatly impact the deformation of the drop under extensional flow and that it allows, in a large majority of the cases studied, to reduce the deformations undergone by the drop compared to the case of a homogeneous interface with the same surface tension. We propose a qualitative model mixing the appearance of surface tension gradient and local depletion of surfactants at the poles of the drop to describe our results.

In the second part, we focus on the modeling of liquid interfaces by a viscoelastic Maxwell model based on measurements of interfacial responses by the oscillating bubble method. We propose here a method allowing to perform only one experiment for a given physico-chemical system leading to an averaged measurement of the interfacial rheology. Preliminary results show that the measurements are reasonable and in agreement with both measurements performed on a commercial device and those available in the literature. Finally, an experiment of ripening of two bubbles confronted with a theoretical model of the emptying dynamics allows us to trace the interfacial viscosity. We show that taking into account the dissipations introduced by the experimental setup is essential when the volume viscosity is low (a few times the viscosity of water).

Remerciements

Merci¹.

1. Pour ne pas conforter certains dans l'idée que je sois irrévérencieux, mes remerciements ne seront pas si succincts

Ces travaux n'auraient pas vu le jour sans la rencontre ni l'implication d'un certain nombre de personnes qui ont contribué, à leur façon, de près ou de loin, à faire en sorte que ce chemin soit le plus agréable possible.

D'une manière générale, le sujet de notre thèse est d'importance afin d'apprécier au mieux ces quelques années. Cependant, il ne doit en aucun cas (à mon sens) être le critère principal de choix. Bien qu'il ait une légère incidence sur le début de notre carrière en tant que scientifique, l'encadrement de la thèse aura un impact bien plus fort sur nous en tant qu'être humain. Pour cela, je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude envers Emmanuelle et Anniina, qui ont été d'incroyables directrices de thèse. Je les remercie pour leur soutien, leurs conseils, leur enthousiasme et pour toutes les nombreuses autres qualités humaines dont elles font preuve au quotidien. Merci pour la liberté que vous m'avez donnée et pour m'avoir fait autant confiance au cours de ces années.

Je remercie également Odile Stephan et Mathilde Reyssat que j'ai eu la chance d'avoir pour marraine et tutrice au cours de cette thèse. Ce comité de thèse et leurs conseils m'ont permis d'avancer sereinement dans ce travail. Merci pour votre bienveillance. Je tiens à remercier spécialement Odile pour m'avoir conseillé lors de mon orientation en master puis pour la thèse et de m'avoir laissé beaucoup de liberté lors de ma première année de master.

Je souhaite à présent remercier les membres de mon jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail et d'avoir fait leur possible pour assister à ma soutenance en présentiel. Je tiens à remercier Jean-Christophe Baret et Cécile Monteux d'avoir pris le temps de lire en détail mes travaux et pour les discussions scientifiques qui en découlèrent. Je remercie Benoit Scheid d'avoir présidé ce jury. Et je remercie Chi-Tuong Pham d'avoir suivi mes travaux de ma soutenance de stage de M2 à ma soutenance de thèse et pour sa sympathie.

Je souhaite aussi remercier les membres de l'ANR 2DVISIC dont je fais partie. Tout d'abord, merci à Marc Leonetti pour les discussions d'avancement du projet. Merci à Clément de Loubens de m'avoir accueilli à Grenoble et laissé jouer avec les expériences du labo. Merci aussi à Marc Jaeger et Paul Gang Chen pour les collaborations numériques.

Pour finir sur le plan scientifique, je souhaite remercier les étudiants auxquels j'ai enseigné et plus particulièrement ma petite armée de stagiaires. Merci à Elane, Maëva, Kheira, Roudy, Clément et Myriam. C'était extrêmement plaisant et très certainement ma mission la plus satisfaisante.

Je remercie encore une fois les personnes susmentionnées... Je me suis bien amusé !

Une autre part importante de la vie en laboratoire est la vie d'équipe. Et j'ai eu la chance d'être accueilli par l'équipe MMOI qui prend très à cœur le bien-être de personnes la constituant. J'ai aussi, et surtout, eu la chance de partager mon bureau avec un modèle de sérénité. Marie, je suis très heureux et chanceux d'avoir été à la fois ton co-thésard et co-bureau (et là, c'est pas du sarcasme). Le bureau, ayant été équipé par mes soins d'une machine à café filtre, est vite devenu un endroit incontournable de l'aile ouest du laboratoire durant la matinée. Cette transition va me permettre de remercier une partie des membres de l'équipe (toute corrélation à leur heure d'arrivée est purement fortuite). Sandrine, je te remercie pour avoir été si attentive à notre bonne santé mentale et pour tout le travail que j'ai eu la chance d'effectuer à tes côtés... Tes râleries vont un peu me manquer. Vient le tour d'Alice, que je remercie d'avoir pris la relève pour la préparation du café très matinal et pour toujours se rendre disponible lorsque l'on a besoin d'aide. Merci à Marina, que j'ai pas mal déconcentrée en allant directement faire ma pause dans son bureau. Merci pour toutes les discussions passées et celles à venir. Merci à Alexis, colocataire de Marina, d'avoir pris la relève (sans bougonner) et pour toutes les parties de fléchettes free-style en salle thésards.

Vient le tour de Suzanne, que je remercie d'être qui elle est et avec qui j'ai adoré partir en conf. Je remercie aussi Chiara pour toutes nos discussions de fin de journée et surtout les déambulations sans but qui nous ont permis de découvrir Athènes. Ensuite, je remercie Marion, pour le court partage du bureau et pour ta capacité à éviter les silences malaisants. Enfin, je remercie Théophile pour l'animation quotidienne des débats méridiens, pour ta capacité de non-jugement vis-à-vis de mon régime de trois mois de nouilles instantanées durant ma rédaction et surtout de minutieusement veiller à maintenir une petite dose d'insolence dans le quotidien de Manue. Au cours de ces trois années, j'ai aussi eu la chance de croiser le chemin de quelques autres personnes avec qui j'ai pu apprécier les, plus ou moins courtes, pauses-café : Manon, Jonas, Marion, Raphaëlle, Anastasia, Aymeric, Qizhou, Tiago, Alice, Elina, Étienne, Xavier, Léo, Hélène, Pierre, Maxime, Brendan, Quentin, Alex, ...

Un grand merci à mes amis et ma famille, pour leur amour, leur soutien moral, leurs encouragements tout au long de ces années.

Encore une fois, merci pour tout !

Table des matières

Introduction générale	1
1 Introduction à la rhéologie interfaciale	3
1.1 Interface à l'équilibre	3
1.1.1 La tension interfaciale	3
1.1.2 La pression de Laplace	4
1.1.3 En présence de tensioactifs	4
1.2 Interface hors équilibre	7
1.2.1 Relation fondamentale de la dynamique et contraintes mécaniques à l'interface	8
1.2.2 Impact des tensioactifs sur les modules rhéologiques	9
1.2.3 La rhéologie de surface : en pratique?	10
1.3 Conclusion	11
I Goutte sous écoulement extensionnel - Influence des tensioactifs	13
2 Paramètres physiques impactant la déformation d'une interface	15
2.1 Déformation d'une interface pure	15
2.2 Écart au cas de l'interface pure	16
2.2.1 La tension de surface dynamique	16
2.2.2 Les effets de la dynamique des tensioactifs en hypothèse insoluble	17
2.2.3 Les effets de viscosités interfaciales	18
2.2.4 Les effets d'interactions moléculaires	20
2.2.5 Les effets de concentration de surface et d'adsorption/désorption	20
2.2.6 Études expérimentales	22
2.3 Conclusion	24
3 Développement expérimental d'une expérience de déformation de goutte en écoulement extensionnel	27
3.1 Matériel constitutif de l'expérience	27
3.2 Méthodes expérimentales	31
3.3 Conclusion	34
4 Impact de la physicochimie sur le comportement mécanique d'une interface liquide	37
4.1 Cas d'une interface pure	37
4.2 Cas d'une interface complexe	39
4.2.1 Choix des tensioactifs	39

4.2.2	Résultats	40
4.3	Discussions	46
4.3.1	Différents mécanismes écartés	48
4.3.2	Esquisse d'un nouveau modèle de déformation de goutte	51
4.4	Conclusion	54
Conclusion et perspectives		57
II Bulle oscillante :		
Description d'une interface liquide par un modèle de Maxwell ?		
Répondre en une expérience		61
5	Mesurer la rhéologie de surface	63
5.1	Mesure de tension de surface et de rhéologie interfaciale	63
5.1.1	Quelques appareils de mesure de propriétés interfaciales	63
5.1.2	La méthode de la goutte pendante	65
5.2	Mesure de tension de surface par goutte pendante	66
5.2.1	Résolution des équations de Laplace	67
5.2.2	Nombre de Worthington	67
5.3	Mesure de la rhéologie de surface par méthode de la goutte pendante	68
5.3.1	Expérience au Tracker	68
5.3.2	Modèle de Maxwell	69
5.4	Conclusion	70
6	Développement instrumental d'une expérience de bulle oscillante	71
6.1	Description du dispositif expérimental	71
6.1.1	Éléments constitutifs	71
6.1.2	Caractérisation et comparaison au dispositif commercial	72
6.2	Mesure de la tension de surface d'une bulle montante	74
6.2.1	Protocole expérimental	74
6.2.2	Validation expérimentale	76
6.3	Mesure de la tension de surface dynamique	77
6.3.1	Interface d'un liquide pur	78
6.3.2	Interface liquide complexe	78
6.4	Conclusion	78
7	Mesures de rhéologie de surface moyennée - Modèle de Maxwell	81
7.1	Représentation de la rhéologie de surface	81
7.1.1	Traitement du signal	81
7.1.2	Représentation 3D de Maxwell	82
7.1.3	Représentation de Maxwell projetée	83
7.2	Impact de la concentration en tensioactifs sur la réponse mécanique	85
7.2.1	Tensioactif d'intérêt	85
7.2.2	Résultats préliminaires	85
7.3	Conclusion et perspectives	86
 Conclusion et perspectives		 89

III	Mûrissement de deux bulles dans un bain visqueux	91
8	Mûrissement de deux bulles dans un bain liquide	93
8.1	Les mousses	93
8.1.1	Le drainage gravitaire	94
8.1.2	La rupture de film liquide	95
8.1.3	Le mûrissement	95
8.2	Vitesse de mûrissement	95
8.2.1	Perméabilité des interfaces	96
8.2.2	Impact de la viscosité de volume	96
8.2.3	Impact de la viscosité de surface	97
8.3	Contrer le mûrissement	98
8.3.1	Impact de l'élasticité de volume	98
8.3.2	Impact de l'élasticité de surface	98
8.4	Conclusion	98
9	Dispositif expérimental et différents modèles rhéologiques	101
9.1	Description du dispositif expérimental	101
9.1.1	Éléments constitutifs du dispositif expérimental	101
9.1.2	Matériaux	103
9.1.3	Protocole expérimental	103
9.2	Modèles	104
9.2.1	Dissipation dans la conduite	105
9.2.2	Viscosité de volume	106
9.2.3	Viscosité de surface	107
10	Résultats expérimentaux et comparaisons aux modèles	109
10.1	Mûrissement dans un liquide purement visqueux	109
10.1.1	Influence de la polydispersité initiale	109
10.1.2	Influence de la viscosité de la phase continue	110
10.2	Mûrissement dans un liquide avec interfaces complexes	112
10.3	Conclusion	113
	Conclusion et perspectives	115
	Conclusion générale	117

Introduction générale

L'utilisation de détergent est omniprésente dans la vie quotidienne. Que ce soit lorsque nous nous lavons les cheveux ou faisons faire de bulles à des enfants (ou à des adultes). Lors de ces "expériences", nous faisons intervenir des interfaces liquides. Parfois une seule, dans le cas de la bulle, et d'autres fois des centaines, lors de la création d'une mousse. Comme nous le constatons à chaque fois, une importante partie de ces matériaux composés d'interfaces sont éphémères. Leur durée de vie peut varier de moins d'une seconde à plusieurs dizaines d'années dans le cas des mousses solides. Cette variabilité importante est corrélée à la résistance de ces films liquides et celle-ci dépend grandement des propriétés mécaniques que leur confère la présence de molécules stabilisantes, typiquement les molécules de savon. Ainsi, si l'on secoue un tube d'eau ou d'éthanol, par exemple, des bulles vont apparaître puis disparaître aussitôt. Rien n'empêche le liquide de s'écouler entre les bulles jusqu'à ce que celles-ci se touchent et coalescent à cause des interactions entre les deux surfaces liquide/air. Pour obtenir une stabilisation, il faut y ajouter des objets qui par répulsion soit stérique soit électrostatique vont contribuer à stabiliser les bulles. Pour que ces objets viennent à l'interface, il faut que ce soit favorable énergétiquement. Une possibilité est de choisir des objets amphiphiles car il possède, par définition, une double affinité pour la phase liquide et la phase gazeuse. Mais une faible tension superficielle n'est pas suffisante pour stabiliser une interface. Ainsi, il est impossible de faire des mousses d'huile (dont la tension de surface est d'environ $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) alors que le savon concentré ($\sim 35 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) permet de fabriquer des solutions très mousantes. C'est en réalité la dynamique des objets amphiphiles qui se trouvent à l'interface liquide/air qui permet la stabilisation de l'interface. Ces objets peuvent être des tensioactifs aussi bien que des polymères, des protéines ou des particules. Ainsi, le choix des mélanges ou de composés chimiques stabilisant permet de modifier ces propriétés et de jouer sur la stabilité de ces matériaux. Ils sont présents dans tous les produits détergents et permettent de modifier la dynamique de la création d'interfaces. C'est la rhéologie de surface qui permet de mesurer et de caractériser l'effet de cette dynamique sur les propriétés mécaniques des interfaces.

Dans ce manuscrit, nous allons présenter trois expériences différentes permettant de mettre en avant l'impact qu'ont ces tensioactifs et leurs dynamiques sur les propriétés des interfaces liquides. Chacune de ces expériences se base sur la visualisation directe de l'interface en question et sa réponse à une contrainte mécanique imposée.

La première partie de ce manuscrit s'intéresse à mesurer l'impact des tensioactifs et de leur nature sur la déformation d'une goutte sous écoulement extensionnel. Cette expérience développée entièrement au laboratoire durant mes trois années de doctorat est présentée et caractérisée ici ainsi que des mesures permettant de visualiser l'impact des tensioactifs sur la déformation de la goutte. Les résultats obtenus montrent qu'il existe des conditions expérimentales pour lesquelles la forme des gouttes ne peut pas être décrite par la tension superficielle seule, mais où la dynamique des tensioactifs est cruciale.

La deuxième partie présente la construction et la caractérisation d'une expérience de goutte pendante/bulle montante oscillante. Ce dispositif a été entièrement assemblé au laboratoire sur le modèle des dispositifs commerciaux de mesure de tension de surface. Les résultats obtenus à l'aide de notre dispositif seront comparés aux mesures obtenues à l'aide d'un appareil commercial disponible au laboratoire distribué par la société Teclis. Le but principal de ce dispositif est de pouvoir optimiser la façon dont une expérience de rhéologie de surface est faite avec des dispositifs se basant sur la méthode de goutte pendante pour remonter à la valeur de la tension de surface.

Enfin, la troisième partie consiste en la remise en place d'un projet initié par un ancien doctorant de l'équipe. Cette expérience consiste à modéliser le vieillissement de deux bulles piégées dans une matrice liquide ayant pour moteur la différence de pression de Laplace induite par leur différence de taille. Cette étude met en évidence l'impact de la mécanique des interfaces sur la dynamique du vieillissement pouvant être observée dans les mousses ou les émulsions. Nous comparons les résultats expérimentaux à des modèles développés en collaboration avec Cyprien Gay et montrons qu'ils permettent de bien capter la dynamique de vidange des deux bulles si tant est que l'on prenne en compte les dissipations introduites par le dispositif expérimental en plus de celles qui sont intrinsèques au système d'étude.

Chapitre 1

Introduction à la rhéologie interfaciale

Ce chapitre introductif a pour vocation de donner une partie des principes physiques nécessaires pour appréhender le reste du manuscrit dans de bonnes conditions, bien que d'autres, plus spécifiques, seront abordés en début de chaque partie. Après avoir défini une interface entre liquide et fluide et introduit les grandeurs permettant de les décrire, nous allons nous intéresser au comportement de ces interfaces lorsqu'elles sont soumises à des contraintes extérieures. Enfin, nous allons décrire qualitativement comment ces paramètres sont influencés par la concentration en tensioactifs dans le système.

1.1 Interface à l'équilibre

Une interface est une région de l'espace délimitant deux phases différentes. Elle peut, par exemple, être située entre une phase liquide et une phase gazeuse ou entre deux phases liquides lorsque celles-ci sont non miscibles entre elles. Ces interfaces sont caractérisées par leurs énergies de surface.

1.1.1 La tension interfaciale

Dans un liquide, la cohésion est assurée par des interactions attractives. Ces interactions peuvent être de différents types en fonction du milieu considéré (Van der Waals, liaison hydrogène, liaison ionique, liaison métallique et liaison covalente). L'énergie par molécule U peut être représentée en fonction de la distance intermoléculaire r , à l'aide du potentiel de Lennard-Jones [1] :

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{d}{r}\right)^{12} - \left(\frac{d}{r}\right)^6 \right] \quad (1.1)$$

avec ϵ le paramètre énergie de Lennard-Jones et d la distance entre deux molécules. Dans le cas d'un liquide pur en contact avec l'air, une molécule située dans le volume liquide va se voir attribuer une énergie d'interaction $E_V < 0$ résultant de ces forces cohésives. Comme illustré par la figure 1.1.a), une molécule se trouvant à l'interface eau/air va alors se voir priver d'une partie de ces interactions. L'excès d'énergie par unité de surface découlant de ce déficit d'interaction est, par définition, la tension de surface γ . On peut donc estimer l'ordre de grandeur de la tension superficielle dans le cas d'interactions de Van der Waals :

$$\gamma \sim \frac{k_B T}{2a^2} \sim 23 \text{ mN.m}^{-1} \quad (1.2)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T la température et $a = 3 \text{ \AA}$ la taille caractéristique d'une molécule d'eau [2]. La tension superficielle a pour effet de minimiser l'aire de l'inter-



FIGURE 1.1 – Représentation schématique des interactions attractives d’une molécule en volume et à l’interface d’un liquide (a). Photographies d’illustrations de la minimisation de surface par des effets de tension superficielle. (b) Photographie de gouttes d’eau à la surface d’une feuille hydrophobe. (c) Film savonneux hélicoïdal.

face puisque celle-ci possède un coût énergétique qui n’est pas favorable au système. Cette minimisation se fait compte tenu des contraintes subies par le système comme la gravité ou la pression. La forme sphérique d’une bulle ou d’une goutte est donc le résultat de cette minimisation pour un volume donné. On peut voir sur la figure 1.1.b) et .c), respectivement, la forme empruntée par une goutte d’eau reposant sur un substrat hydrophobe et la minimisation d’interface d’un film savonneux hélicoïdal soutenu par un squelette en forme de ressort.

1.1.2 La pression de Laplace

Lorsqu’une interface présente une courbure non nulle, la pression de part et d’autre n’est plus continue. Ce saut de pression se retrouve d’après l’équilibre des travaux dus aux forces de pression d’une part et aux forces capillaires d’autre part. Dans le cas où la forme de l’interface est quelconque, le saut de pression ΔP est défini par la relation :

$$\Delta P = \gamma \mathcal{C} \quad (1.3)$$

et est connue sous le nom de loi de Laplace [3], avec $\mathcal{C} = \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right)$ la courbure moyenne locale de la surface de séparation entre les deux milieux où R et R' sont les rayons de courbure principaux.

1.1.3 En présence de tensioactifs

Les molécules tensioactives sont des composés qui modifient la tension interfaciale. Ces molécules possèdent de deux parties de polarités différentes : une tête hydrophile et polaire et une queue hydrophobe et non polaire. Il existe plusieurs grandes familles de tensioactifs distinguées, par exemple, par le type de charge présent sur la tête de la molécule. Les tensioactifs cationiques et anioniques possèdent, respectivement, une charge positive et négative. Les non-ioniques ont une tête neutre tandis que les amphotères, bien que globalement neutres, possèdent les deux types de charges en quantité égale. La polarité des tensioactifs peut modifier le comportement d’une interface hors équilibre à cause de la création d’une barrière électrostatique.

Les molécules tensioactives peuvent évoluer en solution sous forme de monomère mais peuvent aussi adopter différentes configurations géométriques *via* des assemblages complexes (voir figure 1.2). Ces assemblages permettent de minimiser l’énergie du système. En volume,

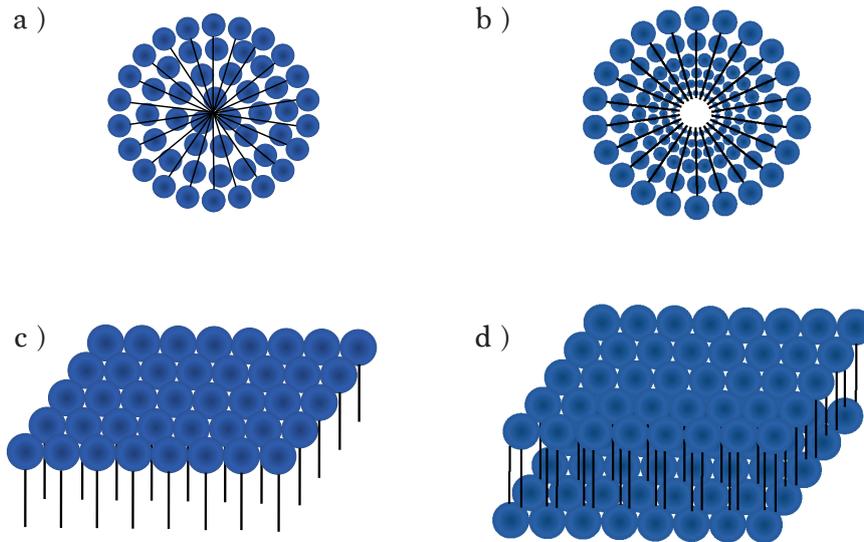


FIGURE 1.2 – Représentation schématique de diverses organisations possibles de tensioactifs en volume et en surface : a) micelle sphérique et b) micelle géante ("worm-like"). Les schémas c) et d) représentent, respectivement, les monocouches et bicouches que l'on peut retrouver à l'interface liquide.

les tensioactifs peuvent s'arranger sous forme de micelles (sphériques (a) ou arrangées en longues chaînes, appelées micelles géantes (b)).

L'ajout de tensioactifs en solution va faire diminuer la tension de surface du système jusqu'à une certaine valeur limite. La concentration à partir de laquelle cette valeur limite est atteinte s'appelle la concentration micellaire critique (CMC). Comme le montre la figure 1.3, il existe plusieurs régimes d'évolution de la tension de surface avec la concentration :

- Sans tensioactif, la tension de surface est maximale, et vaut, par exemple, $72.8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ dans le cas de l'eau pure.
- Lorsque $C < \text{CMC}$: la tension de surface décroît avec la concentration volumique, une partie des tensioactifs sont adsorbés à l'interface et les tensioactifs en volume sont sous forme de monomères.
- Lorsque $C = \text{CMC}$: la première micelle apparaît. Il s'agit d'un auto assemblage des molécules tensioactives sous formes variées comme représentées sur la figure 1.2.
- Pour $C > \text{CMC}$: la tension de surface est constante avec l'augmentation de la concentration volumique. Les tensioactifs en volume supplémentaires s'organisent sous forme de micelles.

Formalisme de Gibbs :

D'après le formalisme de Gibbs [6], le système entier peut se subdiviser en trois parties distinctes. L'interface, que l'on nommera ξ se situe entre les milieux (1) et (2), respectivement, la phase vapeur et la phase liquide. Cette interface possède ses propres grandeurs thermodynamiques. Chacune de ces trois régions possède un nombre de molécules $n_{m,i}$ de l'espèce chimique m avec $i \in \{\xi, 1 \text{ ou } 2\}$. La description thermodynamique de ce type de système se fait *via* l'enthalpie libre du système. Dans le cas des phases en volume, c'est-à-dire

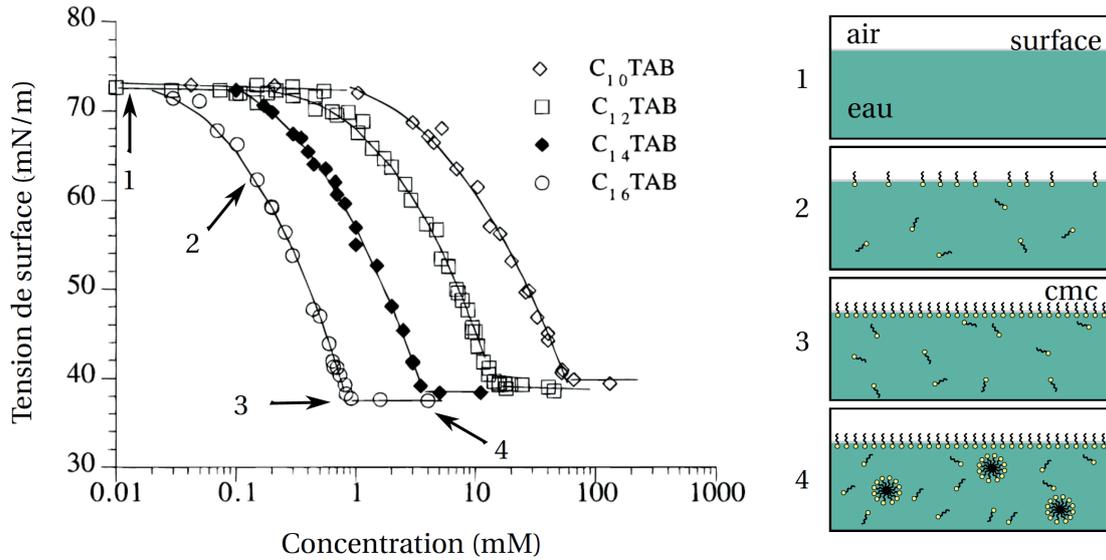


FIGURE 1.3 – Évolution de la tension de surface en fonction de la concentration volumique en tensioactifs. Les différentes régions du graphique correspondent à des comportements particuliers des tensioactifs dans le volume et en surface. 1) Liquide pur. 2) Concentration inférieure à la CMC. 3) Concentration égale à la CMC. 4) Concentration supérieure à la CMC. Figures extraites de [4, 5]

les milieux (1) et (2), l'enthalpie libre G est définie comme :

$$G_i = U + PV - TS + \sum_m \mu_{m,i} n_{m,i} \quad (1.4)$$

avec T la température, S l'entropie, P la pression, V le volume et μ_m le potentiel chimique associé à l'espèce chimique m du système étudié. De la même manière, il est possible de calculer l'enthalpie libre de l'interface (ξ), à ceci près qu'elle possède une quantité supplémentaire due à l'apparition de l'excès d'énergie de surface et que son volume est considéré comme nul. De cette façon :

$$G_\xi = U - TS + \sum_m \mu_{m,\xi} n_{m,\xi} + \gamma \mathcal{A} \quad (1.5)$$

avec \mathcal{A} l'aire de la région interfaciale. L'enthalpie libre $G(T, P, A, n_m)$ est une fonction d'état, elle ne dépend que des variables d'états T , P , A et n_m . Sa différentielle totale exacte associée est :

$$dG_\xi = -SdT + \sum_m \mu_{m,\xi} dn_{m,\xi} + \gamma d\mathcal{A} \quad (1.6)$$

De plus, le théorème d'Euler nous donne :

$$G = \sum_k \frac{\partial G}{\partial x_k} x_k \quad (1.7)$$

où les x_k sont les grandeurs extensives du système. Dans le cas d'une interface, ces grandeurs extensives sont les $n_{m,\xi}$ et \mathcal{A} . De ce fait, la différentielle totale exacte associée à l'enthalpie libre de l'interface est :

$$dG_\xi = \sum_m \mu_{m,\xi} dn_{m,\xi} + \sum_m n_{m,\xi} d\mu_{m,\xi} + \gamma d\mathcal{A} + \mathcal{A} d\gamma \quad (1.8)$$

L'égalité des équations 1.6 et 1.8 mène à la relation :

$$SdT + \sum_m n_{m,\xi} d\mu_{m,\xi} + \mathcal{A}d\gamma = 0 \quad (1.9)$$

Sur une isotherme, il n'y a pas de variation de température, $dT = 0$. Il en découle la relation :

$$d\gamma = - \sum_m \Gamma_m d\mu_m \quad (1.10)$$

avec $\Gamma_m = n_{m,\xi}/\mathcal{A}$ la concentration de surface de l'espèce m . il s'agit de la relation de Gibbs. Cette équation permet de relier la distribution de tension de surface à la concentration locale en tensioactifs sur l'interface. La quantité Γ_m est algébrique. Ceci mène à deux cas distincts :

- $\Gamma_m > 0$: on dit qu'il y a adsorption du constituant m à l'interface ou qu'il y a un excès de surface.
- $\Gamma_m < 0$: on dit qu'il y a déplétion du constituant m à l'interface.

D'une manière générale, dans la zone interfaciale, on considère un mélange composé d'un solvant et d'un soluté. La concentration de surface Γ_m étant une quantité relative, on peut s'arranger pour placer l'interface de façon à ce que Γ_{solvant} soit nulle. Dans ce cas, la relation de Gibbs s'écrit :

$$d\gamma = -\Gamma_{\text{soluté}} d\mu_{\text{soluté}}. \quad (1.11)$$

Sachant que dans les systèmes dilués [7] :

$$\mu_m = \mu_{m,0} + RT \ln(c_m) \quad (1.12)$$

avec R la constante des gaz parfaits et c_m la concentration volumique de l'espèce m dans le système, il est possible de réécrire l'équation 1.11 telle que :

$$\frac{d\gamma}{dc_{\text{soluté}}} = -\Gamma_{\text{soluté}} \frac{RT}{c_{\text{soluté}}}. \quad (1.13)$$

Cette équation d'état permet de lier le phénomène d'adsorption / désorption à la variation de tension de surface. Elle a une importance cruciale dans les écoulements de type "Marangoni" qui sont générés par des gradients de tension de surface (équation 1.18). On observe deux cas différents en cas de surconcentration en volume :

- $\Gamma_m > 0$: l'adsorption implique que $d\gamma/dc < 0$ et donc une diminution de la tension interfaciale.
- $\Gamma_m < 0$: la désorption implique que $d\gamma/dc > 0$ et donc une augmentation de la tension interfaciale.

Ces variations de tension superficielle peuvent être localisées en cas d'inhomogénéité et créer des écoulements de surface pendant la mise à l'équilibre ou la sollicitation mécanique d'une interface.

1.2 Interface hors équilibre

En présence de molécules tensioactives, la tension de surface seule ne suffit plus à décrire son comportement. La réponse de l'interface va dépendre de l'amplitude de la déformation ainsi que de la vitesse à laquelle cette déformation est exercée.

1.2.1 Relation fondamentale de la dynamique et contraintes mécaniques à l'interface

Dans le cas général de la dynamique d'un fluide, la relation fondamentale de la dynamique appliquée à un volume fluide \mathcal{V} délimité par la surface \mathcal{S} s'écrit :

$$\frac{d}{dt} \left[\iiint_{\mathcal{V}} \rho \vec{v} d\tau \right] = \iiint_{\mathcal{V}} \rho \vec{f} d\tau + \iint_{\mathcal{S}} \sigma_{ij} \cdot \vec{n} d\Sigma \quad (1.14)$$

avec ρ la masse volumique du fluide, \vec{f} la résultante des forces volumiques s'exerçant sur le volume \mathcal{V} et σ_{ij} le tenseur des contraintes appliquées sur l'élément infinitésimal de surface $d\Sigma$. Dans le cas de l'étude du comportement d'une interface fluide complexe, le tenseur des contraintes surfaciques peut s'écrire [8] :

$$\sigma_{ij}^S = \gamma \delta_{ij} + \sigma_{ij}^{\text{Bq}} + \sigma_{ij}^{\text{H}} \quad (1.15)$$

où il existe trois contributions distinctes. La première est liée à la tension de surface γ . La deuxième correspond au tenseur des contraintes de Boussinesq et traduit le comportement visqueux de l'interface. Le dernier est le tenseur de Hooke caractéristique du comportement élastique de l'interface. Dans le cas des interfaces fluides, ce dernier sera nul. Ces deux tenseurs ont pour expressions :

$$\sigma_{ij}^{\text{Bq}} = [(\eta_D - \eta_S) \nabla^S \cdot \vec{v}_S] I_{ij}^S + \eta_S \left(\nabla^S \vec{v}_S + (\nabla^S \vec{v}_S)^T \right) \quad (1.16)$$

avec \vec{v}_S le champ de vitesse sur l'interface, $I_{ij}^S = \delta_{ij} - \vec{n} \otimes \vec{n}$ le tenseur identité de surface et $\nabla^S = I_{ij}^S \cdot \nabla$ l'opérateur gradient surfacique. Dans le tenseur de Boussinesq, les paramètres η_D et η_S sont, respectivement, les viscosités surfaciques de dilatation et de cisaillement. Ces paramètres associés à la tension de surface du système caractérisent le comportement rhéologique d'une interface quelconque.

Lorsque la projection se fait sur la direction tangente à l'interface, il est nécessaire de connaître une équation d'état reliant la tension superficielle γ à la concentration de surface Γ . Une possibilité étant :

$$\gamma = \gamma_{\text{eq}} - E_{\text{Mg}} \ln \left(\frac{\Gamma}{\Gamma_0} \right) = \gamma_{\text{eq}} + E_{\text{Mg}} \ln \left(\frac{A_0}{A} \right) \quad (1.17)$$

avec γ_0 la tension de surface du système à l'équilibre, A l'aire disponible par molécule à un instant donné et A_0 lorsque le système est à l'équilibre thermodynamique. Enfin :

$$E_{\text{Mg}} = \frac{\partial \gamma}{\partial \ln(A)} \quad (1.18)$$

est l'élasticité de Gibbs-Marangoni, le dernier module caractéristique de la rhéologie interfaciale. Il quantifie la variation de la tension de surface lors d'une déformation.

La description d'une interface, dite liquide, se fait donc au travers de quatre modules de rhéologie de surface :

- la tension superficielle γ .
- la viscosité surfacique de dilatation η_D .
- la viscosité surfacique de cisaillement η_S .
- l'élasticité de Gibbs-Marangoni E_{Mg} .

1.2.2 Impact des tensioactifs sur les modules rhéologiques

Comme nous l'avons vu dans la section 1.1.3, l'ajout de tensioactifs permet de modifier la tension de surface d'un système jusqu'à atteindre une valeur limite lorsque la concentration a atteint la concentration micellaire critique. L'augmentation de la concentration en molécules tensioactives va aussi influencer, de façon non monotone, les autres paramètres de rhéologie de surface. En plus de cette dépendance en concentration, les modules caractéristiques de la rhéologie interfaciale sont impactés par la façon dont l'interface est sollicitée, c'est-à-dire qu'ils vont être fonction du mode (compression ou cisaillement) et de la fréquence d'excitation de l'interface. Nous allons décrire qualitativement ces influences et en déduire des conditions expérimentales privilégiées permettant d'isoler au maximum l'influence particulière d'un paramètre de rhéologie interfaciale.

Viscosité surfacique de dilatation η_D :

La viscosité de dilatation intrinsèque d'une interface est un paramètre dissipatif se manifestant lorsque celle-ci subit une dilatation/compression. Prenons l'exemple d'une expansion de la surface disponible. Lors d'une telle transformation, les molécules surconcentrées à la surface vont frotter les unes contre les autres et dissiper de l'énergie. Mais cette viscosité de surface intrinsèque est complétée d'une dissipation due aux échanges de tensioactifs entre surface et volume. En effet, lors d'une compression/dilatation l'interface va relaxer vers l'équilibre grâce à la réadsorption progressive de tensioactifs. Cette relaxation est retardée à cause de la viscosité dilatationnelle de l'interface qui va imposer la vitesse de retour à l'équilibre de l'interface. Cette viscosité va être impactée par la concentration en tensioactifs dans le système. En effet, on s'attend à ce que la dissipation due aux échanges de tensioactifs entre l'interface et le volume (voir figure 1.4) soit maximale pour une valeur de concentration volumique proche de la concentration micellaire critique en étant toutefois inférieure à celle-ci.

Expérience à déformation fixée avec variation de la concentration À faible concentration, il n'y a besoin que de très peu de tensioactifs pour repeupler l'interface et la dissipation est très faible. À grande concentration, le temps caractéristique d'adsorption des tensioactifs est court devant celui de la déformation, c'est-à-dire que l'interface sera quasi instantanément repeuplée par des tensioactifs initialement situés très proches de l'interface. Enfin, à concentration intermédiaire, il existe une concentration pour laquelle le temps d'adsorption est comparable au temps caractéristique associé à la déformation. C'est dans cette configuration que la quantité d'énergie dissipée sera maximale. Ce qui revient à une valeur maximale de la viscosité de dilatation.

Viscosité surfacique de cisaillement η_S :

La viscosité de cisaillement d'une interface est aussi un phénomène dissipatif ayant lieu sur l'interface dès l'instant où elle se voit imposer un cisaillement. Dans ce cas, les molécules tensioactives, arrangées en monocouche dans le cas le plus simple, vont dissiper de l'énergie par friction les unes avec les autres. Cette viscosité de surface est impactée par la concentration de surface du système. Il existe des systèmes dont la viscosité de cisaillement peut être représentée en fonction de la concentration comme sur la figure 1.4 [9, 10].

Élasticité de Gibbs-Marangoni E_{Mg} :

Nous avons vu dans la section 1.2.1 que l'élasticité de Gibbs-Marangoni faisait le lien entre variation de concentration de surface et variation de tension de surface. Cette grandeur

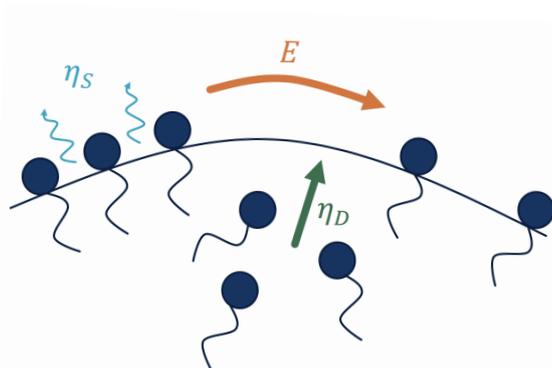


FIGURE 1.4 – Représentation schématique de la contribution des différents modules de rhéologie de surface.

est donc nécessaire pour décrire les effets Marangoni solutaux dus aux gradients de tension de surface présents sur une interface. Ce paramètre traduit la capacité qu'à une interface à maintenir des gradients de tension de surface (voir figure 1.4). À l'instar des autres paramètres de rhéologie de surface, la concentration en tensioactifs a un impact déterminant sur la création/destruction et l'amplitude des gradients de tension superficielle. Ce module dépendant quant à lui à la fois de la concentration volumique et de la concentration de surface en tensioactifs. En effet, dans son cas, le repeuplement de l'interface par adsorption ou l'homogénéisation de l'interface par diffusion de surface vont influencer son importance. Une faible concentration de surface va mener à une interface trop diluée et sera semblable à une interface homogène. Une importante concentration de volume va imposer un repeuplement rapide des interfaces et donc un faible module d'élasticité de Marangoni. Une concentration de volume intermédiaire va permettre aux gradients de se développer et de créer des écoulements à la surface. Ceci se traduit par une grande élasticité de surface. Enfin, une grande concentration de volume va permettre de repeupler l'interface assez rapidement pour ne pas laisser le temps aux gradients de se former.

Les différentes tendances des modules de rhéologies de surface vis-à-vis de la concentration et de la fréquence de sollicitation énoncées dans les paragraphes précédents sont qualitativement représentées dans la figure 1.5. On s'attend à ce que chacun des modules présente des maxima en fonction de la concentration volumique en tensioactifs et en fonction de la fréquence de sollicitation mécanique. Dans le premier cas, on s'attend à ce que les effets de transports solutaux impactent le plus la viscosité et l'élasticité de surface pour des valeurs proches de la CMC. Dans le deuxième cas, il existe, pour chacun des modules, une fréquence caractéristique où la réponse sera maximale. Cette représentation schématique est qualitative et l'ordre dans lequel les modules atteignent leur valeur maximale est arbitraire.

1.2.3 La rhéologie de surface : en pratique ?

Il existe de nombreuses méthodes expérimentales permettant d'obtenir des informations sur ces différents modules. Une partie d'entre elles seront rediscutées dans le chapitre 5. Par exemple, des modules additionnels existent pour compléter des rhéomètres de volume et cisailer la surface. Ils permettent de mesurer la viscosité de cisaillement seule. Celle-ci est en général très faible, voire non mesurable, pour des tensioactifs simples [11]. La méthode de goutte/bulle oscillante va imposer une déformation essentiellement de compression/dilatation à l'interface même si celle-ci est en réalité plus complexe. Elle permet donc de

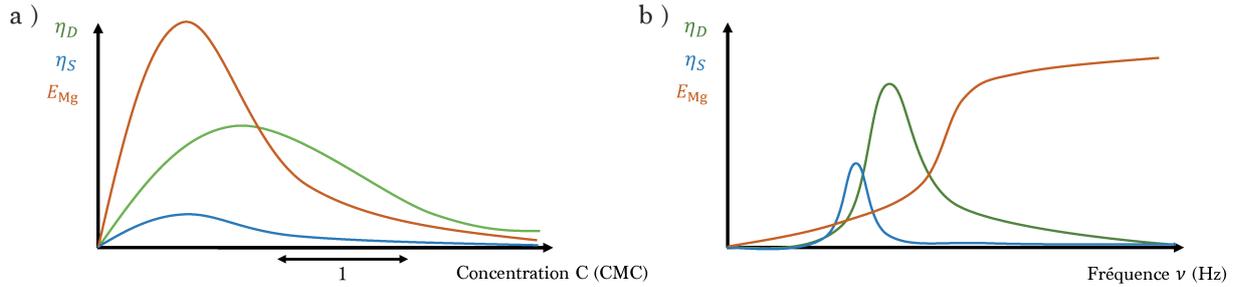


FIGURE 1.5 – Représentation qualitative de l'évolution des différents modules caractéristiques de la rhéologie de surface en fonction de la concentration (a) et la fréquence de sollicitation (b).

mesurer l'élasticité de Gibbs-Marangoni mais aussi la viscosité dilatationnelle. Cependant, cette dernière est essentiellement un paramètre effectif qui, comme expliqué précédemment, prend en compte à la fois la viscosité intrinsèque et la viscosité d'échange. Il s'agit là d'une des difficultés rencontrées, car la signature de ces deux viscosités est la même, ce qui fait que les paramètres mesurés sont en général une combinaison des deux. La viscosité dilatationnelle est donc un paramètre effectif, dépendant à la fois de la concentration en tensioactifs et de la sollicitation mécanique imposée, ce qui n'est pas caractéristique du système, mais est obtenu lorsque l'on effectue une mesure.

Une manière de mieux comprendre l'impact respectif de ce qu'il se passe en volume (viscosité d'échange) et en surface (viscosité intrinsèque) est de jouer sur la nature des tensioactifs utilisés, en choisissant, par exemple, des tensioactifs de charges différentes ou dont les queues hydrophobes sont de différentes longueurs (modification de la solubilité). Dans certains cas, cela permet de favoriser l'apparition d'un mécanisme par rapport aux autres.

1.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit les notions nécessaires à la définition des interfaces liquides. Nous avons présenté qualitativement l'impact qu'a l'ajout de tensioactifs sur les propriétés mécaniques de tels objets. Enfin, nous avons vu qu'il était impossible, expérimentalement, de distinguer les modules de rhéologie de surface intrinsèque à l'interface et l'impact de la dynamique des tensioactifs sur ces mêmes modules. Les mesures de rhéologie de surface sont particulièrement difficiles. Dans certains cas, les contributions sont comparables au bruit de mesure, dans d'autres cas tous les effets coexistent et sont indiscernables. Pour espérer réussir à accéder aux grandeurs rhéologiques interfaciales, il est nécessaire de porter une attention particulière, d'une part au contrôle des déformations imposées et d'autre part à la variation de nombreux paramètres tels que la concentration en tensioactifs et les temps caractéristiques de différents mécanismes ayant un impact sur la mécanique de l'interface. Dans cette optique, nous proposons, dans la partie 1 de ce manuscrit, une expérience de millifluidique dont la première étape est la caractérisation de l'écoulement extensionnel car c'est celui-ci qui imposera les contraintes mécaniques à l'interface liquide. Dans la deuxième partie de ce manuscrit, nous avons étudié la possibilité d'imposer une déformation aléatoire à une bulle afin de faire varier, dans une seule expérience, le temps caractéristique et l'amplitude de déformation. Enfin, la dernière partie s'intéresse à l'impact direct de la rhéologie de surface sur la dynamique de vidange de deux bulles. Là encore, il s'agit d'une expérience permettant de faire varier de nombreux paramètres expérimentaux. Il s'agit principalement

des mêmes paramètres que dans la partie 2.

Première partie

Goutte sous écoulement extensionnel - Influence des tensioactifs

Chapitre 2

Paramètres physiques impactant la déformation d'une interface

Dans cette partie, nous nous intéressons à la déformation maximale de goutte sous écoulements et aux différentes grandeurs physiques pouvant impacter cette déformation. La question que nous nous posons est de savoir comment l'écoulement externe et l'ajout de tensioactifs vont modifier la déformation de la goutte et si l'on peut réussir à faire le lien entre cette dernière et la physicochimie de l'interface.

Ce chapitre de bibliographie se concentre sur les différents mécanismes physiques permettant de modifier la déformation d'une goutte sous écoulement extensionnel. Après la description du cas d'une interface pure, nous nous intéresserons aux différents cas où la déformation peut soit être augmentée soit diminuée par l'ajout de molécules tensioactives.

Dans le chapitre 3 sont présentées les différentes étapes du développement expérimental et de la caractérisation de l'expérience de déformation de goutte sous écoulement extensionnel que j'ai développée. Enfin dans le chapitre 4 sont présentés les différents résultats obtenus à l'aide de ce dispositif expérimental permettant de mettre en évidence l'impact de la physico-chimie interfaciale sur le comportement mécanique des gouttes sous écoulement en présence de tensioactifs ainsi qu'un modèle permettant de décrire qualitativement les principaux mécanismes physiques expliquant les résultats obtenus.

2.1 Déformation d'une interface pure

En 1934, Taylor [12] s'intéresse à la formation d'émulsions sous différents types d'écoulements et ses calculs permettent de déterminer que dans le cas d'un écoulement élongationnel plan, la déformation maximale D_T subie par la goutte :

$$D_T = 2 \cdot \frac{\eta \dot{\epsilon} R}{\gamma} \frac{16 + 19\lambda}{16 + 16\lambda} \quad (2.1)$$

où $D_T = \frac{L-S}{L+S}$ caractérise la déformation géométrique de la goutte en utilisant les longueurs L et S relatives, respectivement, au grand axe et au petit axe de l'ellipse. Cette déformation est proportionnelle au nombre capillaire Ca de l'écoulement autour de la goutte de rayon R et dépend du contraste de viscosité $\lambda = \frac{\eta_{int}}{\eta_{ext}}$ entre les phases interne et externe. Dans la littérature, je n'ai trouvé aucune mesure expérimentale de cette relation sans tensioactifs (voir section 4.1). Cependant, les mesures à très haute concentration en tensioactif sont un bon moyen de vérifier cette relation en s'affranchissant à la fois des problèmes d'impuretés pouvant s'adsorber à l'interface et des effets dus à la dynamique des tensioactifs. Dans ces conditions, on attend en effet un repeuplement des interfaces rapide devant le temps expérimental. La

tension de surface est ainsi homogène et égale à la tension de surface d'équilibre à tout instant. En 2021, Lee et al. [13], sont les premiers à parvenir à vérifier cette relation dans ces conditions expérimentales en utilisant pour phase dispersée un mélange eau/glycérol (50% massique) et pour phase continue de l'acide oléique dans laquelle est ajouté du span 80 à hauteur de 1% massique afin de s'assurer un environnement riche et homogène en tensioactifs autour de la goutte.

2.2 Écart au cas de l'interface pure

Il existe plusieurs façons de s'écarter du cas pur, certains mécanismes vont augmenter la déformation tandis que d'autres vont la diminuer. Ces différents effets sont présentés dans la suite de cette section. Afin de faciliter la lecture de celle-ci, nous proposons de réécrire la prédiction de Taylor (équation 2.1) telle que :

$$D_T = \Xi \cdot \frac{\eta \dot{\epsilon} R}{\gamma} \frac{16 + 19\lambda}{16 + 16\lambda} \quad (2.2)$$

où Ξ est un préfacteur dont la valeur sera modifiée par la compétition des différents effets mis en jeu et qui influent sur la déformation. Dans le cas où $\Xi = 2$, l'interface liquide se comporte comme un liquide pur. Si $\Xi > 2$, la déformation de l'interface est plus importante que celle attendue initialement. Dans le cas contraire, si $\Xi < 2$ les déformations sont amoindries.

Le premier cas de figure, dans lequel les déformations sont plus grandes qu'avec une interface homogène, a été beaucoup étudié dans la littérature contrairement au deuxième cas, car très peu de travaux théoriques et expérimentaux font état de déformations plus faibles que dans le cas pur.

Nous pouvons donc nous intéresser aux différents mécanismes influençant la déformation de la goutte en présence de tensioactifs.

2.2.1 La tension de surface dynamique

Lors de la formation d'une interface entre deux phases liquides, cette nouvelle surface n'est pas immédiatement peuplée par les molécules tensioactives présentes dans le volume et il se passe un certain temps avant que le système ait atteint son équilibre. Ceci se traduit par l'évolution temporelle de la tension de surface caractérisant l'interface. Cette évolution peut modifier la déformation d'une goutte en écoulement extensionnel si celle-ci n'a pas atteint l'équilibre lorsqu'elle va être déformée par l'écoulement. Ce type de comportement a été mesuré et caractérisé par Brosseau et al., en 2014, dans un type d'écoulement très proche du notre [14]. Dans l'expérience développée en microfluidique, une goutte subit une extension en passant d'un canal étroit à un canal plus large. La goutte subit des expansions successives au cours de son trajet dans le circuit microfluidique. Cette expérience leur permet de mesurer la déformation au cours du temps et d'en déduire la variation de tension de surface le long du trajet. Leur étude met en évidence, comme le montre la figure 2.1, que la tension de surface peut mettre jusqu'à plusieurs heures pour se stabiliser dans le temps dans le cas de faible concentration en tensioactifs de grande masse moléculaire (Copolymère Triblock).

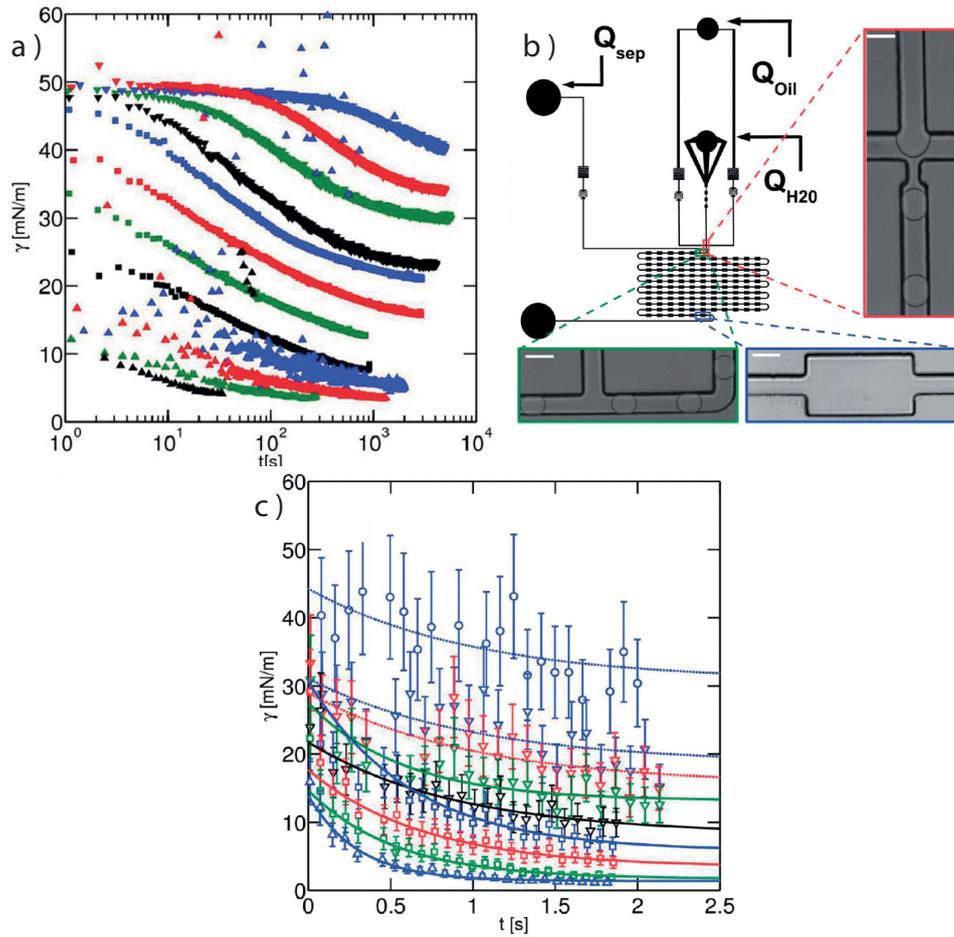


FIGURE 2.1 – Résultats expérimentaux de la mesure de tension de surface dynamique d’une solution tensioactive de PEG-PFPE (Copolymère Triblock non ionique). a) Mesure de la tension interfaciale au cours de temps par méthode de la goutte pendante. b) Représentation schématique du circuit microfluidique. L’échelle (trait blanc) est de $100\ \mu\text{m}$. c) Mesure de la tension interfaciale au cours du temps par déformations successives de goutte dans un canal constitué d’une alternance de zone d’expansion. Figure extraite de l’article de Brosseau et al. [14].

2.2.2 Les effets de la dynamique des tensioactifs en hypothèse insoluble

Afin de mettre en évidence les différents mécanismes à l’origine de ce résultat, Pawar et Stebe [15], en 1996, ont mené une étude numérique de la déformation d’une goutte en écoulement extensionnel en présence de tensioactifs insolubles. Cette étude a permis de distinguer 2 mécanismes antagonistes impactant la déformation d’une goutte dans ce type d’écoulement (figure 2.2).

- **Le tip stretching (figure 2.2.c) :** L’accumulation de tensioactif aux pointes de la goutte, par advection due à l’écoulement du fluide extérieur, va diminuer localement la tension de surface de la goutte et faciliter la déformation à ces extrémités. Ce mécanisme a tendance à augmenter la déformation.

- **La dilution de l’interface (figure 2.2.b) :** Lors de la déformation de la goutte, la création de surface induite par la transition d’une forme sphérique à ellipsoïdale contribue à

la dilution globale de l'interface. Cette dilution donnant lieu à l'augmentation de la tension de surface de l'interface, celle-ci devient plus difficile à déformer. Il s'avère que cet effet de dilution est très petit ($\delta\mathcal{A} \sim 1\%$). Le *tip-stretching* l'emporte donc toujours, ce qui explique que les déformations prédites soient toujours plus grandes que celles attendues pour une interface liquide pure.

Le cas le plus simple prenant en compte la présence de gradients de tension de surface est celui de tensioactifs insolubles, dans lequel la concentration de surface Γ est considérée comme constante. Dans ce cas, des gradients de concentration de surface peuvent apparaître. Ils résultent à la fois de l'advection des tensioactifs aux extrémités de la goutte et de la déformation de l'interface par l'écoulement visqueux qui n'est pas purement divergent (figure 2.2.a). Ces deux effets sont très grands devant la diffusion de surface (le nombre de Péclet de surface, comparant l'advection de surface à la diffusion de surface est de l'ordre de $Pe_S \sim 10^5$). Ces gradients de concentration de surface vont introduire des gradients de tension de surface et donc l'apparition de contraintes interfaciales, dites de Marangoni, modifiant la vitesse d'écoulement de l'interface liquide et donc les conditions aux limites du système au niveau de l'interface.

Le premier travail théorique rationalisant la déformation d'une goutte en écoulement extensionnel en présence de tensioactifs insolubles a été mené par Leal et Stone [16]. Ils prédisent, dans la limite des petites déformations, une déformation :

$$D_T = \frac{3Cab_r}{4 + Cab_r}, \quad (2.3)$$

avec Ca le nombre capillaire basé sur la tension de surface d'équilibre et :

$$b_r = \frac{5}{10(1 + \lambda) + 2\beta\gamma/(1 - \beta)}. \quad (2.4)$$

Le paramètre $\beta = \frac{\partial(\gamma/\gamma_w)}{\partial\Gamma}$ caractérise l'élasticité de l'interface.

On obtient ainsi un paramètre Ξ qui varie entre $\Xi = 2$, la limite de l'interface pure, et $\Xi = 2.5$, dans le cas d'une élasticité suffisamment forte pour que la contrainte de Marangoni conduise à une vitesse de surface nulle. Cette limite permet donc d'expliquer les déformations supérieures à celles du cas de l'interface pure. On note que l'effet de la baisse de tension de surface due à la présence de tensioactifs est pris en compte dans la tension de surface γ présente dans le nombre capillaire Ca . Le changement de pente, c'est-à-dire la variation du paramètre Ξ , est donc dû à une déformation supplémentaire due à la dynamique des tensioactifs.

2.2.3 Les effets de viscosités interfaciales

Comme expliqué dans l'introduction, un autre effet de la présence de tensioactifs peut être l'apparition d'une viscosité de surface. Il s'agit de la viscosité intrinsèque de la couche de tensioactifs, à nouveau dans la limite insoluble. La viscosité de surface est alors décrite par deux paramètres, la viscosité de cisaillement η_S et la viscosité de dilatation η_D . La comparaison entre la dissipation due à ces viscosités et celle dans le volume est donnée par le nombre de Boussinesq et s'écrit, dans ce cas particulier, $Bq_S = \frac{\eta_S}{\eta_R}$ pour la viscosité de cisaillement et $Bq_D = \frac{\eta_D}{\eta_R}$ pour la viscosité de dilatation. Une formule analogue à celle de Taylor et prenant en compte les effets de viscosité de surface a été calculée par Flumerfelt en 1980 [17] :

$$D_T = \frac{10}{16} \cdot \frac{\eta\dot{\epsilon}R}{\gamma} \frac{8Bq_S + 24Bq_D + 19\lambda + 16}{4Bq_S + 6Bq_D + 5\lambda + 5} \quad (2.5)$$

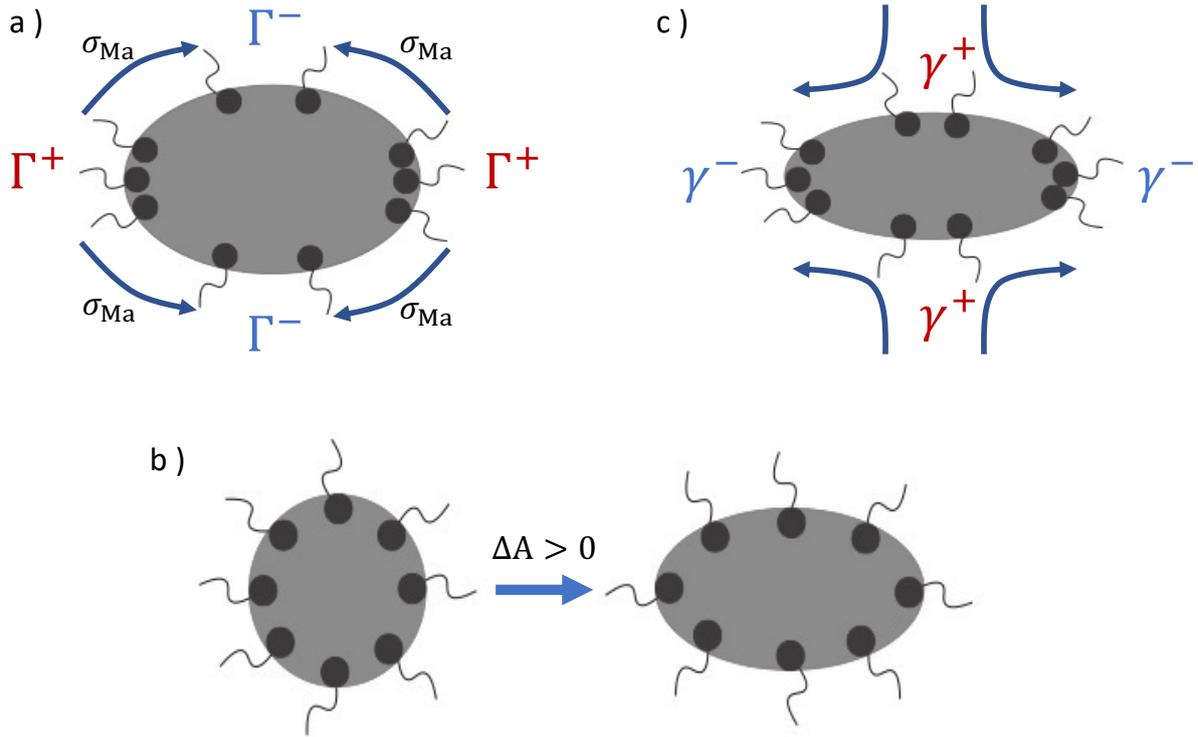


FIGURE 2.2 – Représentations schématiques des phénomènes physiques issus des effets Marangoni. Γ représente la concentration de surface, γ la tension de surface et σ_{Ma} la contrainte de Marangoni. a) Les contraintes de Marangoni. Les gradients de concentration créés sur l'interface vont induire des contraintes additionnelles au niveau de l'interface s'opposant aux contraintes de l'écoulement externe. b) La dilution de surface. Le nombre total de tensioactifs en surface étant constant, la tension de surface moyenne de l'interface va augmenter avec la surface de la goutte. c) Le tip-stretching où la diminution de la tension de surface sur les pointes de la goutte rend la déformation plus facile à ce même endroit qu'à l'équateur de la goutte.

Les effets de l'ajout de ces viscosités sur la dynamique de déformation d'une goutte sous écoulement extensionnel ont été simulés dans la thèse de Maximilien Degonville en 2018 [18]. Leurs impacts sont les suivants.

La viscosité dilatationnelle : On peut voir sur la figure 2.3, qui représente la déformation de Taylor au cours du temps d'une goutte initialement sphérique, que plus la viscosité dilatationnelle est importante, plus la déformation subie par la goutte sera grande. En effet, la variation de la déformation de Taylor vis-à-vis du Boussinesq de dilatation, c'est-à-dire de la viscosité de dilatation, est positive :

$$\frac{\partial D_T}{\partial B_{qD}} = \frac{10}{16} \frac{\eta \dot{\epsilon} R}{\gamma} \frac{48 B_{qS} + 6\lambda + 24}{(4 B_{qS} + 6 B_{qD} + 5\lambda + 5)^2} \quad (2.6)$$

La viscosité de cisaillement : Cette viscosité est liée à la friction des molécules tensioactives présentes à l'interface du système. Ce phénomène dissipe de l'énergie. En pratique, cette viscosité est très faible vis-à-vis de la viscosité de dilatation et difficilement mesurable [10]. Les résultats obtenus dans la thèse de Maximilien Degonville [18] montrent que la déformation de Taylor est amoindrie avec l'augmentation de viscosité de cisaillement (voir figure 2.3), elle a donc un effet stabilisant. En effet, la variation de la déformation de Taylor vis-à-vis du

Boussinesq de cisaillement, c'est-à-dire de la viscosité de cisaillement, est négative :

$$\frac{\partial D_T}{\partial B_{q_S}} = -\frac{10}{16} \frac{\eta \dot{\epsilon} R}{\gamma} \frac{48B_{q_D} + 36\lambda + 24}{(4B_{q_S} + 6B_{q_D} + 5\lambda + 5)^2} \quad (2.7)$$

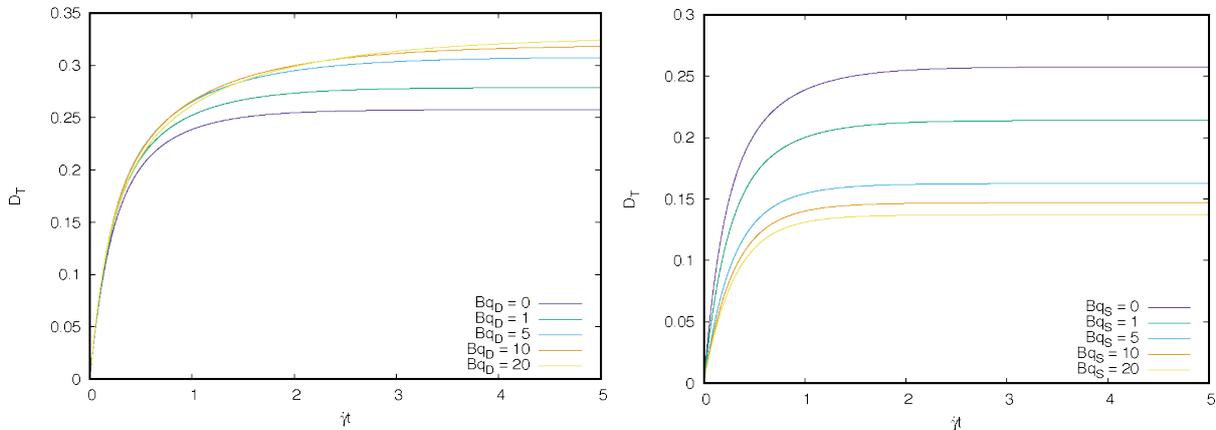


FIGURE 2.3 – Résultats numériques de la déformation de Taylor en fonction du temps adimensionné d'une goutte initialement sphérique pour différentes valeurs de (a) viscosité de dilatation (B_{q_D} variable) pour $B_{q_S} = 0$. Résultats numériques de la déformation de Taylor en fonction du temps adimensionné d'une goutte initialement sphérique pour différentes valeurs de (b) viscosité de cisaillement (B_{q_S} variable) pour $B_{q_D} = 0$. Figures extraites de la thèse de Maximilien Degonville [18].

2.2.4 Les effets d'interactions moléculaires

Dans le cas d'interactions entre tensioactifs, il existe une différence de valeur pour la barrière d'énergie nécessaire à l'adsorption ou la désorption et cette valeur dépend linéairement de la concentration de surface dans le modèle de Frumkin. Dans le cas de tensioactifs sous forme de longues chaînes saturées, des interactions cohésives ($K < 0$) de type Van der Waals peuvent exister [19, 20]. Dans le cas de tensioactifs avec des groupements latéraux ramifiés (par exemple Triton X-100) des interactions répulsives ($K > 0$) ont été observées [21]. Pawar et Stebe obtiennent des résultats numériques mettant en évidence l'impact de ces interactions sur la déformation de goutte en écoulement extensionnel [15]. Sur la figure 2.4, on peut voir l'évolution de la déformation avec le nombre capillaire en fonction de ce paramètre K . Le cas noté U est obtenu pour une tension de surface uniforme (attendu pour un liquide pur). En présence d'un K positif (respectivement négatif), ils observent une déformation plus petite (respectivement plus grande) que pour une interface liquide pure.

2.2.5 Les effets de concentration de surface et d'adsorption/désorption

Dans le cas de tensioactifs insolubles, il existe un impact de la concentration de surface sur le comportement de l'interface vis-à-vis d'une contrainte. Dans les simulations de Eggleton et Stebe [22], il apparaît dans le cas d'une concentration de surface, normalisée par la concentration de surface maximale notée Γ_∞ , inférieure à 0.5 (Figure 2.5 (a)) la déformation de l'interface est plus importante qu'attendue pour une interface pure, c'est-à-dire quand la tension interfaciale est homogène. Dans le cas où la concentration Γ est supérieure à 0.5, le comportement n'est plus le même et l'interface devient de plus en plus difficile à déformer avec l'augmentation de la concentration.

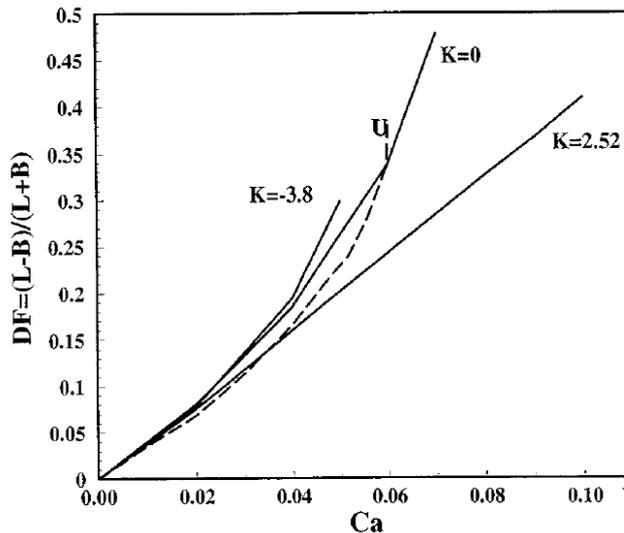


FIGURE 2.4 – Résultats numériques de la déformation de Taylor en fonction du nombre capillaire d'une goutte dans le cas d'ajout d'interactions moléculaires dans les simulations. K positif ou négatif représentent, respectivement, les interactions moléculaires répulsives ou cohésives. Le cas $K = 0$ correspond à un modèle de Langmuir. Le cas U représente le cas où la tension de surface est uniforme. Extraits de l'article de Pawar et Stebe [15].

Dans un second temps, l'étude de l'ajout d'effets d'adsorption et de désorption des tensioactifs montre qu'il existe d'autres effets impactant la déformation des gouttes sous écoulement extensionnel. Il existe 3 cas différents d'étude dans l'article de Pawar et Stebe [15]. Les auteurs font intervenir un paramètre $B = \delta/G$ qui compare le taux de désorption δ à la convection de surface G qui, dans l'article de Eggleton [23], est équivalent au taux de déformation de l'écoulement. Pour de faibles concentrations (Figure 2.6(a)) la déformation de la goutte diminue avec l'augmentation de B . Dans le cas de hautes concentrations (Figure 2.6 (b)), la variation de la déformation de la goutte vis-à-vis de B n'est plus monotone, celle-ci augmente jusqu'à $B = 0.1$ puis diminue jusqu'à $B = 1$ où l'on retrouve le comportement d'une goutte avec une interface pure. Enfin, dans le cas de concentrations intermédiaires, c'est-à-dire $\Gamma/\Gamma_\infty \sim 0.5$, suivant l'élasticité de l'interface $E = \partial\gamma/\partial\ln(C)$, représentant la sensibilité de la tension de surface aux changements de concentration, le comportement va être modifié. Sur la figure 2.7 (a) où l'élasticité est faible $E = 0.2$, la déformation de la goutte est plus importante qu'attendue, en comparaison du cas sans tensioactif, lorsque $B \leq 0.1$ et il semble que la déformation tende vers le cas pur lorsque B augmente. Sur la figure 2.7 (b), la déformation en fonction du nombre sans dimension B n'est pas monotone et passe par un maximum lorsque $B = 1$, c'est-à-dire lorsque la désorption de l'interface et la convection de surface sont du même ordre de grandeur. Cela met en évidence que les échanges surface-volume sont importants dans l'étude de la déformation d'interface liquide en présence de tensioactifs.

Dans la littérature, le travail de C. Eggleton, Y. Pawar et K. Stebe [23, 22] est le seul qui met en évidence des cas où la déformation observée est plus petite que la déformation prédite pour un liquide pur. Comme elle est la seule à inclure des effets d'adsorption/désorption dans ses modèles, on peut penser que ces effets sont cruciaux pour expliquer des valeurs Ξ

inférieures à 2, ce que nous avons observé expérimentalement, comme nous le verrons par la suite.

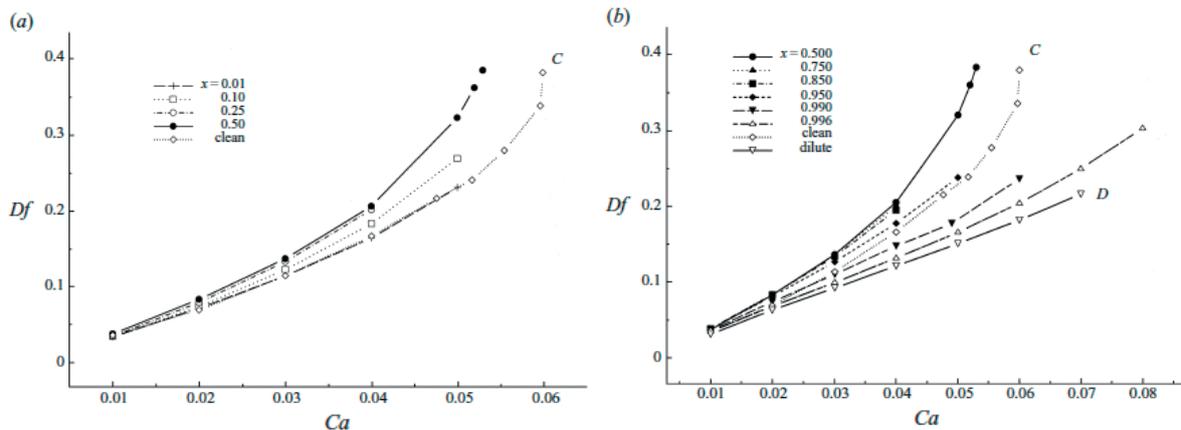


FIGURE 2.5 – Résultats numériques de la déformation de Taylor en fonction du nombre capillaire d'une goutte dans le cas d'ajout d'adsorption et de désorption dans le modèle. La courbe (C) correspond, dans les deux cas, à une interface sans tensioactif. B correspond au rapport entre le coefficient de désorption et le coefficient d'adsorption. a) Faible couverture de surface $0.01 \leq \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \leq 0.5$. b) Haute couverture de surface $0.5 \leq \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \leq 0.996$. Extraits de l'article de Eggleton et Stebe [22].

2.2.6 Études expérimentales

Dans la littérature, on trouve très peu d'études expérimentales de déformation de gouttes en écoulement extensionnel. J'ai déjà mentionné le travail récent de Lee *et al.* [13] qui ont retrouvé la prédiction de Taylor dans le cas d'une solution fortement concentrée en tensioactifs. Tregouet *et al.* [24] et Brosseau *et al.* [14] ont effectué des mesures de même type, dans des chambres élongationnelles en microfluidique et ont pu mesurer les effets de la tension de surface, respectivement, statique et dynamique sur la forme des gouttes. Tregouet *et al.* ont généré des gouttes d'huile minérale dans une solution polymère de PMAA (acide polyméthacrylique). Leur méthode est illustrée sur la figure 2.8 Ces gouttes sont ensuite déformées lors du passage d'un canal étroit (de largeur inférieure au rayon caractéristique des gouttes) à un canal large, cette déformation observée au cours du temps (compression puis dilatation) est comparée à des simulations numériques permettant d'extraire un temps capillaire caractéristique de relaxation et donc une valeur de tension de surface. De manière similaire, dans l'article [25], l'expérience est faite en utilisant différents polymères permettant de créer une enveloppe élastique autour de la goutte. Dans ce cas, la compétition entre tension interfaciale et élasticité est prise en compte à travers deux temps caractéristiques capillaire et visqueux. La comparaison de la déformation de la goutte au cours du temps aux simulations numériques permet de mesurer la tension de surface statique et l'élasticité de l'interface polymère. Quant à l'expérience Brosseau *et al.*, de l'huile fluorée HFE-7500 constitue la phase continue dans laquelle est dilué le tensioactif (PEG-PFPE : Copolymère Triblock non ionique) tandis que la phase aqueuse consiste en un mélange d'eau Millipore et d'éthanol. Leurs expériences de déformations successives permettent d'accéder aux valeurs de constantes d'adsorption et de désorption des tensioactifs.

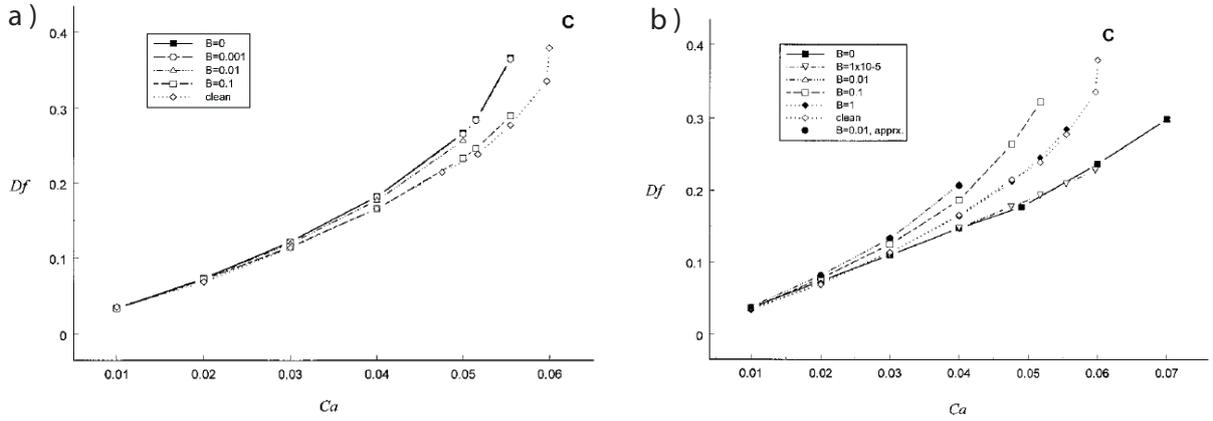


FIGURE 2.6 – Résultats numériques de la déformation de Taylor en fonction du nombre capillaire d'une goutte dans le cas d'ajout d'adsorption et de désorption dans le modèle. La courbe (C) correspond, dans les deux cas, à une interface sans tensioactif. B correspond au rapport entre le coefficient de désorption et le coefficient d'adsorption. a) Faible couverture de surface $\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} = 0.1$. b) Grande couverture de surface $\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} = 0.99$. Extraits de l'article de Pawar et Stebe [23].

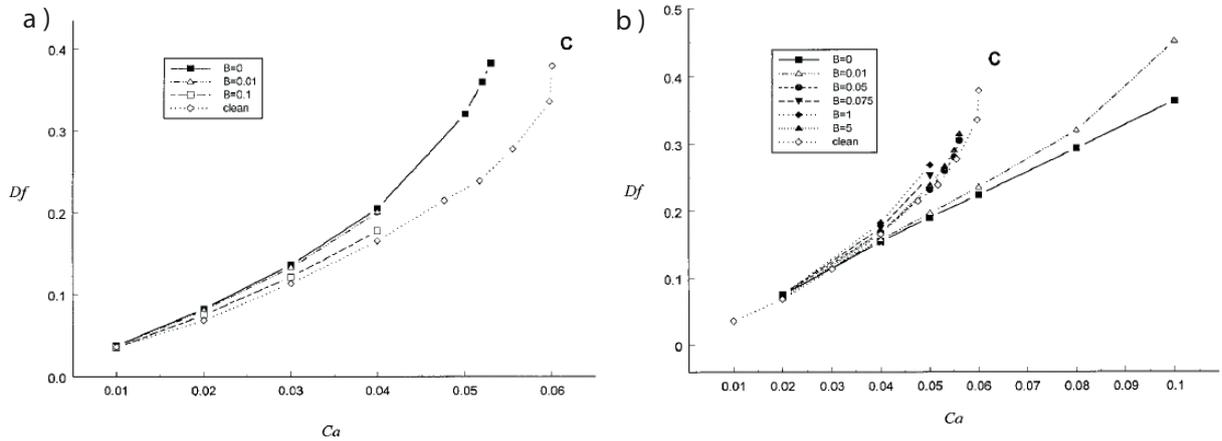


FIGURE 2.7 – Résultats numériques de la déformation de Taylor en fonction du nombre capillaire d'une goutte dans le cas d'ajout d'adsorption et de désorption dans le modèle. Dans les deux cas, la concentration de surface est fixée à $\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} = 0.5$. La courbe (C) correspond, dans les deux cas, à une interface sans tensioactif. B correspond au rapport entre le coefficient de désorption et le coefficient d'adsorption. a) Faible élasticité $E = 0.2$ b) Grande élasticité $E = 8.0$. Extraits de l'article de Eggleton et Stebe [23].

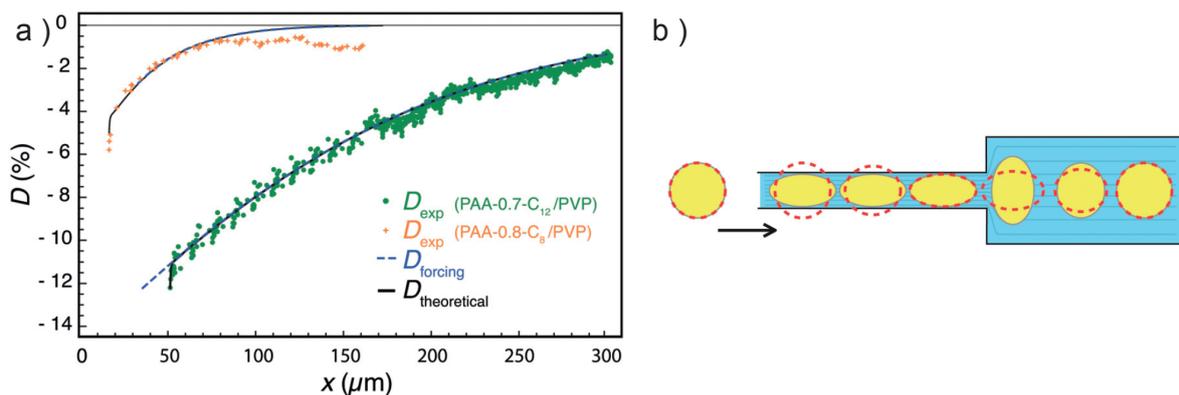


FIGURE 2.8 – Mesure de déformation en fonction de la position dans un canal élongationnel en microfluidique. a) Mesure de déformation en fonction de la position (points) et comparaison au modèle théorique (traits). b) Schéma de la chambre élongationnelle et de la déformation de la goutte en fonction de sa position dans l'écoulement. Extraits de l'article de Tregouet *et al.* [25].

D'autres travaux de l'équipe de Leal [26, 27] utilisant la géométrie de l'écoulement extensionnel plan, comme nous le faisons, font le lien entre la déformation de Taylor et le nombre capillaire et s'intéressent, entre autres, à l'impact des tensioactifs sur la déformation de la goutte afin de mieux contrôler et optimiser la fabrication d'émulsions. Leurs conclusions s'accordent sur le fait qu'il est difficile d'établir une loi d'échelle permettant de prédire exactement le comportement de la déformation de la goutte à cause des effets liés à la dynamique des tensioactifs et, entre autres, à cause de l'apparition du phénomène de tip-stretching. Ce phénomène n'étant pas toujours observé lors des expériences, une façon de le vérifier et de quantifier son impact sur la déformation de la goutte a été proposé par Hu et Lips [28] qui ont mesuré la différence des longueurs d'axes longs entre le contour expérimental de la goutte et l'ellipse permettant d'obtenir le meilleur ajustement de forme.

2.3 Conclusion

Le tableau 2.1 synthétise les différents mécanismes mis en jeu lors de la déformation de goutte en présence de tensioactifs. Il montre leur effet sur la valeur maximale de cette déformation ainsi que les différents travaux expérimentaux et numériques qui ont exploré ces mécanismes et dont une grande partie a été présentée dans ce chapitre.

En ce qui concerne le travail théorique, on note que :

- tous les travaux théoriques ont été développés dans le cadre de tensioactifs insolubles.
- toutes les prédictions qui font intervenir soit des gradients de tensioactifs soit des viscosités de surface, donnent des déformations supérieures à celles attendues pour des liquides purs.
- les deux mécanismes antagonistes en jeu sont le *tip-stretching* qui engendre une augmentation de la déformation et la dilution de l'interface qui engendre une diminution de la déformation. Manifestement, le premier l'emporte toujours. Dans le cas des tensioactifs insolubles, on peut ajouter les effets de tension de surface dynamique qui mènent à une tension de surface plus grande qu'attendu si les gouttes n'ont pas séjourné suffisamment longtemps dans l'écoulement pour que la concentration de surface en tensioactifs ait atteint la concentration de surface d'équilibre. Ce troisième mécanisme mène à une déformation moins importante que celle qu'on attendrait pour un liquide pur.

En ce qui concerne le travail numérique, qui a beaucoup été développé par K. Stebe et son équipe, on remarque que les effets prédits sont beaucoup plus variés. En particulier, la présence d'échanges des tensioactifs entre surface et volume ou d'interactions additionnelles entre les tensioactifs permet d'observer des déformations plus petites que celles attendues pour un liquide pur.

Lors de mes recherches bibliographiques, j'ai trouvé peu de travaux expérimentaux, en particulier en présence de tensioactifs solubles. La section 4.2.2 dans laquelle je présente mes résultats pour différents tensioactifs permet donc d'étoffer significativement le nombre de résultats expérimentaux présents dans la littérature. Nous verrons que nous y voyons des cas variés avec des déformations qui sont toujours linéaires avec le nombre capillaire, mais qui peuvent être soit supérieures soit inférieures au cas de la déformation d'une interface avec une tension de surface homogène.

TABLE 2.1 – Tableau récapitulatif des mécanismes impactant la déformation de goutte sous écoulement extensionnel.

Mécanisme	Impact sur Ξ	Etude numérique	Etude expérimentale
Tension de surface dynamique	–		[14]
Effets de la dynamique des tensioactifs (modèle insoluble) :			
- Contraintes de Marangoni	– et +	[15, 22, 23]	[28]
- Tip stretching	+	[15, 22, 23, 29]	[26, 27, 28]
- Dilution de surface	–	[15, 16, 22, 23, 30]	[28]
Viscosités interfaciales :			
- Dilatationnelle	+	[17, 18]	
- Cisaillement	–	[17, 18]	
Interactions moléculaires :			
- Cohésive	+	[15]	
- Répulsive	–	[15]	
Concentration de surface :			
- $\Gamma/\Gamma_\infty \leq 0.95$	+	[22, 23]	
- $\Gamma/\Gamma_\infty > 0.95$	–	[22, 23]	
Compétition Désorption / Adsorption :			
- Faible couverture de surface (~ 0.1)	+	[23]	
- Importante couverture de surface (> 0.99)	– et +	[23]	
- Moyenne couverture de surface (~ 0.5) :			
- Faible Elasticité	–	[22, 23]	
- Grande Elasticité	– et +	[22, 23]	

Chapitre 3

Développement expérimental d'une expérience de déformation de goutte en écoulement extensionnel

L'objet de ce chapitre est de présenter le développement d'une expérience en millifluidique permettant de mesurer la déformation de gouttes uniques dans un écoulement extensionnel bien contrôlé.

Ce développement et la caractérisation instrumentale de ce chapitre constituent une partie importante de ce travail de thèse. Le projet ayant été initié à mon arrivée au laboratoire, la mise en place et le développement de toute cette expérience a eu lieu lors de ces trois dernières années. Le développement de puces millifluidiques a été fait en collaboration avec Sandrine Mariot, ingénieure au laboratoire.

3.1 Matériel constitutif de l'expérience

Avant de débiter la caractérisation fine de l'expérience, il est nécessaire de connaître les éléments constitutifs du dispositif expérimental. Une attention particulière a été apportée à la partie relative à l'imagerie puisque l'analyse qui va en découler s'appuie sur l'observation directe de la déformation des gouttes d'eau dans l'huile sous écoulement extensionnel.

Puces millifluidiques :

Dans cette étude, le choix du matériau des puces millifluidiques s'est porté sur le polyméthacrylate de méthyle, plus communément appelé plexiglas ou PMMA. Celui-ci est totalement transparent dans l'optique visible, vieillit très lentement à la lumière ambiante et possède une rigidité importante et des propriétés mécaniques faiblement variables vis-à-vis de la température. Ces propriétés mécaniques sont intéressantes dans notre cas, car il est important que les canaux millifluidiques ne se déforment pas sous la contrainte fluide afin de maintenir un écoulement bien contrôlé. Ce type de problème peut être rencontré lorsque l'on utilise des puces en PDMS, celui-ci possédant un module d'Young plus faible que celui du PMMA ($E_{\text{PDMS}} \approx 1 \text{ MPa}$ et $E_{\text{PMMA}} \approx 1 \text{ GPa}$) [31].

Jonction-T : une jonction-T [Fig. 3.1] est utilisée pour la fabrication de l'émulsion d'eau dans l'huile. Le choix de la fabrication de ces puces vis-à-vis de l'utilisation d'une jonction-T industrielle s'est fait pour des raisons de visualisation. Il est important dans notre expérience d'avoir une visualisation directe de la génération des gouttes afin de pouvoir contrôler la fréquence de génération de celles-ci ainsi que leur distribution de taille.

Dans notre cas, il est avantageux de fabriquer une émulsion peu dense. En effet, lorsque la densité est trop grande, les gouttes peuvent se rapprocher suffisamment pour coalescer ou pour déformer fortement les gouttes qui précèdent et suivent. Cela affecte aussi l'écoulement et j'ai pu noter un impact important sur la bonne reproductibilité des résultats. J'ai donc opté pour une puce dans laquelle les gouttes peuvent être générées manuellement à la demande.

La fabrication de cette puce consiste en deux perçages perpendiculaires. Tout d'abord, le canal principal traverse la puce de part et d'autre, ensuite le canal secondaire part d'un côté de la plaque de plexiglas jusqu'à l'intersection avec le canal principal. Puis, nous élargissons chacune des extrémités extérieures des canaux pour utiliser des connecteurs millifluidiques facilitant le raccordement de cette puce avec les autres éléments du montage expérimental. Enfin, l'insertion d'un capillaire effilé dans le canal secondaire nous permet à la fois de modifier le diamètre interne du canal sans modifier la géométrie complète de la puce et de pouvoir positionner l'extrémité du capillaire à une distance voulue de la paroi. En effet, une quantité importante dans la génération des gouttes en jonction-T est le volume de la constriction [32]. Plus ce volume est faible, plus la taille des gouttes générées pourra être petite. Dans nos expériences, nous ne cherchons pas à avoir une taille de goutte monodisperse, au contraire, il nous est avantageux de pouvoir explorer une gamme de taille assez étendue car notre paramètre de contrôle, le nombre capillaire Ca , en dépend linéairement. Pour cela, un contrôleur de pression de type OB1 de la marque Elveflow est connecté sur le canal secondaire de la jonction. Son utilisation permet d'exercer une surpression manuelle et contrôlée grâce à son logiciel, tout ceci contribuant à créer le système de goutte sur demande. Comme le montre la figure 3.2, un appui manuel plus ou moins prolongé permet de créer des créneaux de surpression de temps variable. Les gouttes créées ont alors une taille variable (entre $50 \mu\text{m}$ et 1 mm) et la distance entre goutte est simplement contrôlée par le temps d'attente entre deux surpressions. Il s'agit d'un paramètre important puisque la taille de la goutte apparaît dans le nombre capillaire et par conséquent dans la déformation de la goutte (voir section : 2.1).

Écoulement extensionnel : Cette puce est l'élément principal de l'expérience (voir figure 3.3), c'est dans celle-ci que se situe la zone d'étude. Pour sa fabrication, nous avons usiné une plaque de PMMA afin d'obtenir des canaux principaux de 2 mm par 2 mm . Le choix de ces dimensions étant fait afin que les nombres sans dimensions permettant de caractériser l'écoulement et l'impact que celui-ci aura sur les objets qu'il contient soient du bon ordre de grandeur. En effet, ces deux nombres¹ sont le nombre de Reynolds $Re \sim 2.10^{-3}$ et le nombre capillaire $Ca \sim 10^{-1}$. Cela nous permet, dans le cas du nombre de Reynolds, de nous assurer que l'écoulement est un écoulement de Stokes [33] et que, dans le cas du nombre capillaire, les contraintes que nous allons imposer à notre objet sont suffisantes pour induire une déformation suffisante à notre objet, et donc mesurable, sans pour autant aller jusqu'à la fracture. Les entrées n°2 et n°3 permettent l'injection de phase continue afin de pouvoir modifier le nombre capillaire caractéristique de l'écoulement, et donc la contrainte imposée aux gouttes dans l'écoulement, sans avoir un impact sur la génération des gouttes au niveau de la jonction-T (en amont). Ces deux entrées permettent aussi de centrer facilement les gouttes dans l'écoulement, ce qui est primordial dans cette expérience. L'entrée n°1 est la principale, c'est par celle-ci qu'est injectée l'émulsion diluée. Enfin, l'entrée n°4 permet d'injecter la phase continue qui constituera le contre-écoulement. Le débit d'injection de la voie n°4 correspond à la somme des débits injectés par les voies n°1, 2 et 3.

1. Dans ces calculs : $\rho = 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$, $U = \dot{\epsilon}R \sim 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $L = 2 \text{ mm}$, $\eta = 1 \text{ Pa.s}$ et $\gamma = 10 \text{ mN.m}^{-1}$

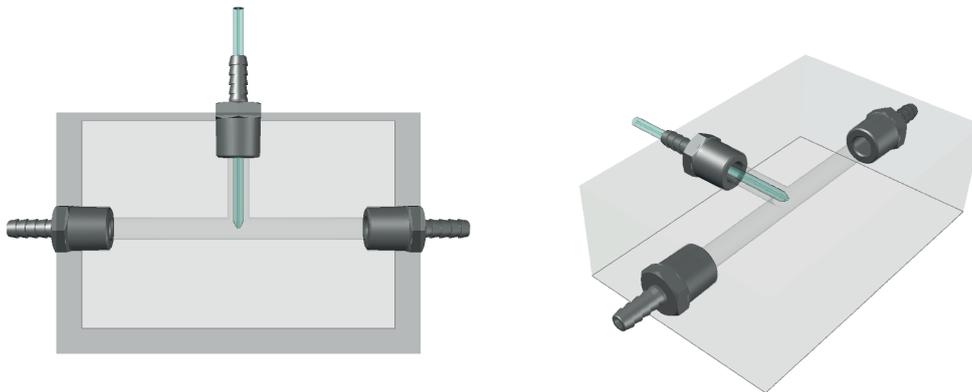


FIGURE 3.1 – Représentation 3D de la puce millifluidique de la jonction-T. Un capillaire effilé est placé dans le canal secondaire afin de réduire le diamètre d'injection de la phase dispersée dans l'émulsion.

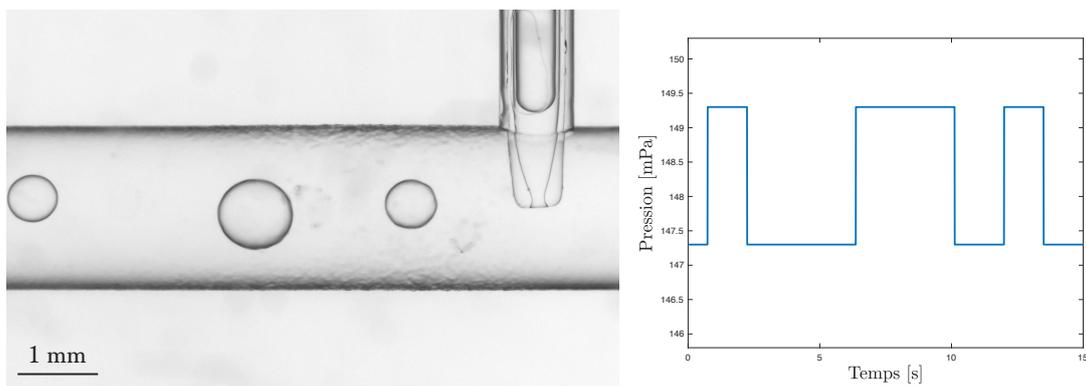


FIGURE 3.2 – Gauche : Photographie de la génération de gouttes polydisperses à l'intérieur d'une jonction-T. Droite : Profil de pression d'injection de la phase dispersée dans l'écoulement permettant la génération des gouttes de tailles variées. Le diamètre du canal principal est de 2 mm.

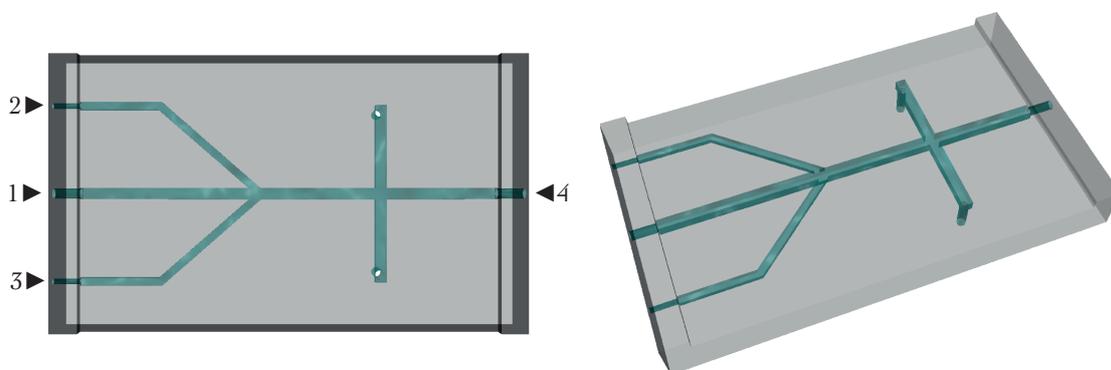


FIGURE 3.3 – Représentation 3D de la puce millifluidique de l'écoulement extensionnel. À gauche, les entrées 2 et 3 permettent la dilution de l'émulsion injectée par l'entrée 1. L'entrée 4 permet de créer le contre écoulement. La largeur du canal principal est de 2 mm.

Pousse-seringues :

Dans le domaine de la fluidique, une des manières permettant le déplacement de volume fluide est l'utilisation de pousse-seringue. Ils ont l'avantage, dans notre cas, de pouvoir être pilotables manuellement en débit. Dans cette expérience, deux références de pousse-seringues ont été utilisées :

- AL1000 de World Precision Instruments (Voies 1, 2 et 3)
- D-401833 de Harvard Apparatus (Voie 4)

Ces choix ont été faits afin de minimiser les coûts et d'optimiser les performances de l'expérience dans les gammes de débits utilisées. En effet, il est nécessaire de choisir un pousse-seringue pouvant atteindre des débits importants sur l'entrée n°4 de l'écoulement extensionnel afin de contre-balancer les 3 débits injectés par les voies 1, 2 et 3, mais aussi de pouvoir exercer une force importante sur la seringue pour mettre en mouvement les liquides visqueux. Dans nos expériences, la viscosité maximale des huiles silicones utilisées sera de l'ordre de 1 Pa.s. Le liquide est éjecté par des tuyaux raccordés aux extrémités des voies perpendiculaires. Un écoulement extensionnel est ainsi créé au croisement des deux canaux.

Caméra :

La mesure des déformations des gouttes dans l'écoulement se fait par imagerie optique. Les phénomènes étant rapides (environ 1 seconde). Nous avons choisi de travailler avec une caméra de la marque Basler, imageant en noir et blanc à la résolution de 2 mégapixels et à la vitesse maximale d'acquisition de 165 images par secondes. Ces caméras ont l'avantage d'être peu onéreuses et peu encombrantes, ce qui les rend pratiques pour la mise en place d'expériences.

Source lumineuse :

Il est nécessaire d'allier notre caméra à une source lumineuse capable de fournir une importante quantité de photons par unité de temps afin de pouvoir imager nos objets dans les meilleures conditions possibles. Un paramètre important à considérer lors de l'imagerie d'un système physique est d'utiliser au mieux le nombre de nuances disponibles dans l'encodage de l'image, c'est-à-dire 256 nuances de gris pour une image en noir et blanc car celle-ci sont encodées en 8-bits. Afin d'obéir à cette condition, il est possible de jouer à la fois sur l'intensité de la source lumineuse et sur le temps d'acquisition de la caméra, en faisant attention à ce que le temps d'ouverture du shutter ne soit pas supérieur au temps d'acquisition d'une image et surtout à ne pas saturer l'image (beaucoup de pixels à 255). Pour cette expérience, nous travaillons avec une source lumineuse de la marque PHLOX (Ref : LedW-BL-50x50-LLUB-Q-IR-24V) principalement utilisée pour de l'imagerie par caméra rapide.

Objectif télécentrique :

Le dernier constituant de l'expérience, mais dont l'importance est capitale, est l'objectif télécentrique (de la marque Edmund Optics, Ref : SilverTL 1.Ox). Ce type d'objectif a pour avantage de ne sélectionner que les rayons lumineux parallèles ce qui permet de résoudre spatialement les interfaces des objets avec précision. Ces objectifs sont très utilisés en métrologie du fait qu'ils sont construits pour fournir une projection orthographique, c'est-à-dire que le grossissement est indépendant de la distance entre l'objet et l'objectif. Dans notre cas, ils permettent de détecter avec précision la position de l'interface.

3.2 Méthodes expérimentales

Mesure de viscosité de l'huile silicone :

Au cours de cette étude, nous avons utilisé comme phase continue des huiles silicone méthyl-terminée de chez CarlRoth (voir figure 3.5), cette huile possède une densité $\rho = 0.98$ qui est proche de celle de l'eau, cela nous avantage afin d'éviter la sédimentation des gouttes d'eau dans les canaux millifluidique de notre montage, cependant cela est handicapant dans le cas de la mesure de la tension interfaciale par goutte pendante/montante (voir section 6.2). La viscosité de ces huiles étant sensible à la température, il était nécessaire de caractériser le système en faisant varier celle-ci étant donné que la température des salles d'expériences du laboratoire est légèrement influencée par les saisons. Nous avons donc utilisé un rhéomètre Anton Paar 301 en géométrie Couette Double-Gap pour mesurer la viscosité en fonction de la température (voir figure 3.4). Les taux de cisaillement utilisés dans la suite se situent entre 0.5 s^{-1} et 6 s^{-1} . Les huiles ont bien un comportement newtonien sur deux ordres de grandeur de taux de cisaillement autour de cette valeur, comme attendu.

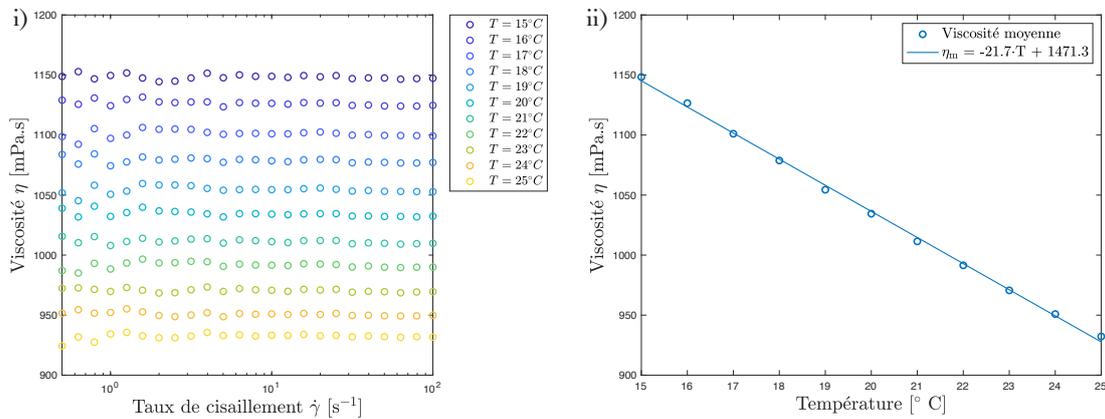


FIGURE 3.4 – Mesure de la viscosité de l'huile silicone M1000 de chez CarlRoth en fonction de la température. i) Viscosité de l'huile en fonction du taux de cisaillement pour différentes températures. ii) Viscosité de l'huile en fonction de la température.

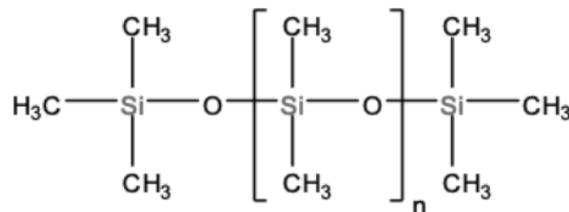


FIGURE 3.5 – Formule semi-développée d'un monomère de Polydiméthylsiloxane méthyl-terminé.

Mesure de la tension interfaciale Eau / Huile :

Afin de caractériser plus précisément l'interface des gouttes d'eau générées à l'aide de la jonction-T, nous mesurons la tension interfaciale statique entre notre solution aqueuse et

l'huile silicone à l'aide de la méthode de la goutte pendante. Cette méthode de mesure est approfondie dans la section 5.2 de la partie de ce manuscrit.

La mesure de la tension de surface liquide/liquide repose sur les mêmes principes physiques que pour une interface liquide/air. La compétition entre les effets gravitaire et capillaire va donner une forme particulière (laplacienne) à notre goutte d'eau plongée dans un bain d'huile. La résolution numérique de l'équation de Laplace caractérisant la forme de la goutte ne va alors reposer que sur la valeur de la tension de surface. La mesure de cette dernière est obtenue grâce à l'utilisation d'un plugin ImageJ nommé "Pendant Drop" [34].

Caractérisation de l'écoulement élongationnel :

Maintenant que l'objet de notre étude est généré à l'aide de la jonction-T, nous allons pouvoir nous intéresser à l'écoulement extensionnel.

Il s'agit d'un écoulement classique en microfluidique, utilisé tant par les expérimentateurs que les numériciens. Ce type d'écoulement est caractérisé par un champ de vitesse pouvant s'écrire :

$$\vec{V} = \varepsilon_x \vec{x} - \varepsilon_y \vec{y} = \dot{\varepsilon}(\vec{x} - \vec{y}) \quad (3.1)$$

Il s'agit donc d'un écoulement symétrique (en croix) possédant un point de vitesse nulle en son centre. Cette particularité est un atout pour le piégeage de goutte, en effet, la goutte va ralentir et lorsque celle-ci arrivera bien centrée *via* le canal d'injection elle pourra alors se maintenir au centre de l'écoulement le temps d'atteindre un régime de déformation stationnaire.

Dans la suite de cette section, nous allons principalement caractériser l'écoulement en utilisant la méthode de la PIV afin de lier le débit de l'écoulement, qui est notre paramètre de contrôle principal, avec son taux de déformation.

Mesure du champ de vitesse La caractérisation de l'écoulement élongationnel a été faite à l'aide de particule de polystyrène de diamètre [50 - 80] μm mélangées à des huiles silicones de différentes viscosités de la marque CarlRoth. Les viscosités des huiles utilisées pour les expériences sont de 500 cSt et 1000 cSt.

La première étape de cette caractérisation consiste à filmer l'écoulement pendant un temps t (voir figure 3.6.i) et d'analyser les images à l'aide de codes PIV² permettant d'extraire des trajectoires de particule de l'entrée à la sortie de la zone d'intérêt (voir figure 3.6.ii). Dès l'instant où les trajectoires, le pas de temps et l'échelle de l'image sont connues, il est possible d'obtenir le champ de vitesse locale de l'écoulement (figure 3.6.iii). Enfin, à partir de ce champ de vitesse locale, nous pouvons extraire la cartographie de vitesse moyenne afin de pouvoir visuellement nous rendre compte de la qualité de l'écoulement élongationnel (figure 3.6.iv).

Mesure du taux de déformation La mesure du champ de vitesse au centre de l'écoulement élongationnel nous permet de lier le débit de l'écoulement, imposé par l'utilisation des pousse-seringues, au taux de déformation de l'écoulement. On s'attend à ce que ce taux de déformation impacte la déformation de goutte en écoulement extensionnel (voir section 2.1).

2. développés par John Crocker et David Grier (disponibles à l'URL : <https://physics.emory.edu/faculty/weeks/idl/>) et dont les méthodes numériques sont explicitées dans l'article [35]

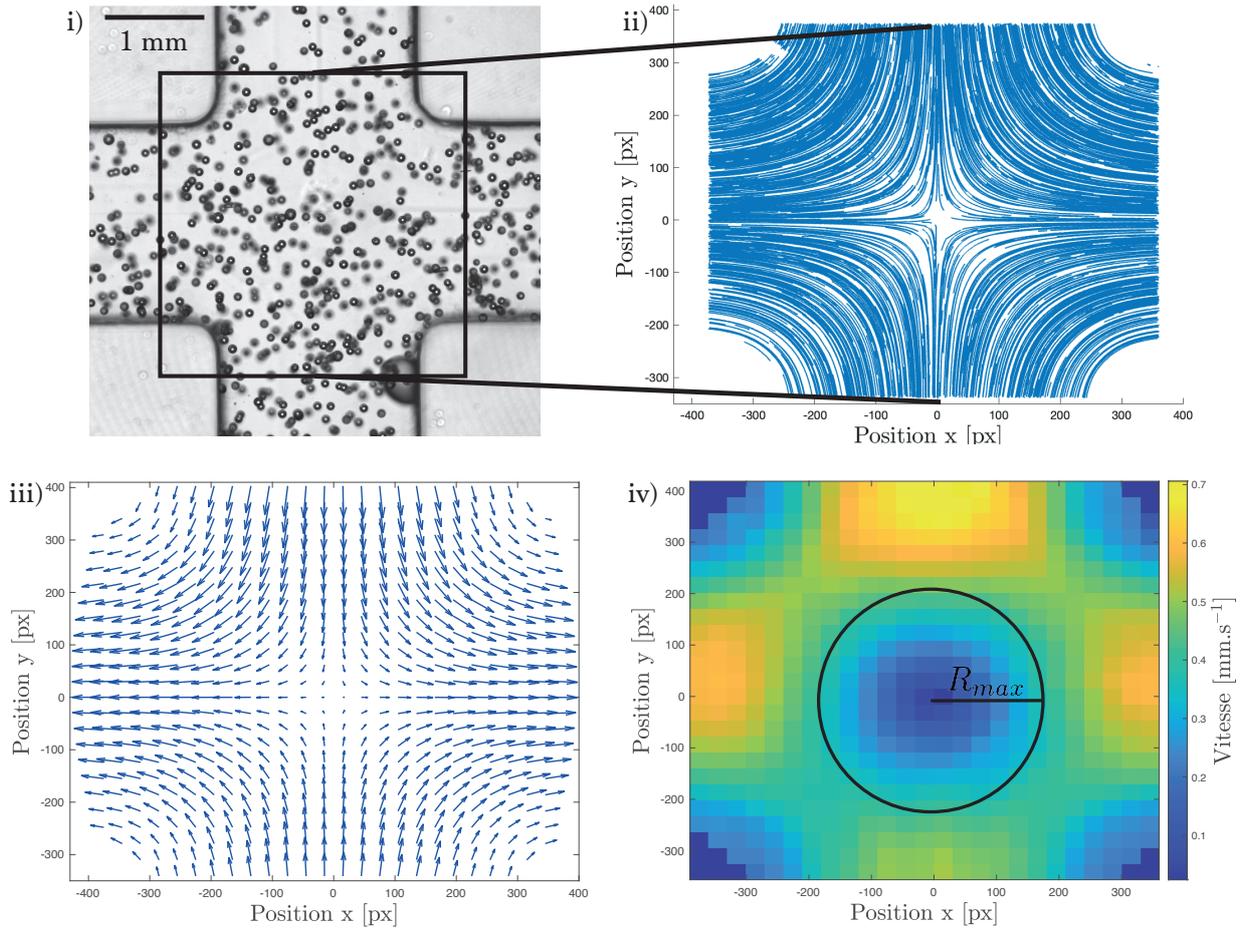


FIGURE 3.6 – Étape de caractérisation de l’écoulement élongationnel par PIV. La largeur d’un canal est de 2 mm. i) Observation directe des traceurs sous écoulement. ii) Trajectoires des traceurs. iii) Champ de vitesse de l’écoulement. iv) Cartographie de vitesse moyenne.

D’après l’équation 3.1 et la symétrie de l’écoulement, le taux de déformation selon les directions x et y sont égaux. Sur la figure 3.7.i est tracé la vitesse moyenne dans les directions x et y en fonction de la distance au centre. On observe dans les deux cas une relation linéaire, en accord avec un écoulement extensionnel. Le taux de déformation donné par la pente de ces deux droites est indiqué dans la légende. Les deux valeurs sont en accord avec une différence de moins de 2%.

Le taux de déformation a été mesuré de cette manière pour plusieurs valeurs du débit (figure 3.7). On observe une relation linéaire avec une pente α . Ce coefficient est déterminé pour des raisons pratiques étant donné qu’un des paramètres de contrôle direct de l’écoulement est le débit. Il sera donc utilisé pour déterminer le taux de déformation $\dot{\epsilon}$ de l’écoulement en fonction du débit imposé au cours de chaque expérience. Lors de nos expériences, nous avons utilisé deux huiles de viscosités différentes (0.5 Pa.s et 1 Pa.s). Le coefficient α a été mesuré pour chacune d’entre elles :

$$\alpha_{0.5} = 0.477 \mu\text{L}^{-1}$$

$$\alpha_1 = 0.414 \mu\text{L}^{-1}$$

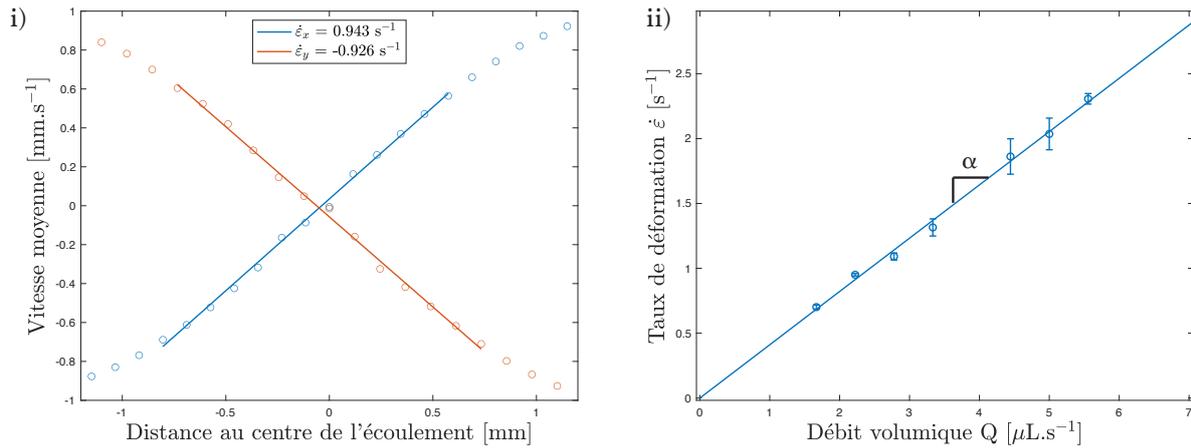


FIGURE 3.7 – i) Mesure de la vitesse moyenne de l'écoulement en fonction de la distance au centre. Les droites bleue et rouge représentent, respectivement, l'ajustement linéaire des mesures dans les directions \vec{e}_x et \vec{e}_y . Les pentes de ces droites sont égales aux taux de déformations $\dot{\epsilon}_x$ et $\dot{\epsilon}_y$. ii) Représentation graphique du taux de déformation en fonction du débit de l'écoulement. L'ajustement linéaire de ces mesures permet l'estimation du coefficient de proportionnalité α entre le taux de déformation $\dot{\epsilon}$ de l'écoulement et son débit Q .

Analyse d'image et mesure des paramètres géométriques d'une goutte :

L'objectif principal de cette expérience est de pouvoir lier la contrainte imposée en écoulement extensionnel à la déformation d'une goutte. Dans notre cas, il est nécessaire de s'assurer de la stationnarité de la déformation de la goutte piégée.

La première étape est de pouvoir définir le niveau de gris associé à la position de l'interface de la goutte. Pour cela, nous avons choisi la moyenne des niveaux de gris associés aux deux modes principaux de l'image. Cela va permettre de mesurer automatiquement (à l'aide d'ImageJ) à la fois le rayon de la goutte à l'état sphérique et les longueurs d'axes long et court (L et S) de la goutte déformée (voir figure 3.8).

Pour chaque goutte passant au centre de l'écoulement élongationnel, nous pouvons extraire les paramètres géométriques de l'ellipse au cours du temps. Le rayon R de la goutte à l'état sphérique est obtenu *via* l'image correspondant à la valeur minimale de la déformation de Taylor tandis que les valeurs L et S sont extraites de l'image au moment où la déformation de Taylor est maximale et où les valeurs des dérivées de la position (X, Y) du centre de masse de la goutte s'annulent simultanément afin de s'assurer que la goutte est piégée au centre de l'écoulement élongationnel (voir figure 3.9).

3.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons, dans un premier temps, présenté les différentes étapes permettant de mettre en place une plateforme d'observation pour une expérience de déformation de goutte sous écoulement extensionnel en millifluidique. Nous y avons décrit les deux puces millifluidiques que nous avons imaginées et fabriquées au laboratoire. La jonction-T couplée au générateur de pression, nous ont permis de fabriquer des émulsions d'eau dans l'huile très diluées en rendant possible la création - sur demande - de goutte de tailles variables. La puce millifluidique de l'écoulement extensionnel placée en aval de la création des gouttes, quant à elle, nous a permis de contrôler facilement le débit de la phase continue, au travers de l'utilisation de pousse-seringues, menant à un contrôle précis des contraintes exercées sur les

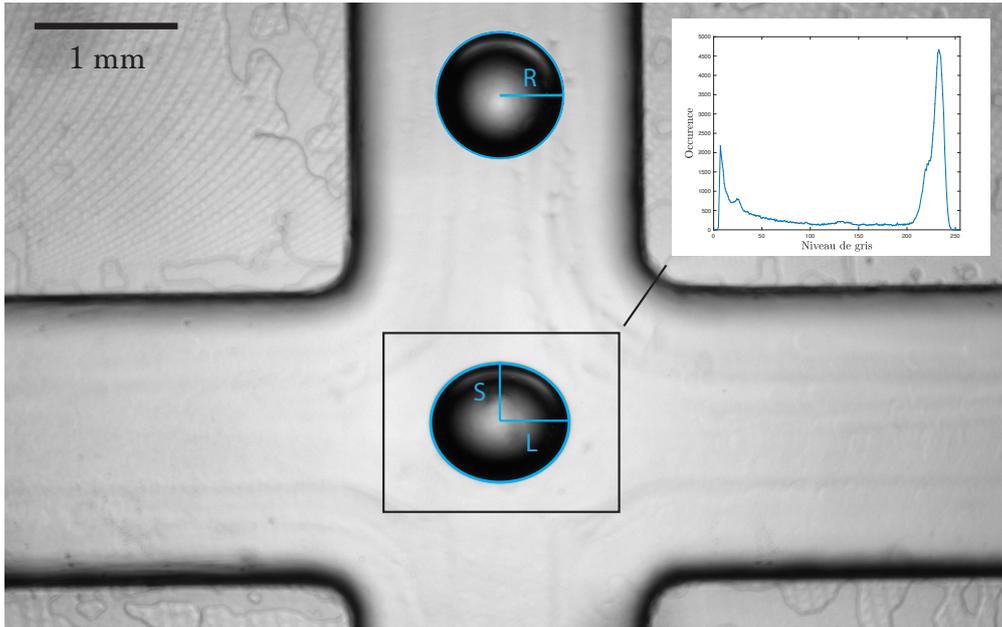


FIGURE 3.8 – Montage permettant la visualisation sur une seule image d’une image de goutte sphérique et d’une image de goutte déformée en écoulement élongationnel (en général, les gouttes sont trop éloignées les unes des autres pour les observer sur une même image). Définition du rayon caractéristique R , des axes long L et court S de l’ellipse avec incrustation de l’histogramme des niveaux de gris disponibles dans la région centrale de l’écoulement. La largeur d’un canal est de 2 mm.

gouttes piégées au centre de l’écoulement élongationnel. Ces contraintes étant dépendantes de la viscosité et du taux de déformation induit par l’écoulement, nous avons, dans un second temps, caractérisé ces grandeurs. Les conditions expérimentales étant variables, notamment la température, au cours d’une année entière, nous avons mesuré la viscosité des huiles silicones utilisées lors de nos expériences sur la gamme de température pouvant être rencontrée dans nos salles expérimentales. Il s’agit là d’une précaution indispensable puisque, comme on a pu le voir, la viscosité peut varier d’environ 10% pour seulement 5°C de différence. Puis, la caractérisation de l’écoulement élongationnel par PIV, nous a permis de remonter à la relation de proportionnalité entre le débit imposé Q et le taux de déformation $\dot{\epsilon}$ de l’écoulement extensionnel. Enfin, nous avons présenté la méthode d’analyse d’image nous permettant de mesurer les grandeurs géométriques d’intérêt pour cette méthode, à savoir le rayon R de la goutte à l’équilibre et les longueurs des axes court S et long L de l’ellipse au moment de sa déformation maximale et lorsque la position de son centre de masse est à l’équilibre.

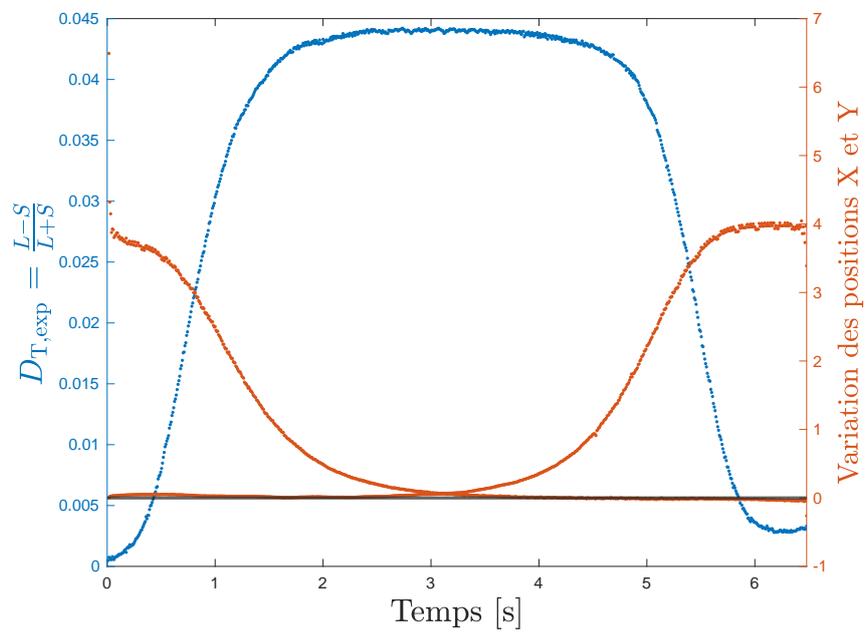


FIGURE 3.9 – En bleu : Déformation de Taylor au cours du temps pour une goutte d'eau dans l'huile déformée dans l'écoulement élongationnel. En Rouge : Dérivées temporelles des coordonnées X et Y du centre de masse de la goutte

Chapitre 4

Impact de la physicochimie sur le comportement mécanique d'une interface liquide

Dans ce chapitre, il est question de regarder l'influence que peuvent avoir les tensioactifs sur la déformation de gouttes en écoulement extensionnel. En effet, l'ajout de tensioactifs va impacter directement la tension de surface de l'interface. L'objet de ce chapitre est de mettre en évidence les situations dans lesquelles les tensioactifs ont un effet supplémentaire, c'est-à-dire que les seuls effets de tension de surface sont insuffisants pour expliquer la déformation de la goutte observée. Ces différents effets supplémentaires possibles sont présentés dans la section 2.2.

Une partie des résultats présentés ici ont été obtenus au cours du stage de L3 de Clément Leriche qui a eu lieu durant l'été 2022.

4.1 Cas d'une interface pure

On rappelle que Taylor [12] a calculé qu'une goutte piégée au centre d'un écoulement élongationnel subissait une déformation proportionnelle au nombre capillaire Ca de l'écoulement autour de la goutte de rayon R et dont l'interface à l'équilibre est caractérisée par sa tension de surface γ .

Dans le cas où l'interface est formée au contact de deux phases liquides pures, les calculs de Taylor établissent que le préfacteur Ξ (voir équation 2.2) est égal à 2. J'ai donc commencé par effectuer cette expérience avec de l'eau pure et de l'huile silicone afin de vérifier que l'on retrouvait bien la prédiction de Taylor dans le cas simple de liquides purs.

Afin de correspondre aux conditions physiques imposées par l'expérience en millifluidique, il est nécessaire de choisir une huile silicone dont la densité est très proche de celle de l'eau pour éviter la sédimentation des gouttes d'eau dans les canaux des puces millifluidiques. Malheureusement, ce choix rend délicate la mesure de tension de surface statique d'équilibre (voir section 6.2) par méthode de la goutte pendante car les effets gravitaires sont faibles. De plus, cela rend la mesure très sensible à la valeur de la différence de masse volumique entre les deux phases du système.

Une manière de contourner ce problème est de diminuer la taille de l'aiguille qui permet de créer la goutte pendante. On réduit alors l'échelle caractéristique du problème ce qui permet d'augmenter les effets capillaires et de faire en sorte qu'ils soient du même ordre de grandeur que les effets gravitaires. On peut voir ces deux effets imposer la forme d'une goutte sur la figure 4.1. Nous trouvons ainsi une valeur de $25.1 \pm 6.3 \text{ mN.m}^{-1}$ pour la tension de surface



FIGURE 4.1 – Photographie d'une goutte d'eau avec du TTAB à 4CMC dans un bain d'huile 500M.

statique. La valeur importante de l'incertitude provient de l'incertitude $\delta\rho = 5 \text{ kg.m}^{-3}$ sur la masse volumique donnée par le constructeur. Cependant, la comparaison du cas pur avec l'expérience de millifluidique va nous permettre de fixer la valeur de la masse volumique de l'huile plus précisément et donc de diminuer la valeur de l'incertitude sur la mesure de la tension de surface.

Résultat de la validation expérimentale

En utilisant l'expérience de millifluidique, on obtient les résultats de la figure 4.2. Chacun des points correspond à la déformation d'une goutte, différente, en écoulement. La valeur du paramètre de contrôle, le nombre capillaire, est variée en faisant changer à la fois le rayon de la goutte et la vitesse de l'écoulement. On observe qu'il existe une relation de proportionnalité entre la déformation et le nombre capillaire de l'écoulement pour différents rayons de goutte. On peut également noter que les gouttes ne subissent pas de confinement étant donné que la répartition des mesures dans le nuage de points n'est pas impactée par la taille des objets. Si cela avait été le cas, nous aurions vu une ségrégation entre les déformations subies par les petites gouttes et celles subies par les plus grosses. La pente de cette relation dépend de la tension de surface. La valeur de la tension interfaciale permettant de retrouver la valeur 2 du préfacteur Ξ est $\gamma = 21.2 \text{ mN.m}^{-1}$ et est en accord avec la mesure de tension de surface statique obtenue en goutte pendante aux incertitudes près. Cette valeur nous permet de fixer la densité de l'huile¹ utilisée par la suite à $\rho_{\text{huile}} = 983 \text{ kg.m}^{-3}$. Ces deux valeurs sont donc bien en accords en prenant en compte les incertitudes. La même procédure a été suivie pour l'huile M500 de la même marque. La mesure de tension de surface en goutte pendante donne $\gamma = 21.0 \text{ mN.m}^{-1}$ qui est très proche de la précédente. Ceci est en accord avec le fait que la nature physicochimique du système n'a pas changé en utilisant une huile silicone de viscosité

1. M1000 de la marque CarlRoth

différente.

Dans notre expérience, l'utilisation de deux huiles de viscosités différentes, mais de même nature chimique menant à la même mesure de tension interfaciale, nous permet de valider le dispositif expérimental ainsi que le protocole de mesure.

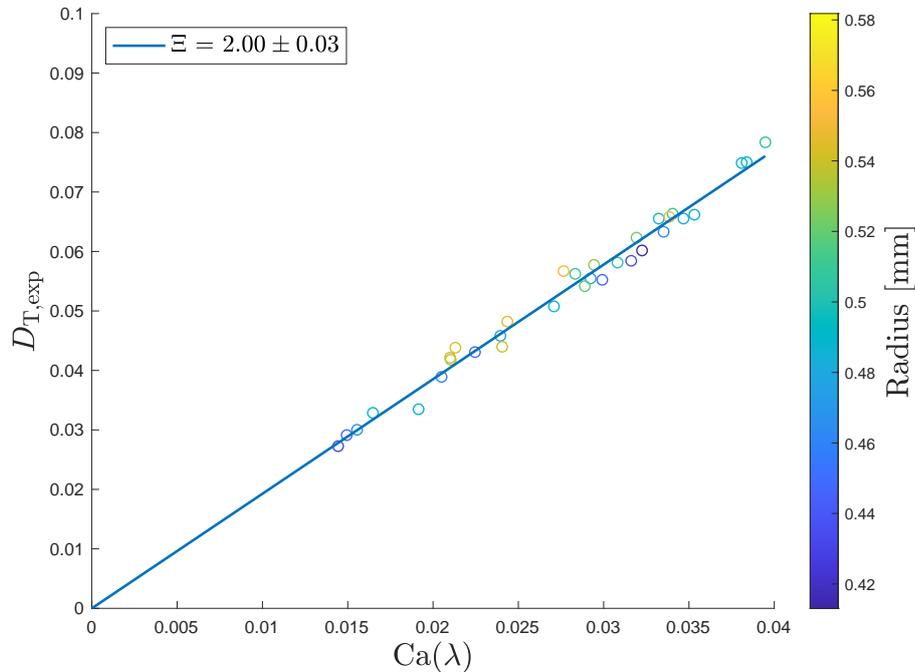


FIGURE 4.2 – Déformation de Taylor expérimentale en fonction du nombre capillaire du système.

4.2 Cas d'une interface complexe

Au travers de l'utilisation de différents tensioactifs, nous voulons mettre en évidence des écarts au cas de l'interface liquide pure. Nous allons voir que certains peuvent être prédits par des modèles théoriques existants, cependant la grande majorité de nos résultats n'ont pour le moment aucun modèle les décrivant quantitativement.

4.2.1 Choix des tensioactifs

Afin d'essayer d'affiner notre compréhension physique des phénomènes régissant le lien entre la physicochimie d'une interface liquide et sa réponse à une contrainte mécanique, nous avons choisi différents tensioactifs (figure 4.3) déjà utilisés par l'équipe dans de précédents ou actuels travaux. Les structures moléculaires des 4 tensioactifs utilisés dans le cadre de cette étude sont présentées dans la figure 4.3. Il y a 3 tensioactifs cationiques et un non-ionique.

Dans un premier temps, nous avons essayé de modifier le moins possible les paramètres physicochimiques du système, en utilisant des tensioactifs de la famille des C_n TAB (C_{10} TAB, C_{14} TAB et Gemini 12 – 2 – 12). Tous les tensioactifs de cette famille ont subi plusieurs rinçages et recristallisations (dont la procédure est décrite précisément dans la thèse de Jonas Miguet [36]) permettant de s'affranchir d'une grande partie des impuretés qui pouvaient être

initialement présentes. Pour chacun de ces tensioactifs, nous avons fait varier la concentration volumique de quelques dixièmes de fois à plusieurs fois la valeur de la CMC.

Tetradecyltrimethylammonium bromide (C₁₄TAB) :

Ce tensioactif a été le premier système utilisé dans ces travaux, son choix étant largement influencé par les pratiques de l'équipe. Il s'agit d'un tensioactif cationique très utilisé dans notre équipe de recherche car la concentration micellaire critique de cette espèce est assez faible (3.6 mM ce qui correspond à 1.21 g/L) . Cela fait de lui un tensioactif ayant de bonnes propriétés moussantes et un temps de repeuplement de l'interface relativement important.

Decyltrimethylammonium bromide (C₁₀TAB) :

Ce tensioactif possède la chaîne carbonée la plus courte de la famille des TAB. Il possède une concentration micellaire critique très élevée 66 mM [5] ce qui permet de maximiser les effets d'échanges surface-volume et s'attendre à ce que le temps caractéristique de ces échanges soit faible devant le temps caractéristique de l'expérience.

Ethanediy-1,2-bis dimethyldodecylammonium bromide (Gemini 12 – 2 – 12) :

Autre tensioactif de la famille des TAB, il s'agit d'un dimère de C₁₂TAB attachés entre eux par deux atomes de carbone. Au contraire du C₁₀, nous avons choisi ce système afin de maximiser le temps d'échange surface-volume. La CMC de ce système est atteinte autour de 0.97 mM. Ce tensioactif a été synthétisé au laboratoire avant mon arrivée.

Finalement, le C₁₀TAB, le C₁₄TAB et le Gemini sont des tensioactifs aux propriétés chimiques très semblables mais présentant une solubilité décroissante avec leur masse moléculaire et donc une concentration micellaire critique de plus en plus faible impliquant des temps caractéristiques d'adsorption de plus en plus grands. Une autre manière de diminuer la solubilité est de travailler avec un tensioactif non-ionique. C'est le cas du C₁₂G₂.

Dodecyl β-D-maltoside (C₁₂G₂) :

Ce système possède une CMC très faible 0.15 mM [37] et il a été montré que les échanges surface-volume étant très lent, ce système pouvait être considéré comme insoluble.

	CMC (mM.L ⁻¹)	<i>M</i> (g.mol ⁻¹)	Charge	N° CAS ²
C ₁₀ TAB	66	280.29	Cationique	2082-84-0
C ₁₄ TAB	3.6	336.39	Cationique	1119-97-7
Gemini 12 – 2 – 12	0.97	614.66	Cationique	
C ₁₂ G ₂	0.15	510.63	Non-ionique	69227-93-6

TABLE 4.1 – Récapitulatif des propriétés physicochimiques des différents tensioactifs d'intérêt de notre étude. Concentration micellaire critique CMC, masse molaire moléculaire *M*, charge et numéro CAS.

4.2.2 Résultats

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats obtenus lors des expériences de déformation de gouttes, en présence de ces différents tensioactifs et à différentes concentrations, sous écoulement extensionnel. Ces résultats vont être représentés de différentes

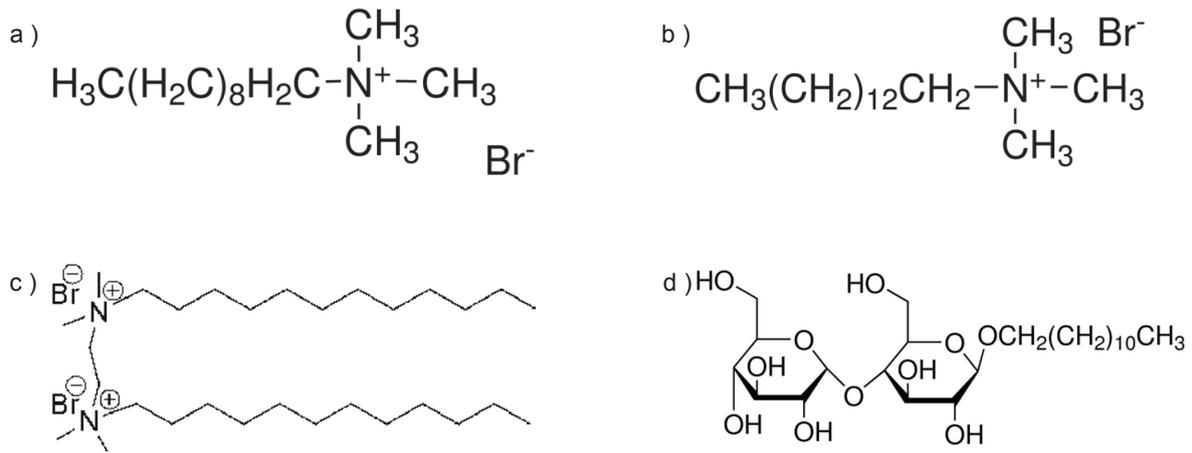


FIGURE 4.3 – Structures moléculaires des différents tensioactifs utilisés lors de cette étude. a) Decyltrimethylammonium bromide (C_{10} TAB). b) Tetradecyltrimethylammonium bromide (C_{14} TAB). c) Ethanediyl-1,2-bis dimethyldodecylammonium bromide (Gemini 12 – 2 – 12). d) Dodecyl β -D-maltoside ($C_{12}G_2$).

manières³, complémentaires entre elles, afin d'apporter plus de clarté à l'ensemble. Dans un premier temps, les figures (a) représentent de la mesure de tension de surface obtenue en goutte pendante avec une mesure de tension de surface effective obtenue en millifluidique. Dans ce deuxième cas, il s'agit d'ajuster la valeur de la tension de surface pour que la courbe de la déformation en fonction du nombre capillaire ait une pente égale à 2, attendue pour un liquide pur. Cette représentation permet de mettre en évidence les différences de comportement pour une interface statique et une interface en cours de déformation. Autrement dit, il s'agit de regarder l'écart au liquide pur.

Dans un second temps, la représentation graphique (b) montre la déformation des gouttes en écoulement extensionnel en fonction du nombre capillaire de l'écoulement pour différentes concentrations bien choisies. La tension de surface utilisée pour cette représentation est celle mesurée en goutte pendante en utilisant la densité déduite du cas pur. Cette représentation permet de se convaincre que les pentes mesurées sont clairement différentes de 2. Cette information se retrouve dans les barres d'incertitudes des figures (a) et (c).

Enfin, la représentation (c) du préfacteur Ξ en fonction de la concentration permet d'identifier l'impact de la présence des tensioactifs sur le comportement de l'interface de la goutte en fonction de la concentration.

C_{14} TAB

C'est avec ce système que nous avons choisi d'effectuer des mesures à la fois en concentration mais aussi en viscosité de phase externe. Sur les figures 4.4.a.1 et 4.4.b.1 sont reportés les résultats pour l'huile de viscosité $\eta = 0.5$ Pa.s. On observe essentiellement que les gouttes ont le même comportement qu'en liquide pur. En effet, la tension de surface mesurée et la tension de surface effective sont comparables en tout point aux incertitudes près. La figure 4.4.b.1 permet de se convaincre que la pente mesurée dans toutes les expériences est très proche de 2. Dans ce cas, on ne voit pas d'effet du tensioactif qui ne soit pas décrit par la variation de tension de surface avec la concentration volumique. Cette courbe a le mérite de valider l'expérience sur une large gamme puisque le modèle de Taylor est validé pour une

3. Il s'agit ici des résultats représentés sur les figures 4.4, 4.5, 4.6 et 4.7

large gamme de concentrations.

Pour ce système, nous avons choisi de faire varier la viscosité. Les résultats obtenus avec une phase continue de viscosité plus importante, $\eta = 1$ Pa.s, sont présentés sur les figures 4.4.a.2 et 4.4.b.2. On observe alors une claire différence entre la tension de surface mesurée en goutte pendante et la tension de surface effective extraite de l'expérience de millifluidique. La figure 4.4.b.2 permet de se convaincre que la mesure sort du bruit. Ce résultat est étonnant car à plus grande viscosité, on attend des effets de l'interface plus faibles.

Finalement, la figure 4.4.c permet de comparer les résultats obtenus avec les deux huiles de viscosités différentes. Notre conclusion est que la courbe obtenue avec l'huile de faible viscosité peut être considérée comme constante et égale à 2 aux incertitudes près. Au contraire, l'écart observé pour l'huile plus visqueuse, pour des concentrations juste inférieures à la concentration micellaire critique, semble significatif.

$C_{10}TAB$:

Sur la figure 4.5.a, la mesure de tension de surface nous informe qu'à haute (supérieure à 66 mM) et basse concentration (inférieure à 20 mM), les deux méthodes mesurent la même valeur. Cependant, autour de 33 mM (équivalent à 0.5 CMC), un léger écart existe. La figure 4.5.b permet encore une fois de se convaincre que cet écart est significatif. On observe donc pour ce tensioactif une courbe 4.5.c semblable à la courbe obtenue à la même viscosité (1 Pa.s) pour le $C_{14}TAB$ mais avec un effet moindre.

Gemini 12 – 2 – 12 :

Il s'agit du système physicochimique avec la réponse la plus importante parmi ceux que l'on a testés et du seul système permettant d'accéder au régime élastique. Sur la figure 4.6.a, on peut observer que les tensions de surface mesurées sont différentes suivant la méthode utilisée. Au contraire des autres systèmes le comportement du Gemini est plus complexe avec à très basse concentration (inférieure à 0.4 mM) une tension de surface effective moins importante que la tension interfaciale statique, ensuite jusqu'à environ 1.2 mM le cas opposé est observé. Enfin, à haute concentration, les deux mesures concordent. Cette observation est confirmée par la figure 4.6.b sur laquelle on voit clairement que la pente mesurée au niveau du minimum et du maximum de la tension de surface effective est différente de celle mesurée pour le liquide pur.

Finalement, les résultats sont résumés sur la figure 4.6.c où l'on observe une pente égale à 2 à grande concentration et une pente qui augmente très fortement jusqu'à la valeur maximale de 2.5, prédite par Leal et Stone pour les solutions de tensioactifs [16], pour les petites concentrations. Juste en dessous de la concentration micellaire critique, on observe, comme pour le $C_{10}TAB$ et le $C_{14}TAB$ une pente plus faible que 2. L'effet est encore plus important ici puisque la pente atteint la valeur de 1.15.

$C_{12}G_2$:

Ce système possède une tension de surface effective systématiquement plus grande que la tension de surface statique, quel que soit sa concentration (figure 4.7.a). Ceci se traduit par des déformations de gouttes plus importantes qu'attendu et donc des valeurs de Ξ inférieures à 2 (figure 4.7.c). La figure 4.7.b permet d'avoir une meilleure visualisation de l'écart au cas pur sur ce qu'il se passe à 0.2 mM, ce qui n'est pas évident sur la figure précédente à cause de la grande gamme de concentration explorée. On observe qu'à très grande concentration (supérieure à 4.5 mM, équivalent à 30 CMC et plus) le préfacteur semble tendre vers 2. Le fait

4.2. CAS D'UNE INTERFACE COMPLEXE

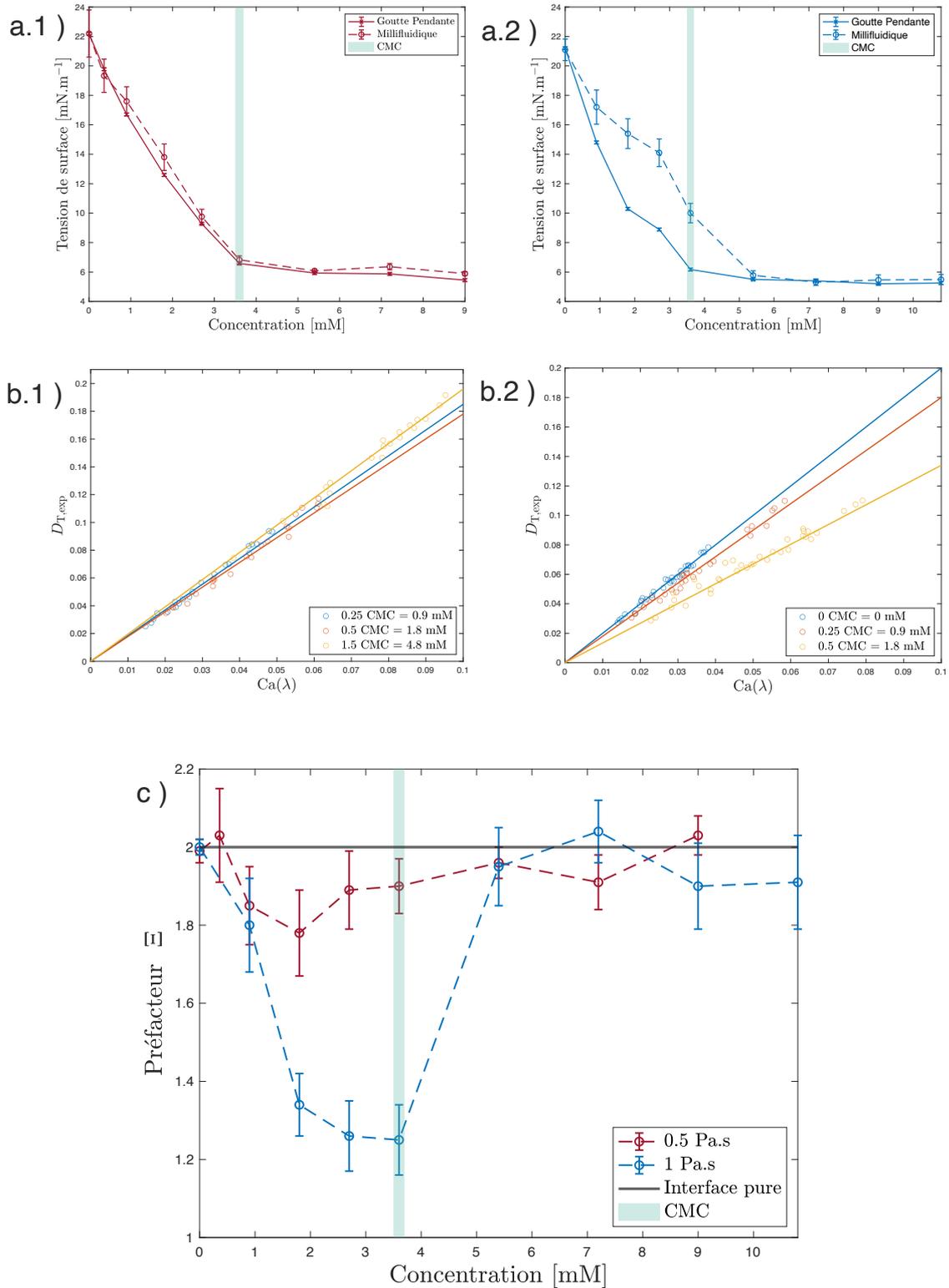


FIGURE 4.4 – Résultats de mesures pour le C₁₄TAB avec deux huiles de viscosités différentes. a) : La comparaison de mesure de tension de surface par méthode de la goutte pendante (trait plein) et en microfluidique (trait pointillé) pour l’huile 0.5 Pa.s (1) et l’huile 1 Pa.s (2). b) : la représentation graphique de la déformation des gouttes en fonction du nombre capillaire de l’écoulement élongationnel pour différentes concentrations en tensioactifs. c) : la représentation graphique de la valeur du préfacteur Ξ caractérisant l’écart à l’hypothèse d’une interface liquide pure.

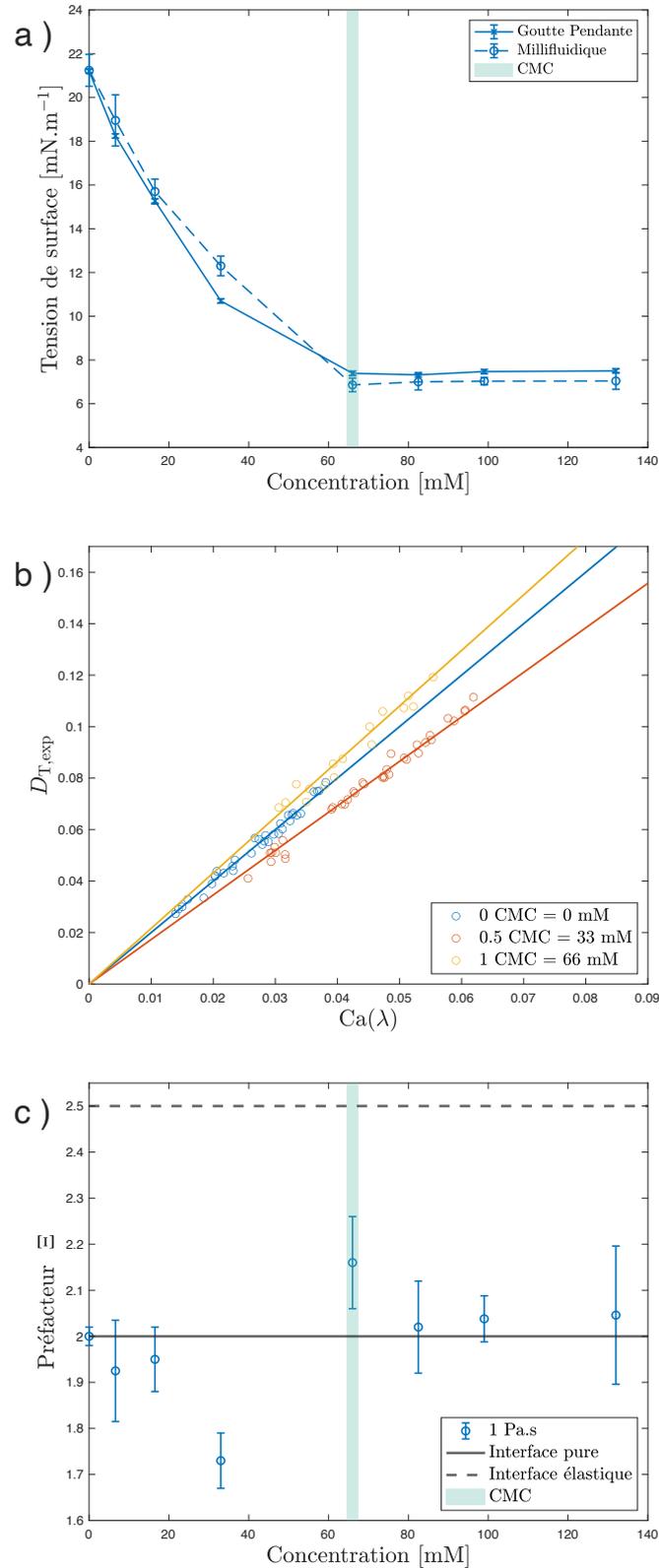


FIGURE 4.5 – Résultats de mesures pour le $C_{10}TAB$ avec l'huile de viscosité $\eta = 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. a) : La comparaison de mesure de tension de surface par méthode de la goutte pendante (trait plein) et en millifluidique (trait pointillé). b) : la représentation graphique de la déformation des gouttes en fonction du nombre capillaire de l'écoulement élongationnel pour différentes concentrations en tensioactifs. c) : la représentation graphique de la valeur du préfacteur Ξ caractérisant l'écart à l'hypothèse d'une interface liquide pure.

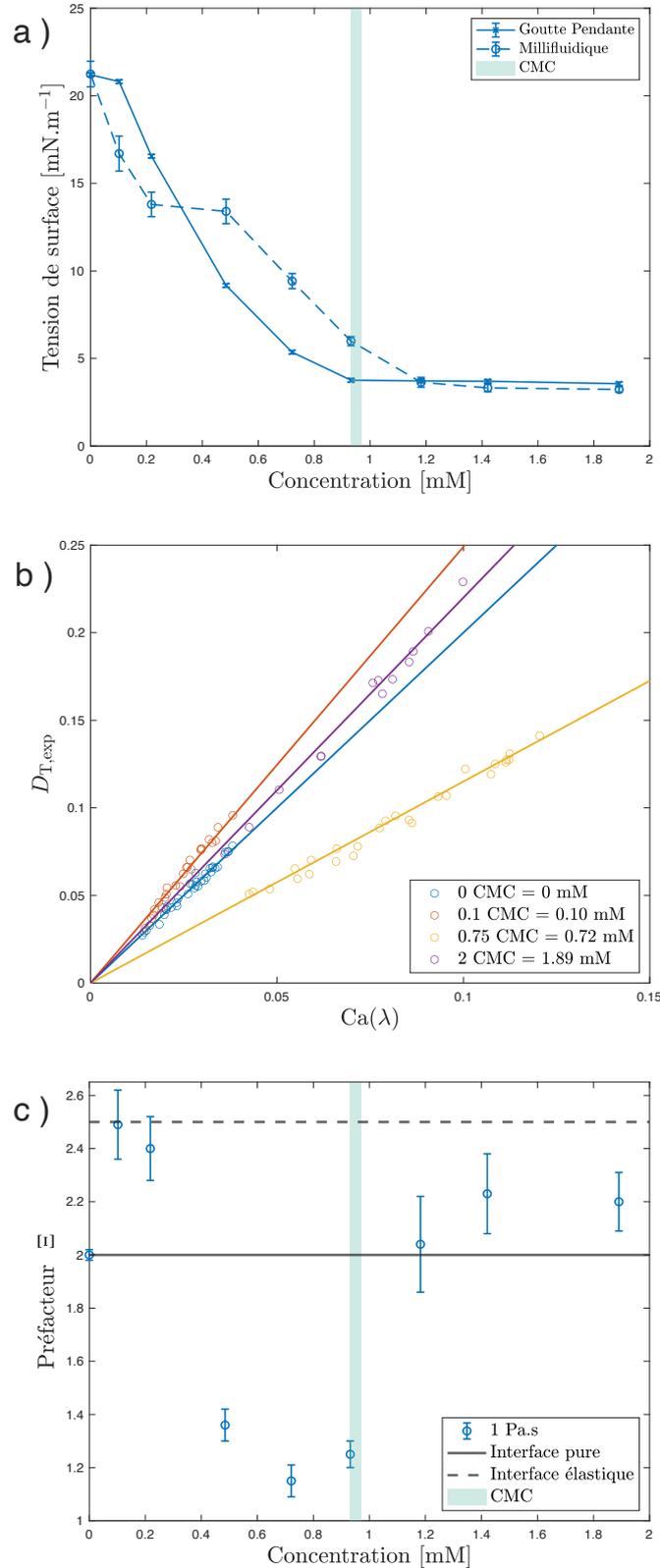


FIGURE 4.6 – Résultats de mesures pour le Gemini 12 – 2 – 12 avec l’huile de viscosité $\eta = 1$ Pa.s. a) : La comparaison de mesure de tension de surface par méthode de la goutte pendante (trait plein) et en millifluidique (trait pointillé). b) : la représentation graphique de la déformation des gouttes en fonction du nombre capillaire de l’écoulement élongationnel pour différentes concentrations en tensioactifs. c) : la représentation graphique de la valeur du préfacteur Ξ caractérisant l’écart à l’hypothèse d’une interface liquide pure.

de devoir atteindre de très hautes concentrations pour observer de nouveau le comportement de l'interface à tension de surface homogène est en accord avec le fait que ce tensioactif soit très peu soluble.

Finalement, nos résultats expérimentaux peuvent se résumer ainsi.

Dans un liquide pur, nous trouvons des résultats expérimentaux compatibles avec le modèle de Taylor. La comparaison fine est délicate à cause de la mesure de tension de surface par goutte pendante, pour un système presque ajusté en densité, qui comporte de grandes incertitudes à cause de l'incertitude sur la masse volumique. Pour la suite des mesures, la masse volumique est donc fixée de telle sorte que la prédiction de Taylor soit exactement vérifiée. Cette masse volumique est compatible avec celle donnée par le constructeur aux incertitudes près.

Nous avons mesuré sur une grande gamme de concentration l'effet de la présence de tensioactifs avec des systèmes de solubilité différente.

Dans tous les cas, à grande concentration, la pente redevient égale à 2 et l'on retrouve un comportement de liquide pur. Ceci est cohérent avec une interprétation dans laquelle les interfaces sont repeuplées très rapidement à grande concentration, ce qui donne un comportement d'interface à tension de surface homogène.

Par contre, il y a un effet significatif à concentration intermédiaire pour tous les tensioactifs en présence d'huile de viscosité $\eta = 1$ Pa.s. Dans tous les cas, la pente est plus faible que 2. L'effet est d'autant plus fort que la solubilité du tensioactif est faible (voir figure 4.8 et table 4.1). Ce résultat ne peut pas être expliqué simplement par le modèle proposé par Stone et Leal [16].

En ce qui concerne le tensioactif Gemini qui est le moins soluble de la famille des TAB, un autre effet peut être mesuré à très faible concentration. Il y a un régime dans lequel la pente est supérieure à 2. Elle atteint même la valeur maximale de 2.5 prédite par Leal et Stone.

Enfin, pour le C₁₄TAB, nous avons varié la viscosité. Nous obtenons une disparition quasiment complète de l'effet pour une viscosité de 0.5 Pa.s, moitié de celle utilisée précédemment.

4.3 Discussions

Les résultats des figures 4.4, 4.6 et 4.7 nous montrent qu'il existe à la fois des systèmes où la déformation de goutte est supérieure à celle attendue et des systèmes où cette déformation est inférieure. Différents modèles de la littérature permettent d'expliquer ces différents résultats indépendamment les uns des autres. Leal et Stone [16] et leur modèle insoluble prédisent que le préfacteur Ξ peut voir sa valeur évoluer entre 2 et 2.5 en fonction de l'impact des gradients de tension de surface. Dans un deuxième temps, Flumerfelt [17] et son modèle avec viscosité de surface prédisent des cas où la déformation est supérieure à celle attendue avec un liquide pur en présence de viscosité dilatationnelle ou inférieure en présence de viscosité de cisaillement. Or, les mesures expérimentales montrent que la viscosité de surface de cisaillement est souvent négligeable devant la viscosité de surface dilatationnelle, comme nous le verrons plus loin. Ces deux modèles ne permettent pas d'expliquer la majeure partie des résultats où la déformation mesurée est moins importante que prévu ($\Xi < 2$). Enfin, les simulations de Eggleton *et al.* [22], faisant intervenir des effets d'adsorption et de désorption de tensioactifs à l'interface, permettent de prédire à la fois des déformations plus, ou moins, importantes que ce qui est attendu dans le cas où la tension de surface est homogène, et ceci en ne faisant varier qu'un paramètre qui est le rapport entre le taux de désorption et le taux d'adsorption.

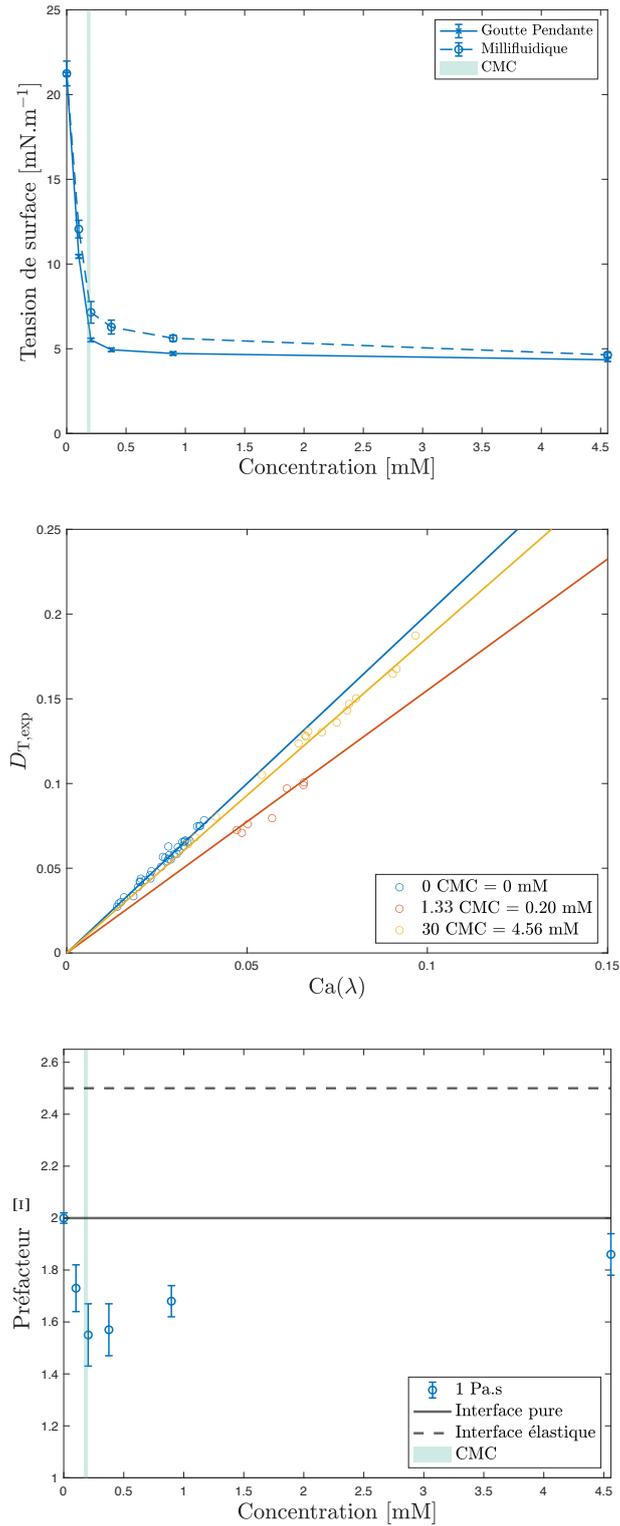


FIGURE 4.7 – Résultats de mesures pour le C_{12}G_2 avec l’huile de viscosité $\eta = 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. a) : La comparaison de mesure de tension de surface par méthode de la goutte pendante (trait plein) et en millifluidique (trait pointillé). b) : la représentation graphique de la déformation des gouttes en fonction du nombre capillaire de l’écoulement élongationnel pour différentes concentrations en tensioactifs. c) : la représentation graphique de la valeur du préfacteur Ξ caractérisant l’écart à l’hypothèse d’une interface liquide pure.

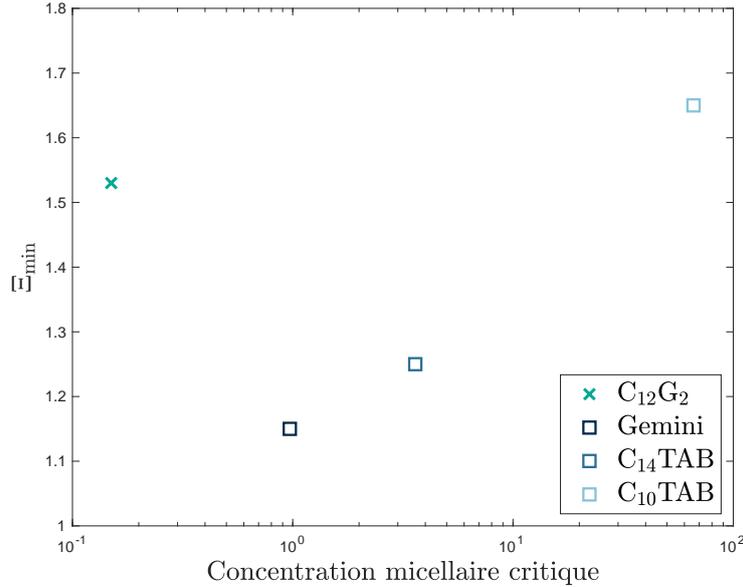


FIGURE 4.8 – Résultats de mesures du minimum du préfacteur Ξ en fonction de la concentration micellaire critique du système utilisé. Le préfacteur Ξ vaut 2 lorsque l'interface est pure. Les tensioactifs représentés par des symboles bleus font partie de la famille de TAB.

4.3.1 Différents mécanismes écartés

Parmi les différents mécanismes présentés dans le chapitre 2, certains peuvent être mis hors de cause après vérification expérimentale.

Le tip-stretching

À l'aide des séquences d'images enregistrées durant l'expérience de déformation de goutte sous écoulement, nous pouvons regarder de près ce qu'il se passe dans le cas où la déformation observée est plus importante qu'attendue et en particulier dans le cas du Gemini car il s'agit du seul tensioactif que nous avons utilisé et dont la réponse correspond à ce cas de figure. De surcroît, il semblerait que ce tensioactif ait permis d'attendre la limite du régime élastique prédit par Leal et Stone [16], à savoir $\Xi = 2.5$. L'observation de tip-stretching comme présenté dans l'article de Pawar et Stebe [15] est associée à une facilité accrue de déformer les pôles de la goutte à cause de l'accumulation de tensioactifs dans ces régions. Ce mécanisme a tendance à déformer la goutte jusqu'à obtenir des pointes aux pôles où l'éjection de micro gouttelettes [29] peut avoir lieu. Ceci permet de restabiliser le système en diminuant le nombre de tensioactifs présents à l'interface de l'objet principal, mais aussi en réduisant le volume de ce dernier impliquant la diminution de son rayon caractéristique et par conséquent le nombre capillaire associé à l'expérience. Une façon de mesurer le tip-stretching, proposé par Hu et Lips [28], est de regarder l'écart à l'ellipticité. Il s'agit de mesurer la différence entre la longueur de l'axe long de l'ellipse s'ajustant au mieux aux contours de la goutte et la longueur maximale entre les deux pôles de la goutte. Si le tip-stretching a lieu alors ces deux longueurs ne sont pas égales. La figure 4.9 représente une goutte d'eau contenant du Gemini à hauteur de 0.1 mM lors d'une de nos expériences à haut capillaire parmi ceux accessibles avec notre dispositif expérimental, c'est-à-dire $Ca \simeq 0.07$, et permet de se rendre compte que lors de nos expériences l'apparition de tip-stretching n'est pas visible.

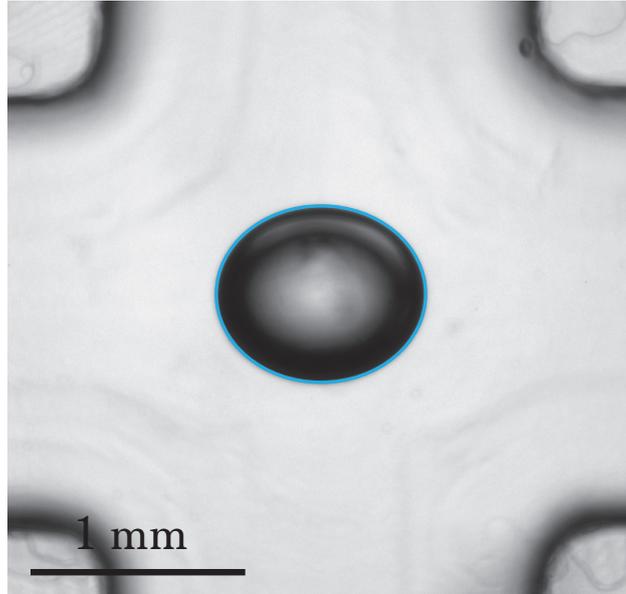


FIGURE 4.9 – Photographie d’une goutte d’eau, concentrée à 0.1 mM en Gemini, ayant atteint sa déformation principale imposée par un écoulement extensionnel. Le nombre capillaire de l’expérience est de $Ca \simeq 0.07$. Le contour de la goutte tel qu’il est résolu par le traitement d’image est représenté en bleu.

Tension de surface dynamique

À l’aide d’un dispositif de mesure de tension de surface par méthode de la goutte pendante, il nous est possible de mesurer cette grandeur au cours de temps afin de comparer le temps caractéristique de mise à l’équilibre de la tension de surface du système au temps de trajet entre le moment où la goutte est formée dans la jonction-T et le moment où elle est déformée au centre de l’écoulement extensionnel. Ce temps de trajet a été mesuré et vaut environ 5 minutes. La mesure de tension de surface au cours du temps est difficile du fait de la haute viscosité de la phase externe. En effet, il nous est impossible de mesurer la variation de tension de surface dynamique sur les temps courts, car la forme de la goutte n’est pas à l’équilibre et n’atteint cette configuration qu’après un temps caractéristique τ_{visc} d’environ 3 minutes (figure 4.10). La tension de surface ne variant qu’assez peu une fois que le temps t est supérieur au temps de relaxation visqueuse τ_{visc} , nous définissons la tension interfaciale d’équilibre comme étant la valeur moyenne de la tension de surface dynamique au-delà de τ_{visc} . L’incertitude de mesure associée est donnée par la déviation standard de ce même échantillon de mesure. D’une manière générale, l’incertitude de mesure liée à l’extraction de la tension de surface, en utilisant la méthode d’analyse d’image présentée dans la section 5.2, est de l’ordre de 1-2 % et est difficile à discerner des points de mesures lors de la représentation graphique des résultats. Finalement τ_{visc} est inférieur au temps de trajet dans le circuit millifluidique. On peut donc considérer que même si l’on ne peut pas mesurer la tension de surface dynamique, on assure que la tension de surface est à l’équilibre au moment où la goutte arrive dans la zone d’étude, au coeur de l’écoulement extensionnel.

Viscosité interfaciale de cisaillement

L’équation 2.5 donne la déformation de Taylor en présence de viscosité interfaciale de cisaillement et dilatationnelle. Or, la viscosité de cisaillement est la seule qui peut expliquer une déformation plus petite que lorsque la tension de surface reste homogène. Afin de voir si ce paramètre est pertinent pour expliquer le minimum observé dans nos différents systèmes ($\Xi <$

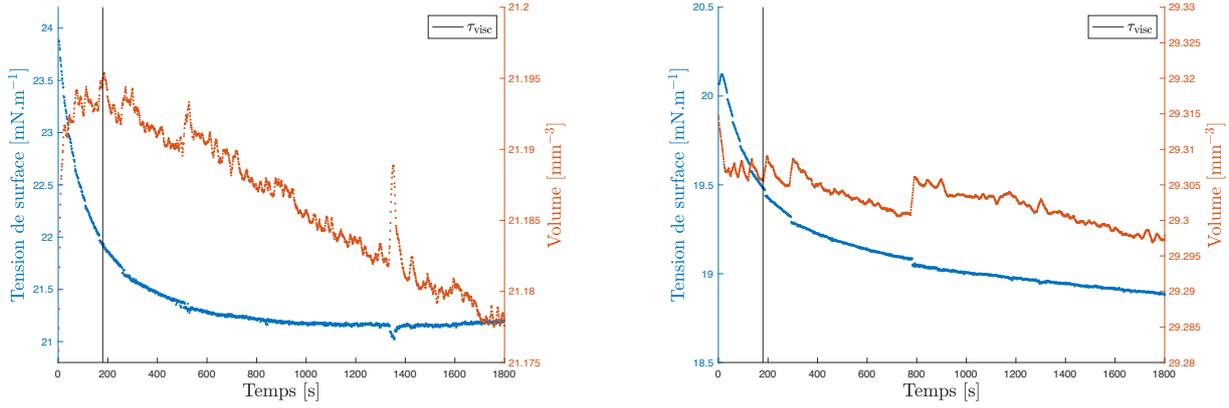


FIGURE 4.10 – Mesure de tension de surface au cours du temps pour l'eau et pour un système avec tensioactifs. Gauche : Mesure d'une interface pure eau/huile au cours du temps. Il existe un temps caractéristique, noté τ_{visc} , au cours duquel la forme de la goutte évolue à cause de la relaxation visqueuse du système. À droite : Mesure d'une interface liquide {eau + 0.2 CMC de TTAB}/huile au cours du temps. La mesure de tension de surface statique d'un système est mesurée comme étant la moyenne des tensions interfaciales mesurées lorsque le temps $t \geq \tau_{\text{visc}}$ et l'erreur associée à cette mesure est définie comme étant la déviation standard de ce même échantillon de mesure.

2), faisons l'hypothèse que la viscosité de dilatation est, au mieux, nulle (car déstabilisante vis-à-vis de la déformation). D'après la littérature, la viscosité interfaciale de cisaillement est difficile à mesurer et les valeurs typiques varient sur plusieurs ordres de grandeur. On trouve, au maximum, des valeurs de l'ordre de $\eta_s \sim 10^{-5} \text{ N.s.m}^{-1}$ [38, 39]. Une telle valeur conduit à une déformation de Taylor inférieure à 0.6 % à la valeur attendue pour un liquide pur. Cette valeur est très loin d'expliquer les valeurs mesurées. Nous proposons donc de négliger l'effet de la viscosité de cisaillement.

Quant à la viscosité dilatationnelle, celle qui est prise en compte dans le modèle menant à l'équation 2.5, est ce qu'on appelle une viscosité intrinsèque car elle est due au frottement des molécules à la surface. Celle-ci est *a priori* du même ordre de grandeur que la viscosité de cisaillement et donc négligeable elle aussi. En effet, seule, elle donnerait une variation de la déformation de Taylor de l'ordre de +0.6 %.

Lorsqu'elle est mesurée expérimentalement, le résultat est souvent affecté par des dissipations supplémentaires dues aux phénomènes d'adsorption/désorption des tensioactifs. En effet, lorsque l'interface est déplétée ou enrichie en tensioactifs, des tensioactifs qui se trouvent en volume peuvent s'adsorber et se désorber, ce qui donne une dissipation supplémentaire. Cela peut donner une viscosité de surface effective plus importante mais ces mécanismes seront pris en compte *via* les mécanismes microscopiques dans la suite.

Dilution de l'interface par augmentation de la surface

Un autre mécanisme est la dilution de l'interface. En effet, lorsque la goutte se déforme et devient une ellipse, l'aire est augmentée, ce qui dilue les tensioactifs. Si les tensioactifs en volume n'ont pas le temps de repeupler l'interface, on attend alors une tension de surface plus élevée qu'à l'équilibre.

Il est possible de calculer la variation d'aire lors de la déformation d'une goutte de notre expérience et d'en déduire la dilution qu'elle implique de l'interface. En partant de données expérimentales où la déformation moyenne imposée est de l'ordre de 10 % (car il s'agit de la déformation moyenne maximale observée dans nos expériences) et en partant de l'expression

de la surface d'un ellipsoïde [40, 41], la variation de surface calculée entre l'objet à l'état sphérique et son état de déformation maximale est de l'ordre de :

$$\Delta\mathcal{A}_{\text{ellipse}} - \Delta\mathcal{A}_{\text{sphere}} \sim 1\% \quad (4.1)$$

Or, une dilution de concentration de surface de cet ordre de grandeur génère une variation de la déformation du même ordre. Cette variation est donc complètement négligeable par rapport aux variations observées.

Finalement, aucun des mécanismes listés précédemment n'est pertinent pour expliquer les résultats des figures 4.4 et 4.6, c'est-à-dire l'existence d'un minimum de déformation à une concentration légèrement inférieure à la concentration micellaire critique. En effet, soit ils vont dans le mauvais sens (influence de la répartition inhomogène des tensioactifs dans la limite insoluble, viscosité de surface dilatationnelle), soit ils ont un impact négligeable (tension de surface dynamique, viscosité de surface de cisaillement, dilution de la surface due à la déformation). Finalement, le seul mécanisme candidat pour expliquer ce résultat est la présence d'adsorption/désorption prise en compte dans les simulations de l'équipe de K. Stebe [15, 22, 23]. Nos résultats expérimentaux vont dans le même sens puisqu'on observe un effet plus important lorsque les tensioactifs sont moins solubles (voir figure 4.8). Dans le paragraphe suivant, nous esquissons donc un modèle qui tente de prendre en compte l'adsorption/désorption et qui a pour vocation de mieux comprendre l'articulation entre les différents modèles, les simulations et les expériences.

4.3.2 Esquisse d'un nouveau modèle de déformation de goutte

Dans cette section, nous proposons un nouveau modèle en 3 étapes, fruit d'une collaboration avec Cyprien Gay permettant de décrire qualitativement nos résultats. En effet, ce modèle est à la fois en accord avec la théorie de déformation de Taylor [12], c'est-à-dire lorsque la tension interfaciale de la goutte ne subit pas de variation locale, ainsi qu'avec les simulations numériques issues du modèle de Leal et Stone [16] prenant en compte les gradients de tension interfaciale.

Tension de surface homogène

Considérons le cas d'une goutte ayant atteint le régime de déformation stationnaire au sein d'un écoulement extensionnel. La forme de la goutte est imposée par l'équilibre entre les pressions visqueuses exercées par l'écoulement sur l'interface et les pressions de Laplace résultant de la courbure de la goutte. Nous nous intéressons plus particulièrement à la différence de pression entre l'équateur et un pôle de la goutte. En effet, l'objet n'étant plus sphérique, la pression de Laplace à l'équateur de la goutte est différente de celle aux pôles. Autrement dit, la différence de pression entre le pôle et l'équateur est à l'origine de la déformation de la goutte. La déformation de Taylor est donnée par :

$$D_T = \frac{L - S}{L + S} \quad (4.2)$$

où L et S sont les longueurs des grand et petit axes de l'ellipse. La conservation du volume pour un ellipsoïde de révolution autour du grand axe s'écrit :

$$\frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{4}{3}\pi LS^2 \quad (4.3)$$

Il est possible d'exprimer ces longueurs d'axes L et S à l'aide des équations 4.2 et 4.3, dans le régime des faibles déformations, en fonction de R , le rayon de la goutte sphérique, et de la

déformation D_T :

$$L \simeq 2R\left(1 + \frac{4}{3}D_T\right) \quad (4.4)$$

$$S \simeq 2R\left(1 - \frac{8}{3}D_T\right) \quad (4.5)$$

Il est alors possible de définir les rayons de courbure de l'équateur (2) et des pôles (2) de l'ellipse comme étant $R_{\text{eq},1} = \frac{L^2}{2S}$, $R_{\text{eq},2} = \frac{S}{2}$ et $R_{\text{p},1} = R_{\text{p},2} = \frac{S^2}{2L}$. Ceci permet d'écrire les pressions de Laplace associées à ces deux positions comme étant :

$$P_{\text{L,eq}} = \gamma_{\text{eq}} \left(\frac{1}{R_{\text{eq},1}} + \frac{1}{R_{\text{eq},2}} \right) = \frac{2\gamma_{\text{eq}}}{R} \left(1 - \frac{4}{3}D_T\right) \quad (4.6)$$

$$P_{\text{L,p}} = \gamma_{\text{p}} \left(\frac{1}{R_{\text{p},1}} + \frac{1}{R_{\text{p},2}} \right) = \frac{2\gamma_{\text{p}}}{R} \left(1 + \frac{8}{3}D_T\right) \quad (4.7)$$

De plus, les pressions visqueuses appliquées à l'équateur et aux pôles sont données par la relation [12] :

$$P_{\text{visc,eq}} = -P_{\text{visc,p}} = 8\eta\dot{\epsilon} \quad (4.8)$$

Ce qui permet d'écrire le bilan de différence de pression, entre le pôle et l'équateur, suivant :

$$\Delta P_{\text{visc}} = 16\eta\dot{\epsilon} = \frac{2\gamma_{\text{p}}}{R} \left(1 + \frac{8}{3}D_T\right) - \frac{2\gamma_{\text{eq}}}{R} \left(1 - \frac{4}{3}D_T\right) = \Delta P_L \quad (4.9)$$

Finalement, on trouve l'équation liant la déformation de Taylor au nombre capillaire du système lorsque la tension interfaciale est homogène :

$$D_T = 2 \frac{\eta\dot{\epsilon}R}{\gamma} \quad (4.10)$$

qui est le résultat obtenu par Taylor [12] dans le cas où la viscosité interne du système est négligeable devant la viscosité externe ($\lambda \rightarrow 0$).

Ajout de gradients de concentration sur l'interface dans la limite insoluble

Dans le cas où la diffusion de surface des tensioactifs est faible devant la convection de surface liée à l'écoulement externe, les tensioactifs vont être advectés aux pôles de la goutte créant ainsi une différence de concentration de surface et donc une différence de tension interfaciale entre ces deux régions. Cette configuration est atteinte dans nos expériences d'après le calcul du nombre de Péclet surfacique $Pe_s \sim 10^5$ comparant la convection de surface (due à l'écoulement) à la diffusion de surface. En partant de la relation de continuité des contraintes à l'interface :

$$\frac{\partial\gamma}{\partial\tau} = \eta_{\text{ext}} \frac{\partial v_{\text{ext}}}{\partial n} - \eta_{\text{int}} \frac{\partial v_{\text{int}}}{\partial n} \quad (4.11)$$

où η_{ext} et η_{int} sont les viscosités des fluides externe et interne du système, v_{ext} et v_{int} sont les vitesses des fluides externe et interne et τ et n les coordonnées dans les directions tangentes et normales à l'interface. Dans la limite où la viscosité de la phase interne est négligeable, ce qui est notre cas puisqu'on a $\lambda = 10^{-3}$, il en découle la loi d'échelle suivante :

$$\Delta\gamma \simeq \eta_{\text{ext}}(\dot{\epsilon}R - v_i) \quad (4.12)$$

Les tensions interfaciales de l'équateur et des pôles n'étant plus égales, nous choisissons d'introduire un paramètre g permettant d'écrire :

$$\gamma_p = \gamma_0(1 - g) \quad (4.13)$$

$$\gamma_{eq} = \gamma_0(1 + g) \quad (4.14)$$

avec $g = \eta_{\text{ext}}(\dot{\epsilon}R - v_i)/\gamma_0$ et v_i la vitesse à l'interface liquide/liquide. Par ailleurs, le gradient de tension de surface va modifier l'écoulement de surface en générant un écoulement des régions de forte concentration vers les régions de faible concentration. En l'absence de modélisation de cette vitesse v_i et de son impact sur l'écoulement, nous proposons d'introduire une fonction de cette vitesse interfaciale $f(v_i)$, qui va modifier la contrainte visqueuse introduite par l'écoulement externe, de telle façon que $\Delta P_{\text{visc}} = 16\eta\dot{\epsilon}f(v_i)$. En substituant l'équation 4.14 à l'équation 4.9 ajustée, il en résulte l'égalité suivante :

$$4\eta\dot{\epsilon}f(v_i) = \frac{2\gamma_0}{R}(D_T - \frac{g}{2}) \quad (4.15)$$

où l'introduction d'une variation de tension de surface entre les pôles de la goutte et son équateur (c'est-à-dire $g \geq 0$) tend à augmenter la déformation de l'objet sous écoulement extensionnel. $f(v_i)$ et g impactent la déformation dans le même sens. Ces deux paramètres ont tendance à augmenter la valeur de D_T , ce qui est en accord qualitatif avec le modèle proposé par Leal et Stone [16] même si on ne retrouve pas ici la limite maximale d'une pente de valeur $\Xi = 2.5$.

Cas limite : Ajout de dilution par déplétion aux pôles

Comme énoncé précédemment un mécanisme efficace permettant d'expliquer des déformations de gouttes plus faibles que celles engendrées par une tension de surface homogène de l'interface est la baisse de la concentration de surface. Celle-ci étant négligeable lorsqu'elle est uniquement due à l'augmentation de la surface de l'objet et la dilution qui en découle, il est possible d'introduire de la déplétion de tensioactifs afin de diminuer la concentration de surface. Nous proposons ici d'étudier un cas limite dans lequel la désorption est maximale de telle sorte que la tension de surface ne peut pas être inférieure à la tension de surface d'équilibre. Ceci est dû au fait qu'une partie des tensioactifs initialement présents à l'équateur vont être advectés vers les pôles à cause de l'écoulement extérieur et que la surconcentration en tensioactif aux pôles qui va en résulter couplée à un fort taux de désorption va permettre d'imposer une tension de surface égale à la tension de surface d'équilibre dans cette région. Il en résulte que :

$$\gamma_p \sim \gamma_0 \quad (4.16)$$

$$\gamma_{eq} = \gamma_0(1 + g) \quad (4.17)$$

ce qui permet d'écrire la tension de surface moyenne de l'interface par :

$$\langle \gamma \rangle = \gamma_0(1 + \frac{g}{2}) \quad (4.18)$$

ce qui donne après substitution dans l'équation 4.15 :

$$4\eta\dot{\epsilon}f(v_i) = \frac{2\gamma_0}{R}(1 + \frac{g}{2})(D_T - \frac{g}{2}) \quad (4.19)$$

Cette équation contient maintenant trois termes prédisant l'impact des tensioactifs, le facteur $f(v_i)$ et les deux termes contenant le paramètre g . Le terme qui est apparu grâce à l'asymétrie

entre l'adsorption et la désorption est le seul qui va dans le sens d'une diminution de la déformation observée expérimentalement.

Comme on l'a vu précédemment, g est donné par une loi d'échelle de l'équation 4.11, ce qui donne $g = \eta_{\text{ext}}(\dot{\epsilon}R - v_i)/\gamma_0$. L'ordre de grandeur⁴ de ce terme est de 10^{-1} dans le cas extrême où les interfaces sont immobiles, c'est-à-dire que $v_i = 0$. C'est donc un terme qui est bien de l'ordre de grandeur de la différence de tension de surface observée entre la mesure statique et la mesure en millifluidique.

La comparaison des différents termes est délicate puisqu'elle nécessite de décrire plus précisément l'écoulement afin d'avoir la valeur de v_i . Cependant, on peut d'ores et déjà dire que l'effet attendu est d'autant plus grand que g est grand. Ceci explique qualitativement les résultats observés :

- Il est logique de voir un minimum juste en deçà de la concentration micellaire critique puisque c'est pour cette gamme de concentration qu'une quantité importante d'échanges entre la surface et le volume est attendue.
- On s'attend à ce que g soit plus grand si l'adsorption est plus faible. En effet, plus l'interface est repeuplée rapidement par les tensioactifs, plus la tension de surface à l'équateur sera faible. Ceci va bien dans le sens des résultats observés sur la figure 4.8 pour les tensioactifs de la famille des TAB, qui sont chimiquement quasi identiques et ont une solubilité différente. En effet, plus un tensioactif est soluble, plus la concentration en tensioactifs dans le volume sera grande et plus le repeuplement de l'interface sera rapide. On s'attend donc bien à ce que g soit plus petit pour les tensioactifs plus solubles et que l'effet soit plus grand.
- Pour la même raison, on attend un effet plus faible en présence de tensioactifs non ioniques. En effet, la présence d'une charge à l'interface peut donner lieu à des barrières d'adsorption qui vont diminuer l'adsorption. On attend donc une adsorption plus grande et donc un effet plus faible pour le $C_{12}G_2$ que pour les tensioactifs de la famille des TAB, ce qui est en accord avec les résultats de la figure 4.8.
- g sera plus grand lorsque la viscosité de la phase externe est plus grande. Ceci explique qualitativement le résultat de la figure 4.4 où l'on observe que le minimum est moins marqué lorsque cette viscosité est plus faible.

Ce modèle n'est pas finalisé mais il permet déjà d'avoir une meilleure intuition des mécanismes antagonistes à l'origine des observations de l'équipe de K. Stebe lors de simulations numériques. En particulier, il confirme l'importance d'intégrer des mécanismes d'adsorption/désorption dans les modèles théoriques et permet d'avoir une meilleure intuition de l'effet qualitatif de chaque mécanisme. Ainsi, on peut postuler que le minimum observé sera favorisé par une faible adsorption ou une forte désorption.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté et discuté les différents résultats obtenus lors de notre étude sur l'impact de l'ajout de tensioactifs sur la réponse mécanique d'une interface liquide/liquide au sein d'un écoulement extensionnel. Nous avons choisi 4 tensioactifs différents qui nous ont permis de montrer qu'il existe des comportements différents dépendant de la nature physicochimique du système. En effet, nous avons mesuré dans certains cas que la déformation de la goutte était plus, ou moins, importante que prévu dans le cas d'une interface possédant une tension de surface homogène. Ces écarts au cas homogène mettent en lumière qu'il existe des effets associés à la dynamique des tensioactifs qui permettent de

4. Dans ce calcul : $\eta_{\text{ext}} = 1 \text{ Pa.s}$, $\dot{\epsilon} = 2 \text{ s}^{-1}$, $R = 500 \text{ }\mu\text{m}$ et $\gamma_0 = 10 \text{ mN.m}^{-1}$

modifier la réponse d'une interface liquide de façon non triviale, c'est-à-dire autrement qu'en abaissant la tension de surface par l'ajout de molécules tensioactives. Nous avons, après avoir pu écarter expérimentalement différents mécanismes, établi un modèle, faisant cohabiter des effets de gradients de tension interfaciale et de déplétion, permettant de décrire qualitativement une partie des résultats que nous avons obtenus et plus particulièrement les résultats mesurant des déformations inférieures au cas homogène.

Conclusion et perspectives

Dans cette partie, nous avons présenté une étude de l'impact de la physicochimie sur la déformation de gouttes submillimétriques en écoulement extensionnel. Nous avons mis en évidence l'influence de ce paramètre sur la réponse mécanique (qui n'est pas seulement liée à la variation de tension de surface) d'une interface liquide / liquide. En effet, il existe peu d'études expérimentales en écoulement extensionnel essayant de faire le lien entre la dynamique des molécules tensioactives et son impact sur la réponse de l'interface. Les mesures nous informent qu'il existe une gamme de concentration (principalement à des concentrations inférieures à la CMC) où les échanges surface-volume et la convection de surface modifient la réponse mécanique de l'interface par rapport au cas où la tension de surface est homogène sur l'objet. En particulier, nous avons montré l'existence d'un minimum de déformation inférieur à la valeur attendue pour une tension de surface homogène, dont l'amplitude augmente avec l'insolubilité des tensioactifs. Ces mécanismes additionnels permettent d'induire des déformations plus ou moins importantes que dans le cas homogène et sont à considérer lors de l'étude de phénomènes dynamiques impliquant la déformation d'une interface liquide car pouvant modifier la réponse de cette dernière de plusieurs dizaines de pour cent.

Cette mise en évidence expérimentale est le fruit d'un développement instrumental précis permettant de générer, sur demande, des gouttes en millifluidique et donc d'étudier le comportement de ces objets en régime dilué ce qui est rarement le cas dans les systèmes micro et millifluidique à cause des hautes fréquences de génération. De cette manière, nous nous affranchissons de toutes perturbations de l'écoulement par d'autres objets. Ce dispositif expérimental assez compact (environ 1 m³) permet d'observer et de piloter facilement la déformation des gouttes sous écoulement au travers de manipulations simples : utilisation de pousse-seringues, d'un générateur de pression contrôlé par ordinateur et d'un logiciel de visualisation associé à la caméra. De plus, la mise en place d'un protocole expérimental et de routines de traitement d'images (automatisée) et d'analyse de données (quasi-automatisée) permet de mener une étude complète (une concentration d'un système physicochimique) sur une durée d'environ 3 heures. Cette facilité d'exécution a été prouvée par la prise en main rapide de toute l'expérience par Clément Leriche, étudiant de 3^{ème} année de licence, durant l'été 2022.

Dans un second temps, la collaboration avec Cyprien Gay et la mise en évidence expérimentale que certains mécanismes ont des impacts négligeables dans notre étude nous ont permis de développer un modèle qualitatif, tenant compte des gradients de tension de surface et de la dilution interfaciale par déplétion des tensioactifs dans les régions à concentration de surface maximale, permettant de mieux comprendre les différents résultats obtenus et plus particulièrement ceux de la famille des TAB. Les contributions de gradient de tension de surface et de déplétion aux pôles ayant des effets contraires sur la déformation des gouttes, elles permettent d'expliquer qualitativement que pour un même tensioactif il soit possible de rendre l'interface soit plus facile soit plus difficile à déformer à des concentrations différentes comme pour le gemini.

Enfin, la poursuite de ces études au travers de l'élaboration d'un modèle théorique plus

quantitatif et de la confrontation des résultats expérimentaux à des résultats de simulations numériques (effectuées par nos collaborateurs : Marc Leonetti, Paul Gang Chen et Marc Jaeger) vont permettre d'avoir une meilleure compréhension des phénomènes mise en jeu de façon globale et locale sur ce type d'objet sous écoulement. Des résultats préliminaires de ces simulations numériques sont présentés sur la figure 4.11. Il s'agit de la représentation des déformations de Taylor des gouttes en fonction du nombre capillaire calculé avec la tension de surface effective, mesurée en millifluidique, et donc tenant compte des effets induits par les tensioactifs. Ces résultats valident la possibilité pour le code de reproduire un écoulement extensionnel. Il permet de retrouver les résultats théoriques en présence d'élasticité et de viscosité de surface. Pour reproduire nos résultats expérimentaux, nous avons montré qu'il est nécessaire d'introduire des mécanismes d'adsorption/désorption des tensioactifs ce qui est un travail en cours.

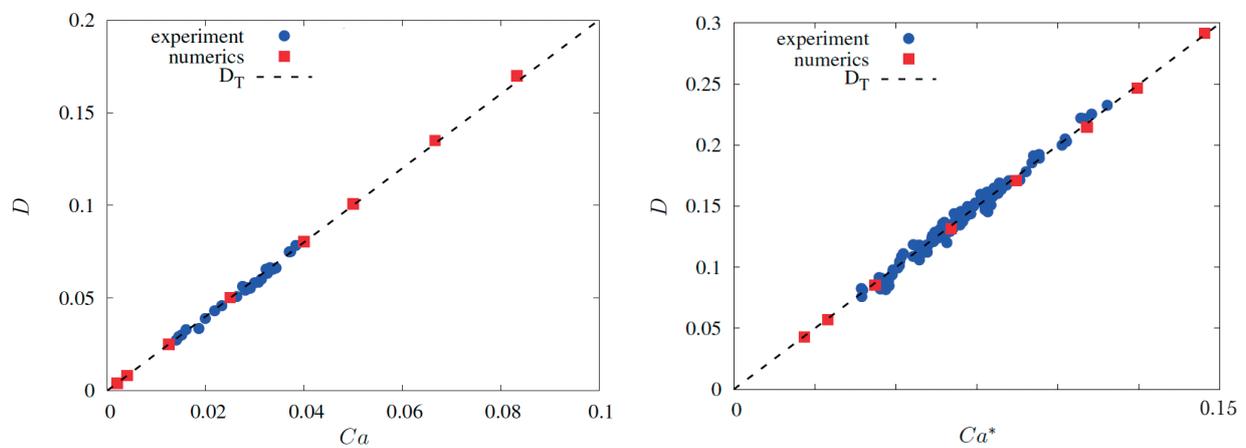


FIGURE 4.11 – Comparaison de résultats de mesures expérimentales de la déformation de Taylor en fonction du nombre capillaire adapté (tenant compte de la tension de surface effective, mesurée en millifluidique, et non de la tension de surface statique) pour deux différents systèmes. À gauche : Interface sans tensioactifs. À droite : Interface en présence de tensioactifs.

Deuxième partie

Bulle oscillante :

Description d'une interface liquide par
un modèle de Maxwell ?

Répondre en une expérience

Chapitre 5

Mesurer la rhéologie de surface

Dans cette partie, nous allons dans un premier temps nous intéresser à la mesure statique de la tension de surface à l'aide de la méthode de la goutte pendante/bulle montante. Pour cela, nous avons construit un dispositif expérimental au laboratoire. Dans un second temps, nous souhaitons avoir accès aux paramètres de rhéologie de surface à l'aide de cette expérience en faisant osciller la bulle. Notre dispositif expérimental se base sur le même principe que les appareils commerciaux à la différence que nous proposons un protocole de mesure légèrement différent. En effet, au lieu de définir une amplitude et une fréquence d'oscillation nous proposons d'imposer une déformation et un taux de déformation aléatoires de l'interface. Ce régime d'observation et de mesures dynamiques permet de remonter aux modules de viscosité et d'élasticité de surface de l'interface liquide moyennés sur la gamme de fréquence et d'amplitude explorée. Enfin, à l'aide de nos différentes mesures, nous pouvons quantifier dans quelle mesure il est possible de modéliser une interface liquide complexe à l'aide d'un modèle de Maxwell pour des liquides viscoélastiques.

5.1 Mesure de tension de surface et de rhéologie interfaciale

Il existe une importante variété d'appareils commerciaux permettant de mesurer l'énergie de surface d'une interface liquide à l'équilibre ou lors de sollicitations mécaniques. Ces appareils sont dans la plupart des cas onéreux et il est souvent difficile d'accéder aux paramètres de traitements des données à cause de l'utilisation d'un logiciel propriétaire associé. Nous allons voir quelques exemples d'appareils commerciaux et décrire qualitativement leur fonctionnement. Par la suite, nous nous intéresserons en détail à la mesure de tension interfaciale statique et lors de sollicitations mécaniques en configuration goutte pendante/bulle montante que nous allons utiliser pour faire nos expériences de rhéologie de surface.

5.1.1 Quelques appareils de mesure de propriétés interfaciales

Comme dit précédemment, il existe divers dispositifs expérimentaux commerciaux permettant d'accéder aux propriétés interfaciales des liquides. Ils permettent d'accéder soit aux propriétés de cisaillement soit aux propriétés dilatationnelles de l'interface et dans certains cas, les deux peuvent être accessibles en modifiant la configuration géométrique des sondes de mesure.

La balance de Langmuir

Ce dispositif, développé en 1917, a initialement permis à Irving Langmuir de montrer qu'une monocouche de molécules amphiphiles à la surface d'un bain liquide pouvait se transférer sur un substrat solide afin de créer un revêtement. Son objectif principal est de mesurer les propriétés des monocouches de tensioactifs [42]. La figure 5.1.a est un schéma de ce dispositif qui consiste à mesurer les forces subies par les sondes de mesure (plaques de Wilhelmy) en fonction de la compression de l'interface peuplée de tensioactifs. Il permet de mesurer les paramètres en élongation uniaxiale soit un mélange de compression/dilatation et de cisaillement. Cette compression peut être positive ou négative et est imposée par une barrière mobile contrôlée par ordinateur. Grâce à ces barrières, il est possible d'imposer des oscillations, d'amplitudes et de fréquences variables, à l'interface. L'orientation des plaques de Wilhelmy peut être parallèle ou perpendiculaire au déplacement de la barrière, c'est grâce à cela que nous pouvons mesurer, respectivement, les propriétés dilatationnelles et de cisaillement de l'interface liquide [43].

Le rhéomètre en géométrie bicône

Le bicône est une géométrie de tête particulière s'adaptant sur un rhéomètre classique qui mesure les paramètres en cisaillement. En venant positionner l'arrête de la tête de mesure au niveau de l'interface liquide, comme sur la figure 5.1.b, il est possible de mesurer le couple exercé par l'interface sur le dispositif pour un déplacement donné. Ces données permettent de remonter aux propriétés viscoélastiques de cisaillement de l'interface lors de rampes de fréquences et d'amplitude, par exemple. En pratique, la contribution de la phase inférieure doit être retranchée de la contribution totale pour obtenir la contribution de surface, ce qui rend l'expérience assez sensible. De plus, le positionnement de la tête de mesure au niveau de l'interface est assez délicat.

Le rhéomètre de Couette interfacial

Une autre géométrie permettant de mesurer les propriétés de cisaillement peut être utilisée sur un rhéomètre est la géométrie Couette interfacial¹ (voir figure 5.1.c). Il s'agit d'une sonde sous forme d'anneau venant se positionner sur l'interface à l'intérieur d'une cellule à deux murs. Il est l'équivalent à deux dimensions du rhéomètre de Couette à deux parois. Cette géométrie permet de s'affranchir des effets de la phase inférieure présents en géométrie bicône car le nombre de Boussinesq est beaucoup plus grand et le positionnement de l'anneau sur l'interface se fait plus facilement à l'aide d'une géométrie en forme diamant (voir figure 5.1.c).

Ces trois méthodes ont le désavantage d'être des méthodes de mesure intrusives et donc l'utilisation même de l'instrument va induire des incertitudes sur les données récoltées. De plus, celles dépendant d'un rhéomètre ne sont utilisables qu'en régime dynamique, ce qui implique qu'ils ne permettent pas de mesurer la tension de surface d'équilibre d'une interface. Il existe bien d'autres méthodes intrusives ou non, permettant de faire des mesures dynamiques ou statiques. Une d'entre elles est la méthode de la goutte pendante/bulle montante qui permet d'obtenir des mesures en compression/dilatation essentiellement. C'est à celle-ci que nous allons nous intéresser en détail dans la suite et grâce à laquelle nous avons obtenu nos résultats expérimentaux présentés dans le chapitre 7.

1. Elle est plus communément appelée "Double-Wall Ring" (DWR)

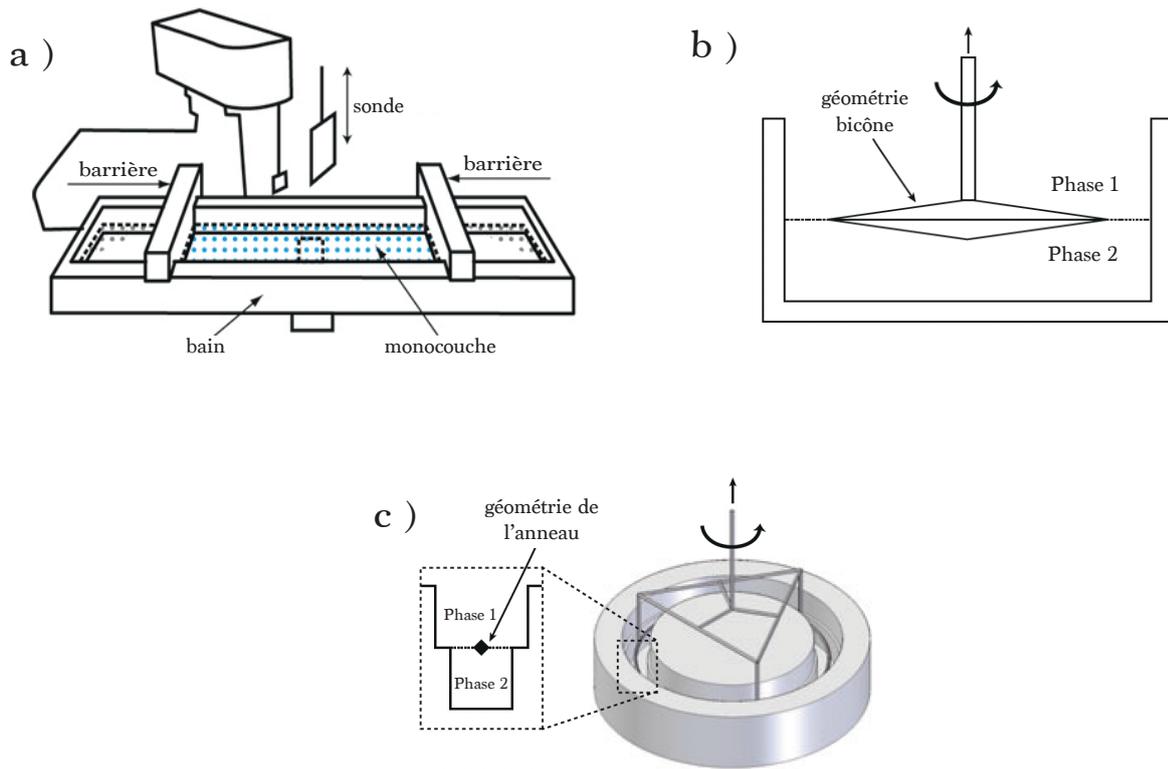


FIGURE 5.1 – Schéma de fonctionnement de divers appareils commerciaux. a) La balance de Langmuir, b) le rhéomètre en géométrie bicône et c) le rhéomètre de Couette interfacial. Schémas extraits de [44, 45].

5.1.2 La méthode de la goutte pendante

Cette méthode est très utilisée dans les laboratoires de recherche dès lors que les phénomènes capillaires sont importants. Elle a l'avantage de ne nécessiter que peu de matériel onéreux lorsque la précision n'est pas primordiale. Cependant, la précision des expériences de coin de table peut rapidement être trop faible étant donné que ces mesures sont très sensibles aux conditions expérimentales telles que les vibrations, l'éclairement et l'horizontalité, sans parler des impuretés.

Il existe un certain nombre d'entreprises spécialisées dans la science des interfaces qui commercialisent des dispositifs de mesure de tension de surface par goutte pendante. Nous possédons deux d'entre eux au laboratoire. Le "Drop Shape Analyzer" (DSA) de chez Krüss et le "Tracker" de chez Teclis. C'est avec ce dernier que nous allons comparer les différents résultats obtenus lors des expériences faites avec notre dispositif développé localement.

Le DSA30S (voir figure 5.2.a) permet d'effectuer des mesures de tension de surface au travers de deux méthodes principales que sont la mesure d'angle de contact et la mesure par goutte pendante. À l'aide d'un pousse-seringue, il est capable d'imposer des déformations à une interface de goutte en déplaçant une partie du volume fluide. Le pousse-seringue est capable de se déplacer jusqu'à environ 5 mm.s^{-1} . Ce modèle ne dispose pas de module piézoélectrique, il est donc impossible d'accéder à des mesures de rhéologie de surface haute fréquence ou dont les temps caractéristiques sont trop rapides. À titre de comparaison, le pousse-seringue fabriqué pour notre dispositif expérimental peut induire des déplacements jusqu'à 30 mm.s^{-1} (voir section 6.1).

Le Tracker de chez Teclis (voir figure 5.2.b) permet, dans sa forme la plus basique, d'effectuer des mesures de tension interfaciale en régime statique et en régime dynamique jusqu'à

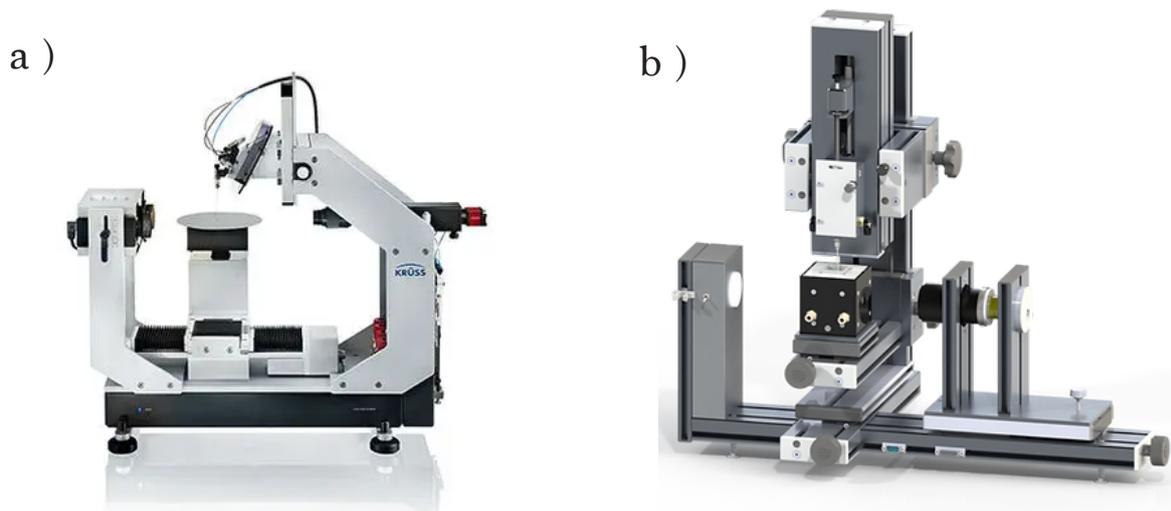


FIGURE 5.2 – Photographies a) du "Drop Shape Analyzer" de chez Krüss et b) du "Tracker" de chez Teclis.

des fréquences d'oscillations de l'ordre de 0.5 Hz. Dans le cas où le dispositif possède le module piézoélectrique, alors la fréquence d'oscillation maximale accessible est de 10 Hz. Cependant, afin de pouvoir atteindre ces fréquences maximales il est nécessaire de ne pas déplacer de grand volume de fluide. En effet, d'après nos observations, si la variation de volume et la fréquence d'oscillation demandées sont grandes alors le dispositif a du mal à réaliser une mesure cohérente. En résumé, les hautes fréquences d'oscillations doivent être associées à de petites amplitudes de déformations.

Il existe un grand nombre de publications scientifiques dont les mesures de tension interfaciale sont faites à l'aide de cette méthode. Le plus souvent, ces mesures sont faites à l'équilibre. Dans le cas où l'on souhaite avoir accès aux informations dynamiques, il semblerait qu'il faille faire attention à ne pas dépasser des oscillations de 1 Hz. En effet, Leser *et al.* [46] ont montré qu'au-dessus de cette fréquence, ils mesuraient des effets de rhéologie de surface lors de l'utilisation de liquides purs, ce qui ne devrait pas arriver car aucune grandeur autre que la tension de surface ne doit entrer en jeu. Nous verrons lors de la caractérisation de notre expérience que nous ne sommes pas sensibles à ce genre de problématique (voir section 6.3).

5.2 Mesure de tension de surface par goutte pendante

La mesure de tension de surface par méthode de la goutte pendante repose sur la résolution des équations de Laplace cylindriques. Ces équations traduisent le saut de pression au passage d'une interface liquide dès l'instant où celle-ci est courbée (voir équation 5.2). La compétition entre les effets gravitaires et capillaires impose sa forme à une goutte de volume V accrochée à un contour circulaire de diamètre D .

5.2.1 Résolution des équations de Laplace

L'équation de Laplace relie la variation de pression au passage d'une interface à la tension interfaciale à sa courbure. Cela se traduit par la relation :

$$\Delta P = \gamma \mathcal{C} \quad (5.1)$$

où $\Delta P = P_2 - P_1$ est la différence de pression de part et d'autre d'une interface séparant le milieu (1) et (2), $\mathcal{C} = \frac{1}{R} + \frac{1}{R'}$ la courbure moyenne de l'interface avec R et R' ses rayons de courbure principaux. Projetées dans le repère de coordonnées cylindriques (r, φ, z) , ces équations, dont les paramètres géométriques sont définis sur la figure 5.3, s'écrivent :

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{r}}{ds} &= \cos(\varphi) \\ \frac{d\bar{z}}{ds} &= \sin(\varphi) \\ \frac{d\varphi}{ds} &= 2 - \frac{1}{r} \sin(\varphi) - \text{Bo} \cdot \bar{z} \end{aligned} \quad (5.2)$$

où les quantités surmontées d'une barre sont adimensionnées par R_0 le rayon de courbure à l'apex de la goutte. Le seul paramètre inconnu de ces équations est le nombre de Bond, noté Bo. Ce nombre sans dimension compare l'impact des forces dues à la gravité à celles dues aux phénomènes de capillarité :

$$\text{Bo} = \frac{\Delta \rho g R_0^2}{\gamma} \quad (5.3)$$

avec $\Delta \rho = \rho_d - \rho$ la différence de masse volumique entre les deux fluides et g est l'accélération de la pesanteur. Il faut noter que seul le cas où la goutte est sphérique est soluble analytiquement et mène au résultat d'une tension de surface qui tend vers l'infini. Il est donc nécessaire d'avoir recours à des outils de résolutions numériques de ces équations pour extraire la valeur de la tension interfaciale. La résolution numérique des équations permet de déterminer le nombre de Bond qui permet le mieux d'ajuster le contour théorique au contour expérimental et d'en déduire la valeur de la tension de surface puisque les autres paramètres entrant en jeu dans ce nombre sans dimension sont connus. Pour résoudre ces équations, nous utiliserons un plugin ImageJ nommé "Pendant Drop" [34] et un code développé localement pour mesurer la sensibilité des mesures de tension de surface à différentes conditions expérimentales (voir section 6.2).

Dans le paragraphe suivant, nous allons voir qu'il existe un autre nombre sans dimension, complémentaire au nombre de Bond, qui permet d'évaluer la qualité expérimentale de la mesure de tension de surface.

5.2.2 Nombre de Worthington

Dans le cas d'une expérience de caractérisation d'interface par goutte pendante, le nombre de Worthington permet, à l'instar du nombre de Bond, d'évaluer l'équilibre entre les forces gravitaires et capillaires. Il prend en compte la forme de la goutte pendante et permet donc de caractériser plus précisément l'expérience. Il est défini par la relation :

$$W_o = \frac{\Delta \rho g V_d}{\pi \gamma D_n} \quad (5.4)$$

où V_d est le volume de la bulle/goutte et D_n le diamètre de l'aiguille de l'expérience. En pratique, plus ce nombre est proche de 1 plus la mesure sera précise. En fait, il s'agit ni plus

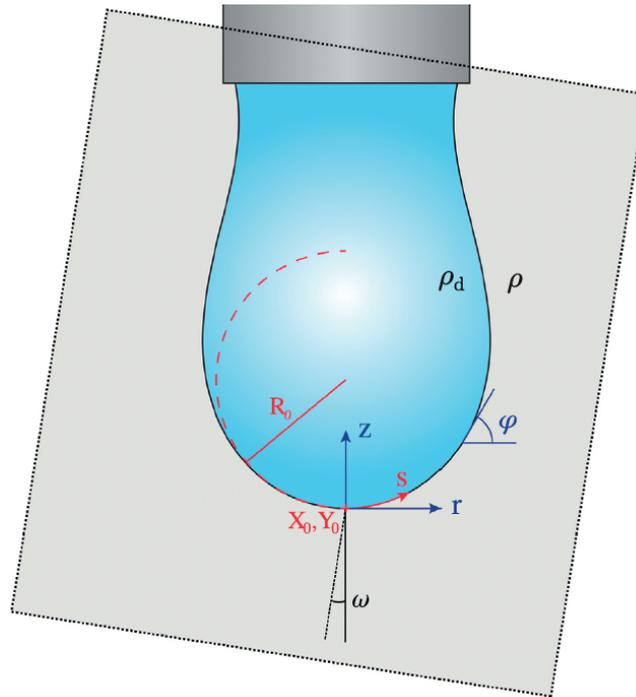


FIGURE 5.3 – Schéma descriptif d’une image de goutte pendante définissant les différents paramètres géométriques utilisés dans les équations de Laplace cylindriques (équations 5.2). Schéma extrait de [47]

ni moins d’un nombre de Bond dont la longueur caractéristique au carré est basée sur le rapport entre le volume de la goutte et le périmètre de l’aiguille, contour sur lequel s’attache l’interface et donc où s’applique la tension de surface.

Dans la suite, nous utiliserons le nombre de Worthington pour évaluer la qualité de nos mesures de tension de surface par goutte pendante. Nous verrons dans la section 6.2 qu’il existe une valeur critique au-dessous de laquelle la mesure n’est pas stable. Cette précaution est déterminante dans le but de faire des mesures de rhéologie interfaciale, car les incertitudes introduites peuvent être de l’ordre de grandeur de la valeur mesurée.

5.3 Mesure de la rhéologie de surface par méthode de la goutte pendante

5.3.1 Expérience au Tracker

La mesure de rhéologie de surface avec le Tracker consiste à mesurer le déphasage de la réponse de l’interface (en termes de tension de surface) lorsque celle-ci est en phase (pour la viscosité) et en opposition de phase (pour l’élasticité). L’expérience standard consiste à faire osciller la goutte à amplitude et fréquence fixées. L’analyse d’images se fait tout au long de l’expérience et permet de mesurer la tension de surface au cours du temps pour plusieurs cycles de compression/dilatation de l’interface. Le logiciel permet ensuite de traiter automatiquement les résultats de mesures obtenus et d’en déduire des valeurs de module de perte et de stockage d’énergie qui sont, respectivement, liés à la viscosité et l’élasticité de l’interface.

5.3.2 Modèle de Maxwell

Notre protocole ne se base pas sur la mesure du déphasage de la réponse de l'interface mais sur un modèle rhéologique caractéristique d'un liquide viscoélastique. Il existe deux modèles simples permettant de décrire les matériaux viscoélastiques. Le modèle de Kelvin-Voigt est associé à la rhéologie des solides tandis que le modèle de Maxwell permet de représenter les liquides ayant ce type de propriétés. Dans cette partie, c'est ce dernier que nous allons utiliser lors de l'analyse des mesures dans le chapitre 7 étant donné que les interfaces de nos expériences se comportent comme des liquides à 2 dimensions.

Ce modèle se base sur la modélisation d'un liquide viscoélastique par la liaison en série d'un ressort et d'un amortisseur décrivant, respectivement, les réponses élastique et visqueuse du milieu continu (voir figure 5.4). Lorsqu'une déformation est appliquée à ce milieu, les deux composants subissent, respectivement, les elongations $\varepsilon_{\text{élas}}$ et $\varepsilon_{\text{visq}}$.

De cette façon, la déformation totale subie par le système est :

$$\varepsilon_{\text{tot}} = \varepsilon_{\text{élas}} + \varepsilon_{\text{visq}} \quad (5.5)$$

Dès lors, il est possible d'exprimer le taux de déformation total :

$$\dot{\varepsilon}_{\text{tot}} = \dot{\varepsilon}_{\text{élas}} + \dot{\varepsilon}_{\text{visq}} \quad (5.6)$$

On sait aussi que la contrainte subie par chacun des éléments est la même et est égale à la contrainte totale, telle que :

$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{élas}} = \sigma_{\text{visq}} \quad (5.7)$$

où $\sigma_{\text{élas}} = \varepsilon E$ d'après la loi de Hooke, avec E le module d'Young du matériau, et $\sigma_{\text{visq}} = \eta d\varepsilon_{\text{visq}}/dt$, avec η la viscosité de volume du liquide. On en déduit la relation caractérisant le comportement viscoélastique d'un milieu continu :

$$\dot{\varepsilon}_{\text{tot}} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma_{\text{tot}}}{dt} + \frac{\sigma_{\text{tot}}}{\eta} \quad (5.8)$$

Par analogie, nous pouvons décrire le comportement d'une interface liquide possédant ce type de propriétés rhéologiques. En effet, l'équivalent à deux dimensions de la contrainte est la différence de tension de surface entre l'instant t et lorsque le système est à l'équilibre $\Delta\gamma = \gamma(t) - \gamma_{\text{éq}}$. Ceci se traduit par la relation :

$$\dot{\varepsilon}_{\text{tot}} = \frac{1}{E_{\text{Surf}}} \frac{d\gamma}{dt} + \frac{1}{\eta_{\text{Surf}}} \Delta\gamma \quad (5.9)$$

avec E_{Surf} l'élasticité de surface (en mN.m^{-1}) et η_{Surf} la viscosité de surface (en mN.s.m^{-1}). Cette équation permet de décrire le liquide viscoélastique en chaque instant et c'est à l'aide de cette relation que nous allons modéliser les interfaces liquides générées et sollicitées lors de nos expériences de bulle oscillante. En effet, de l'analyse d'image nous allons pouvoir extraire la surface et la tension de surface de la bulle en chaque instant. Nous permettant finalement d'en déduire le taux de déformation de l'interface comme étant :

$$\dot{\varepsilon}_{\text{tot}} = \frac{1}{S_{\text{ini}}} \frac{dS}{dt} \quad (5.10)$$

avec S la surface de la bulle et S_{ini} sa valeur initiale. Cette façon de procéder nous permet de travailler à amplitude de déformation et fréquence variables contrairement au protocole traditionnel.

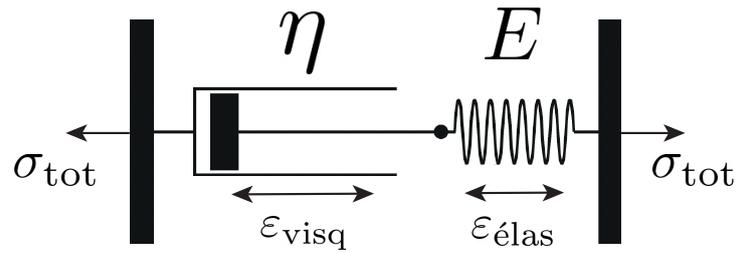


FIGURE 5.4 – Schéma mécanique d'un liquide viscoélastique décrit par le modèle de Maxwell. L'amortisseur est caractérisé par une viscosité η et le ressort par une élasticité E .

5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu qu'il existe une grande diversité d'appareils de mesure permettant d'accéder aux propriétés de surface des interfaces liquides. Chacune des méthodes présente des avantages et des inconvénients, certaines étant intrusives tandis que d'autres sont très sensibles aux conditions de positionnement de la sonde de mesure. Il ne s'agit en aucun cas ici d'une liste exhaustive et détaillée des rhéomètres de surface existants, cependant ces exemples illustrent bien les différents aléas expérimentaux que l'on peut rencontrer lors de ce type de mesure. Le choix de la méthode de goutte pendante permet au moins de s'affranchir de l'intrusivité de la sonde sur l'interface ou de la précision avec laquelle est positionnée. Elle permet aussi de mesurer les propriétés de l'interface en compression/dilatation. De plus, cette méthode a l'avantage de ne nécessiter que peu de matériel spécifique, lorsqu'elle est non commerciale, ce qui en fait un dispositif de choix dans le cas où des contraintes financières existent. En effet, pour l'acquisition d'un appareil commercial il faudra déboursier plusieurs dizaines de milliers d'euros tandis qu'un dispositif fait maison avec du matériel haut de gamme peut revenir à moins de 10 k€. Une partie de cette différence s'explique par le fait qu'il n'existe pas de logiciel associé à l'expérience.

Enfin, nous avons présenté le modèle de liquide viscoélastique de Maxwell avec lequel nous souhaitons modéliser les interfaces liquides complexes peuplées de tensioactifs étudiées dans nos expériences. Ce modèle relie le taux de déformation $\dot{\epsilon}$ à la dérivée temporelle de la tension de surface $d\gamma/dt$ et à la variation de tension interfaciale $\Delta\gamma$. Les coefficients présents devant ces deux derniers sont uniquement proportionnels, respectivement, à l'élasticité de surface E_{Surf} et la viscosité de surface η_{Surf} de l'interface liquide. En résumé, dans le cas où il est possible de faire un ajustement planaire raisonnable des données expérimentales sur ce modèle, alors nous serons en mesure d'extraire les valeurs de modules de rhéologie de surface associés à ces interfaces liquides.

Chapitre 6

Développement instrumental d'une expérience de bulle oscillante

L'objectif de ce chapitre est de décrire le développement d'une expérience permettant de mesurer la réponse rhéologique d'une interface viscoélastique en utilisant la méthode de la bulle oscillante. Cette expérience consiste en la déformation au cours du temps d'une bulle montante à des taux de déformation variables. Lors de cette expérience, il est question de mesurer la tension de surface à chaque instant et de relier ces variations à la rhéologie interfaciale. Avant de pouvoir faire des mesures sur des bulles en cours d'oscillations, nous devons construire une expérience de mesure de tension de surface en bulle montante permettant d'extraire la tension de surface d'un liquide à l'aide d'une photographie de cette bulle. Ce dispositif expérimental est similaire aux appareils commerciaux basés sur cette méthode. Nous possédons au laboratoire un de ces appareils, le Tracker de chez Teclis, qui est une entreprise spécialisée dans l'instrumentation pour la science des interfaces (voir chapitre 5). Enfin, nos mesures seront comparées à celles obtenues sur le tensiomètre commercial.

Une partie des résultats de caractérisation présentés ici ont été obtenus durant les stages respectifs, de M1 et de 2^e année d'IUT, de Elane Kouadou et Maeva Makuata.

6.1 Description du dispositif expérimental

Le montage (figure 6.1.a) est constitué du minimum nécessaire pour faire une mesure de goutte pendante par analyse d'image. Il s'agit d'une seringue recourbée vers le haut immergée dans une solution, dans laquelle on peut injecter de l'air pour former une bulle. La forme de la bulle doit être imagée avec une bonne résolution afin de pouvoir détecter proprement la position de l'interface (figure 6.1.b). La tension de surface sera ensuite obtenue par analyse d'image à partir de la forme de la bulle. En plus de cela, un pousse-seringue rapide fait-maison permet de faire osciller la bulle. Nous avons choisi de travailler en configuration bulle montante plutôt que goutte pendante, car cela permet de minimiser les effets des perturbations extérieures et plus particulièrement les vibrations dans les salles expérimentales communes.

6.1.1 Éléments constitutifs

Cuve optique :

Afin d'avoir la meilleure photographie possible de notre objet, nous avons utilisé une cuve transparente fabriquée en verre optique achetée à l'entreprise Teclis. C'est dans cette cuve que sera immergée l'aiguille recourbée permettant de générer la bulle dont l'analyse de forme permettra de mesurer la tension interfaciale.

Source lumineuse :

Tous les dispositifs expérimentaux présentés dans ce manuscrit ont été équipés de sources lumineuses de la gamme "LedW-BL" de la marque Phlox. Ce sont des rétroéclairages à LED créés pour être utilisés avec des caméras rapides, ils permettent donc de fournir une grande quantité de photons par seconde. Cette caractéristique va nous permettre d'utiliser une caméra dont la fréquence d'acquisition est assez élevée pour imager pas à pas la déformation de la bulle.

Caméra et objectif :

Toutes les expériences présentées dans cette thèse ont été pourvues de caméra (Gamme : classic) de la marque Basler et d'objectif télécentrique (Gamme : CompactTL) de chez Edmund Optics. La caméra (Référence : acA2000-165um) est équipée d'un capteur CMOS Global Shutter (en opposition au Rolling Shutter). Cette technologie est particulièrement adaptée à la prise d'image d'objets mobiles ou lorsque les conditions d'éclairage sont susceptibles de changer rapidement, c'est-à-dire lorsque le temps d'acquisition des images est inférieur au temps caractéristique des fluctuations d'éclairage. Cela arrive souvent à cause de la fréquence fondamentale de 50 Hz du réseau électrique européen si l'éclairage n'est pas bien stabilisé. Pour ce qui est de l'objectif, la télécentricité permet d'imager de façon très nette l'interface de la bulle. Ce qui permet de diminuer grandement les incertitudes liées à la comparaison entre le contour réel de la bulle et le profil théorique issu de la solution des équations de Laplace.

Pousse-seringue :

Notre expérience finale a pour but de mesurer la tension de surface d'une bulle en cours de déformation. Ces déformations peuvent avoir lieu à diverses vitesses ce qui va nous permettre de mesurer les comportements, possiblement, non linéaires de la rhéologie de surface lorsque les déformations et les taux de déformations sont importants. Pour cela, nous avons fabriqué un pousse-seringue contrôlable à l'aide d'un interfaçage en langage Python. Le vérin de ce pousse-seringue est en fait un actionneur linéaire de la marque Zaber (Référence : X-NA08A50) pouvant atteindre la vitesse maximale de déplacement de 30 mm.s^{-1} . Cette vitesse importante va nous permettre d'atteindre des taux de déformations très importants (comparable à ceux atteignables avec l'appareil commercial en configuration piézoélectrique) lors de la création de l'interface des bulles. La seringue associée (de la marque SGE) est en verre et d'une contenance de $250 \mu\text{L}$.

6.1.2 Caractérisation et comparaison au dispositif commercial

L'objectif principal de ce projet est de pouvoir mesurer, en une fois, la réponse rhéologique (linéaire et non linéaire) d'une interface viscoélastique car cela n'est pas possible à l'aide de l'appareil commercial disponible dans notre laboratoire. Nous allons donc appliquer un signal aléatoire de déformation à notre bulle afin d'explorer plus efficacement l'espace $(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$ au cours d'une seule expérience. Sur la figure 6.2 sont représentés les deux chemins d'expériences dans l'espace $(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$ effectuées avec l'appareil commercial (a) et avec notre dispositif expérimental (b). Les trajectoires décrites par l'expérience au Tracker sont des ellipses dont les orientations varient avec le choix de la fréquence utilisée et la taille initiale de la bulle. L'ellipse bleu foncé caractérise les performances maximales de l'appareil de mesure. Elle décrit la trajectoire empruntée au plus haut taux de déformation atteignable avec ce dispositif. Pour explorer

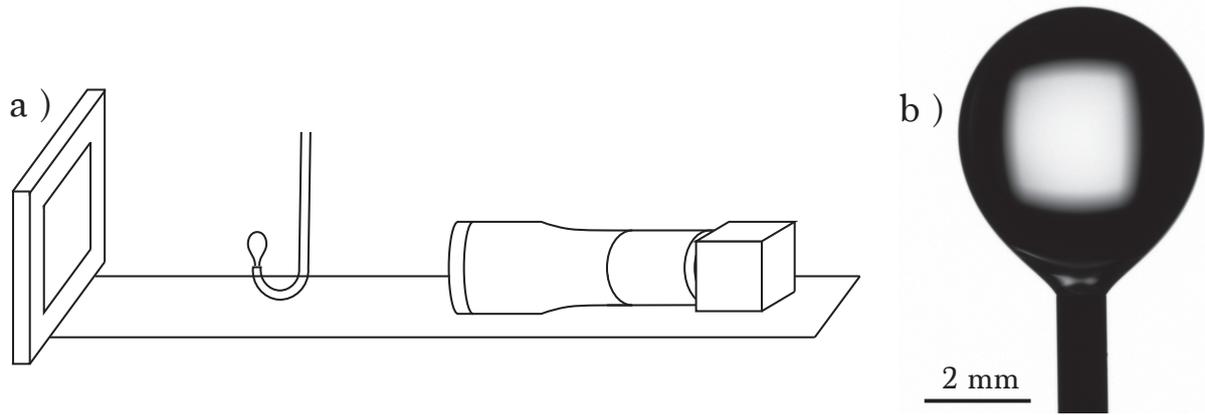


FIGURE 6.1 – a) Représentation schématique du dispositif expérimental de la bulle montante oscillante. b) Photographie d’une bulle montante prise à l’aide du dispositif expérimental.

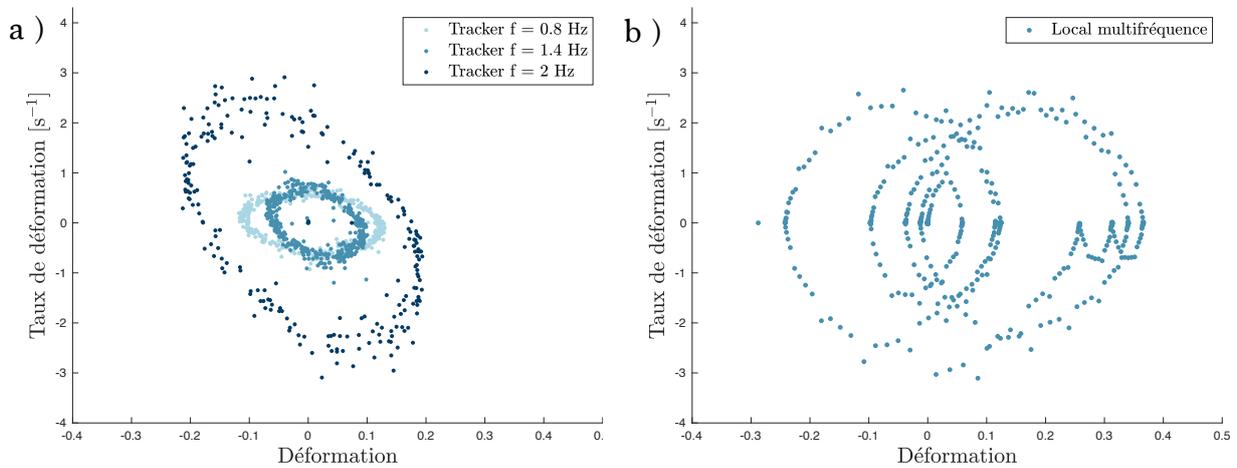


FIGURE 6.2 – Chemins parcourus dans l’espace $(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$ pour deux expériences avec (a) l’appareil commercial (Tracker) et notre dispositif expérimental (b) (Local). Les deux mesures ont été effectuées le même jour avec de l’eau pure.

l’espace des phases, il est nécessaire d’effectuer de nombreuses expériences à fréquence et amplitude fixées.

Dans le cas de notre dispositif expérimental, l’espace est entièrement exploré au cours d’une unique expérience. Le fait de choisir un signal aléatoire permet d’explorer l’espace des phases au cours d’une expérience d’environ 30 secondes. Ceci rend la modification des conditions initiales de l’expérience inutiles et permet de gagner un temps considérable. Toutefois, bien que les expériences soient comparables nous n’en tirons pas exactement les mêmes informations. En effet, le Tracker permet d’effectuer une mesure directe de la viscosité et de l’élasticité de surface en mesurant le déphasage entre le signal imposé et la réponse de l’interface. Dans notre cas, nous récupérons l’intégralité du comportement rhéologique accessible de l’interface. Il s’agit donc de cartographier la réponse viscoélastique de l’interface dans l’espace de Maxwell (voir chapitre 7).

En conclusion, on voit que nous atteignons les mêmes performances mécaniques que celles du Tracker. De plus, nous arrivons à sonder tout l’espace des déformations en une seule expérience.

6.2 Mesure de la tension de surface d'une bulle montante

Maintenant que le montage expérimental est explicité, nous allons pouvoir détailler le protocole expérimental permettant d'effectuer la mesure de tension de surface à partir d'une image de bulle.

6.2.1 Protocole expérimental

Il est important de rappeler que la mesure de tension de surface repose sur la détection du contour de la bulle, il est donc nécessaire de définir l'interface de la bulle avec précision. Les données sont recueillies sous forme d'images en noir et blanc (8-Bit), c'est-à-dire contenant 256 nuances de gris différentes lorsque les conditions d'éclairage sont optimales. Une bonne mesure implique qu'il existe une valeur de niveau de gris associée à l'interface de la bulle. La mesure de tension de surface par goutte pendante est donc influencée par certaines conditions expérimentales et notamment par le niveau de gris, choisi, associé à l'interface. La détection du contour et son ajustement par l'équation de Laplace se fait à l'aide du plugin imageJ "Pendant Drop" développé par Adrien Daerr. Une des contraintes que nous devons prendre en compte est que le niveau de gris définissant l'interface est fixé à 127. Ceci est un choix de l'auteur du code se basant sur le fait qu'en conditions optimales d'éclairage, les pixels de la photographie auront des valeurs comprises entre les valeurs 0 et 255. En fait, l'hypothèse qui est faite ici est que la bulle va apparaître en noir (valeur 0) et le fond en blanc (valeur 255). On attend un gradient important dans la direction normale à l'interface et celle-ci sera matérialisée par les pixels à 127. En pratique, nous souhaitons avoir le moins possible de pixels ayant atteint la valeur 255 car ils sont impossibles à différencier des pixels saturés, autrement dit recevant trop de photons. Nous préférons donc nous mettre dans la configuration où la valeur maximale détectée sur nos images est 254. Le nombre 127 est donc la moyenne des deux valeurs 0 et 254.

Conditions d'éclairage :

Notre source lumineuse est placée derrière la cuve dans laquelle est générée la bulle. Les photons parviennent directement à la caméra en passant par l'objectif télécentrique. Comme énoncé dans le paragraphe précédent, il existe un niveau de gris associé à l'interface est bien de 127 comme prévu par le code utilisé. Nous allons vérifier ici cette valeur.

Dans un premier temps, nous devons nous assurer que le fond de l'image soit bien homogène. Pour cela, nous faisons une photographie sans objet et regardons la nuance de gris détectée en fonction de la position sur l'image. Cette mesure permet de se rendre compte de l'homogénéité du fond des images que nous allons faire par la suite. Sur la figure 6.3.a sont représentés ces niveaux de gris en fonction de la position sur notre image. On voit que le fond de l'image est très homogène car les valeurs varient entre 254.1, au centre, et 254.5, sur les bords de l'image. De plus, la bulle ne prenant qu'une fraction de l'espace sur cette image, la variation de ces valeurs sera encore plus faible. Cette vérification nous permet de nous assurer que la forme de la goutte ne sera pas déformée par rapport à la réalité.

Maintenant que nous avons caractérisé le fond, il nous est possible de nous intéresser à la valeur du niveau de gris attribuée à l'interface de la bulle. Pour cela, nous pouvons représenter les nuances de gris disponibles de part et d'autre d'une photographie de bulle montante. Sur

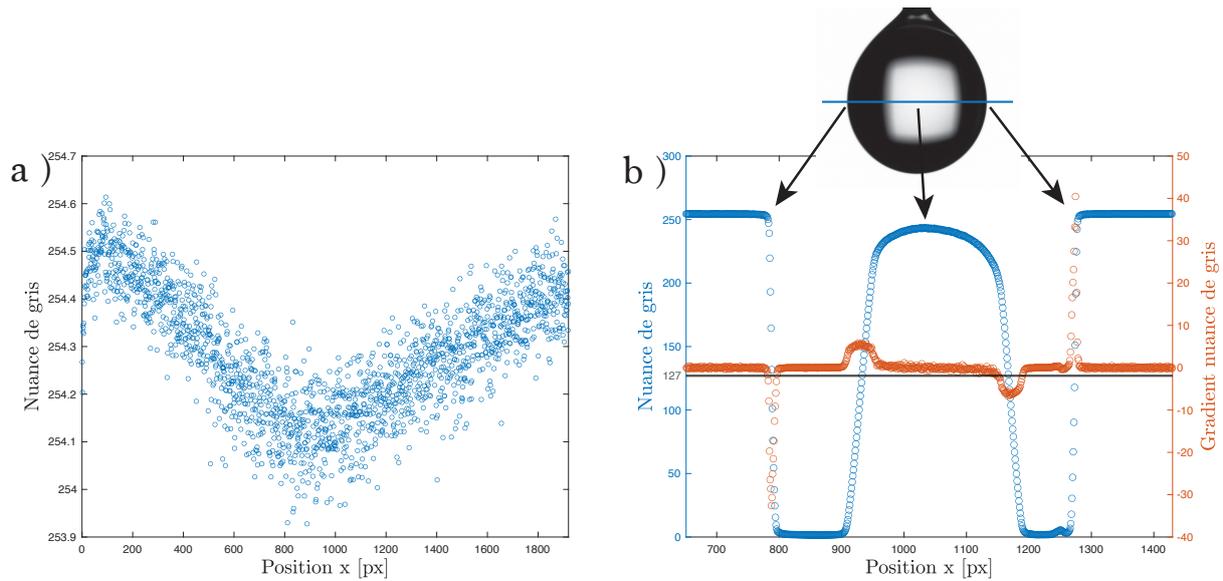


FIGURE 6.3 – a) Mesure du niveau de gris en fonction de la position sur l’image pour une photographie du fond lumineux. b) Mesure du niveau de gris et de son gradient en fonction de la position de part et d’autre d’une bulle montante.

la figure 6.3.b sont représentés ces valeurs. Ce graphique montre qu’il existe un fort gradient entre l’extérieur et l’intérieur de la goutte (mis à part la région centrale). On peut donc faire l’hypothèse que cette valeur permet bien de définir l’interface avec une précision d’environ 2%. Sur cette même figure, nous avons tracé la position détectée pour l’interface si l’on prend la valeur 127. Dans ce cas, on obtient les positions $x_{\text{gauche}} = 788.16$ et $x_{\text{droite}} = 1273.28$ pixels. Si on avait choisi de placer l’interface à l’endroit où le gradient est maximal, on aurait trouvé $x_{\text{gauche}} = 787.5$ et $x_{\text{droite}} = 1274$ pixels, soit moins de 1 pixel de différence de chaque côté de la goutte.

Mesure de l’échelle :

La mesure de tension de surface nécessite une bonne mesure des distances sur l’image. Pour définir l’échelle de nos images, nous choisissons de travailler avec une mire de microscopie précise à $10 \mu\text{m}$ près. L’incertitude maximale de mesure sur l’échelle entraîne une erreur sur la mesure de tension de surface de l’ordre de 2%.

Résolution des équations de Laplace :

La dernière étape de cette expérience consiste en l’extraction de la valeur de tension de surface. Avec le plugin ImageJ ”Pendant Drop” développé par Adrian Daerr [34]. Cette mesure repose sur la résolution numérique des équations de Laplace, projetées en coordonnées cylindriques (voir section 5.2.1). La seule donnée restante et nécessaire pour mesurer la tension de surface est la valeur de la différence de masse volumique $\Delta\rho$ entre la phase interne et la phase externe. Dans notre cas, nous négligeons la masse volumique de l’air, ce qui revient à faire l’hypothèse que cette différence est égale à la masse volumique de l’eau, c’est-à-dire $\Delta\rho = 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$. Ceci est une hypothèse raisonnable dans ce cas de figure où le contraste de densité est grand, contrairement à la situation rencontrée dans le chapitre 4 où le faible contraste nous obligeait à une grande précision sur la différence de densité. Par un processus itératif, le plugin va chercher l’ajustement le plus proche du contour expérimental. Une fois

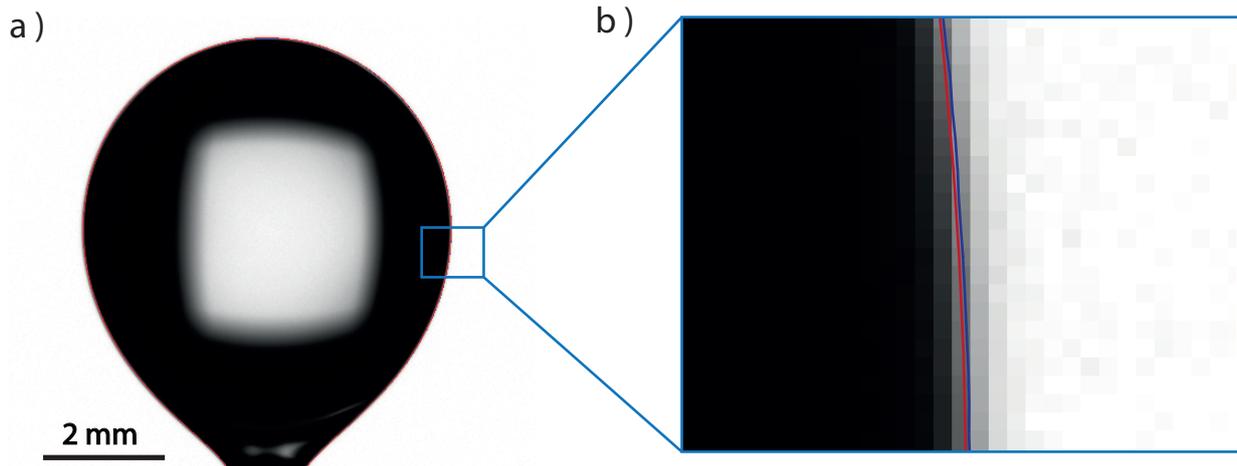


FIGURE 6.4 – a) Photographie de la bulle montante représentée avec les contours expérimental (bleu) et numérique (rouge). b) Agrandissement de la photographie au niveau de l'interface de la bulle. Les contours ont été exagérés, mais exactement positionnés, sur l'agrandissement car ils étaient trop fins pour être distingués.

que celui-ci est trouvé, il est possible d'extraire la tension de surface. Sur la figure 6.4, sont représentés le contour expérimental et celui issu de la résolution numérique. On voit que les deux contours se superposent lorsqu'on a du recul sur l'image, bien que sur l'agrandissement on se rende compte qu'ils ne sont pas tout à fait superposés. Sur cet exemple, on obtient, pour de l'eau pure, une tension de surface de $71.6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

Mise en garde

Lors des mesures de tension de surface par goutte pendante ou bulle montante, il est important de faire attention à ce que la goutte ait un volume suffisant pour que les effets gravitaires aient un impact sur la forme de la goutte. En effet, si ce n'est pas le cas, les forces capillaires vont maintenir une configuration sphérique par souci de minimisation de la surface disponible, ce qui va induire une mauvaise mesure de la tension interfaciale. En fait, ce phénomène est bien connu des expérimentateurs et est bien traduit par le nombre de Worthington (voir section 5.2.2) :

$$W_o = \frac{\Delta\rho g V_d}{\pi\gamma D_n} \quad (6.1)$$

Afin de nous assurer que nos mesures ne souffrent pas de ce phénomène, nous imposons à très basse vitesse une déformation sous forme de rampe à l'interface de nos bulles. Nous mesurons ensuite la tension de surface au cours du temps pour ces différentes tailles de bulles et en déduisons le volume minimal nécessaire afin d'effectuer une mesure de tension de surface exacte. En effet, le moment à partir duquel la tension de surface ne subit pas de grosses variations est celui à partir duquel le volume minimal nécessaire est atteint. Sur la figure 6.5, on peut lire que ce régime est atteint pour un nombre de Worthington supérieur à 0.25 environ. Dans nos expériences, nous faisons donc bien attention à ce que le nombre de Worthington de nos expériences soit toujours supérieur à cette valeur.

6.2.2 Validation expérimentale

Nous pouvons enfin nous intéresser à la validation de l'expérience. Pour cela, nous choisissons de mesurer la tension de surface de l'eau et celle d'une solution de $C_{14}TAB$ à 1.2

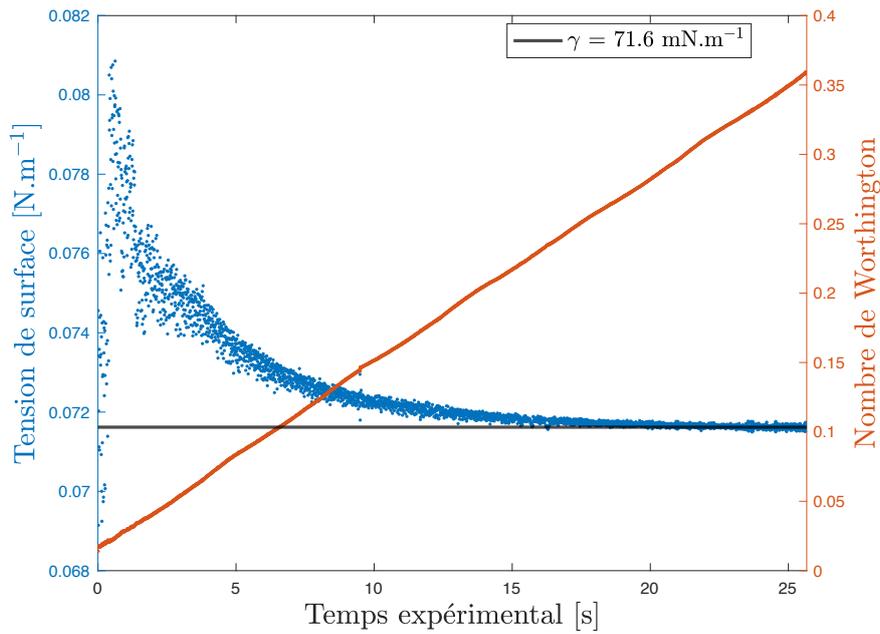


FIGURE 6.5 – Mesure de la tension de surface et du nombre de Worthington au cours du temps d’une bulle montante dans de l’eau. La bulle est gonflée au cours du temps à l’aide du pousse-seringue.

CMC avec notre dispositif d’une part et avec le Tracker d’autre part. Ces mesures ont été faites durant la même journée afin de s’affranchir de possibles différences de température. Les résultats sont présentés dans le tableau 6.1. Les incertitudes associées à ces mesures sont égales à la déviation standard des mesures faites dans chaque cas. Chaque mesure a été faite sur 10 gouttes. Les résultats étant égaux aux incertitudes près, nous pouvons valider le protocole et la mesure faite à l’aide de notre dispositif expérimental.

Systeme	γ_{tracker} (mN.m ⁻¹)	γ_{exp} (mN.m ⁻¹)
Eau pure	71.3 ± 0.2	71.6 ± 0.3
Solution C ₁₄ TAB	38.2 ± 0.1	38.4 ± 0.1

TABLE 6.1 – Valeurs de tensions de surface mesurées pour de l’eau pure et une solution de C₁₄TAB à 1.2 CMC à l’aide des deux dispositifs.

6.3 Mesure de la tension de surface dynamique

L’expérience de mesure de tension de surface statique est validée. Nous pouvons donc nous intéresser à cette mesure lorsque l’on impose à la bulle des variations de volume au cours du temps. Pour que la mesure puisse s’effectuer aussi en dynamique, il est nécessaire que le temps de stabilisation de l’interface dû aux effets visqueux soit plus court que le temps d’acquisition de l’image. Dans un premier temps, nous allons tester cette hypothèse dans le cas d’un liquide pur. Ensuite, nous pourrions nous intéresser à ce qu’il se passe lorsque l’interface est devenue complexe, plus particulièrement, en présence de tensioactifs.

6.3.1 Interface d'un liquide pur

Nous allons effectuer la mesure de tension de surface sur une bulle dans de l'eau pure. Cette bulle est déformée de façon aléatoire au cours du temps, à des taux de déformations importants (jusqu'à + 75 % en une seconde). Sur la figure 6.6.a sont représentés l'évolution de la surface de la bulle (en bleu) et la mesure de tension de surface (en rouge) au cours du temps, pour de l'eau pure (a). On voit clairement que peu importe la façon et l'intensité avec laquelle l'interface oscille, la mesure de tension de surface reste constante au cours du temps. Ce résultat est attendu pour une interface liquide pure lorsque les effets de viscosité de volume sont négligeables et valide donc le principe de l'expérience.

6.3.2 Interface liquide complexe

Après validation, nous choisissons de faire une expérience basée sur le même principe, qui est d'imposer une variation aléatoire de la surface, mais cette fois-ci à une bulle générée dans une solution de tensioactifs. L'interface est devenue complexe et les tensioactifs peuvent avoir des comportements dynamiques à l'origine de la rhéologie interfaciale. Ces différents mécanismes ont été présentés dans la section 2.2. Bien que dans cette section, les mécanismes et leurs impacts soient décrits sur des expériences de déformation de gouttes sous écoulement extensionnel, ils s'appliquent aussi ici. Sur la figure 6.6.b, on voit que désormais la tension de surface n'est plus constante et sa valeur est impactée par les variations de la surface de la bulle. En regardant en détail, on se rend compte que lorsque la surface diminue la tension de surface baisse avant de relaxer vers la valeur d'équilibre. On observe un comportement complémentaire lorsque la surface augmente car la tension de surface augmente aussi avant de relaxer. Ceci s'explique bien qualitativement par l'augmentation ou la diminution de la concentration de surface en tensioactifs. En effet, en faisant l'hypothèse que le nombre de tensioactifs reste constant à l'interface, c'est-à-dire en excluant les effets d'adsorption/désorption ou avec un parfait équilibre entre les deux, alors la diminution de surface entraîne une augmentation de la concentration de surface et réciproquement ; la tension de surface de façon opposée à la concentration de surface (équation 1.13), cela explique les résultats obtenus. Par la suite, l'équilibre surface/volume va s'établir avec un temps caractéristique dépendant des phénomènes de diffusion/convection/adsorption et la tension de surface va relaxer vers sa valeur d'équilibre.

En conclusion, il est clair que l'ajout de tensioactifs impacte le comportement de l'interface de façon non triviale. Il s'agit du comportement que nous souhaitions observer avec cette expérience. Dans le chapitre suivant, nous allons voir si le comportement des différentes interfaces liquides que nous avons généré peut être décrit par un modèle d'interface viscoélastique de Maxwell.

6.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons explicité les différentes étapes permettant de fabriquer un dispositif de mesure de tension de surface par méthode de bulle montante (et goutte pendante). Nous avons montré sa faisabilité en comparant les mesures de tension de surface statique obtenues avec notre dispositif et leur comparaison à celles obtenues à l'aide d'un appareil commercial. Notre but étant de pouvoir effectuer une cartographie de la réponse rhéologique d'une interface liquide, nous avons eu besoin d'améliorer le dispositif afin de pouvoir faire varier le volume de la bulle au cours du temps. De plus, nous souhaitions pouvoir effectuer la caractérisation en une seule expérience, car cela est impossible avec l'appareil commercial

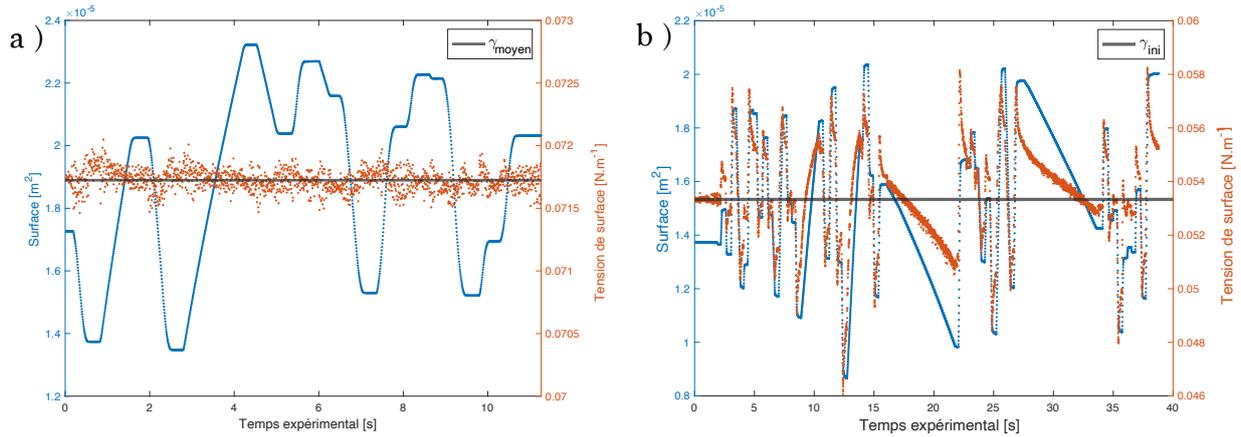


FIGURE 6.6 – Mesures de la tension de surface au cours du temps pour a) de l'eau pure, b) une solution de $C_{16}TAB$ à 0.34 mM (0.34 CMC). Sur chaque figure est représenté en bleu la mesure de la surface de la bulle et en rouge la valeur de la tension de surface.

disponible dans notre laboratoire. Pour cela, nous avons construit un pousse-seringue à l'aide d'un actionneur linéaire grande vitesse, nous permettant d'imposer d'importants taux de déformation aux bulles de nos expériences. De plus, cet actionneur étant contrôlable par une interface python, il nous est possible de lui imposer un signal complexe, chose qui n'est pas possible sur le Tracker (amplitude et fréquence d'oscillation fixes). Cette méthode nous permet d'explorer plus efficacement l'espace des déformations et taux de déformations appliqués, ce qui rend la mesure beaucoup plus efficace. La caractérisation complète de la réponse d'un tensioactif, à une concentration fixée, nécessite désormais environ 1h (traitement d'images compris) lorsque cela peut prendre presque une journée avec l'appareil commercial.

Chapitre 7

Mesures de rhéologie de surface moyennée - Modèle de Maxwell

Dans ce chapitre, nous allons présenter les différents résultats que nous avons obtenus avec les expériences d'oscillations de bulle à l'aide de notre dispositif expérimental. Nos expériences ont été faites avec des solutions savonneuses à différentes concentrations contenant du C₁₆TAB. Nous allons comparer nos résultats au modèle de Maxwell et vérifier dans quelles conditions cette hypothèse est réaliste. Lorsque cette hypothèse est vérifiée, nous allons pouvoir extraire des valeurs de modules de viscosité de surface et d'élasticité de surface caractérisant l'interface liquide viscoélastique.

Cette étude a été l'occasion d'encadrer le stage de L3 de Kheira Boy au cours de l'été 2021. Les premiers résultats qu'elle a obtenus nous ont permis de montrer la faisabilité de l'expérience.

7.1 Représentation de la rhéologie de surface

Comme énoncé précédemment, nous souhaitons estimer dans quelle mesure il est possible de modéliser les comportements des interfaces liquides avec un modèle viscoélastique de Maxwell. Pour cela, nous avons mis en place toute une routine de traitement de données qui va permettre d'extraire les valeurs des viscosité de surface η_{surf} et élasticité de surface E_{surf} de nos systèmes. Nous allons montrer que l'approximation par un modèle de Maxwell est assez réaliste et permet d'avoir une idée des viscosité et élasticité moyenne d'un système sur toute une gamme d'amplitudes et de taux de déformation.

7.1.1 Traitement du signal

À l'aide du traitement d'images présenté dans le chapitre précédent, nous récupérons à la fois les mesures de tension de surface et d'aire de la bulle au cours du temps. Sur la figure 7.1 sont représentées ces deux mesures en fonction du temps. On peut observer que la tension de surface et l'aire sont constantes au début, car l'expérience n'a pas encore commencé et que le système est à l'équilibre. Ensuite, dès l'instant où l'aire varie, la tension de surface aussi. Plus précisément, lorsque l'aire de la bulle diminue (resp. augmente), la concentration de surface augmente (resp. diminue), ce qui induit la diminution (resp. augmentation) de la tension de surface du système. Lorsque la surface arrête d'évoluer, la tension de surface relaxe vers sa valeur d'équilibre statique. Ce phénomène est dû aux effets d'adsorption / désorption des

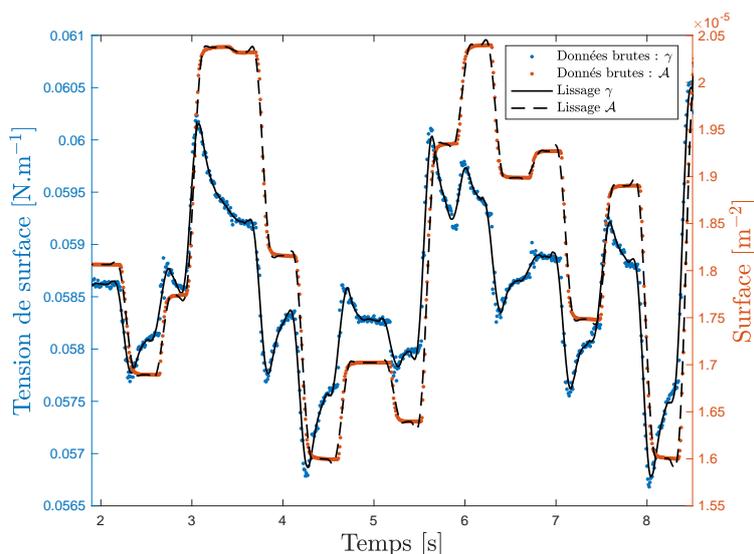


FIGURE 7.1 – Mesures de tension de surface (bleue) et de l’aire de la bulle (rouge) en fonction du temps sur un extrait d’une mesure. Les traits plein et pointillé représentent, respectivement, les filtrages des données brutes, de la tension de surface et de l’aire, à l’aide d’un filtre de Savitzky-Golay [48].

tensioactifs à l’interface.

Les mesures issues de ce traitement d’images sont bruitées à cause de la sensibilité de l’expérience aux différents bruits extérieurs. En effet, la variation des conditions d’éclaircements ou des vibrations dues à la vie du laboratoire peut légèrement impacter la forme de la goutte et donc son aire et la tension de surface mesurée. Afin de minimiser l’impact de ces différents facteurs, les expériences présentées ici ont été faites à des horaires de moindre fréquentation. Toutefois, nous avons aussi choisi d’appliquer un filtre à ces mesures afin de limiter le bruit lors de la dérivation du signal (permettant d’obtenir les valeurs de $\dot{\gamma}$ et $\dot{\varepsilon}$). Il s’agit de l’algorithme de Savitzky-Golay [48] qui est méthode utilisée en traitement du signal afin de lisser un signal et d’en extraire ses dérivées successives. Les paramètres de cet algorithme sont l’ordre du polynôme d’approximation et la largeur de la fonction porte lissant le signal. Ces deux paramètres ont été, respectivement, fixés à 3 et 31 de façon empirique, c’est-à-dire lorsque nous avons l’impression que le signal était bien décrit par l’approximation. On peut observer la superposition des signaux bruts et lissés sur la figure 7.1.

7.1.2 Représentation 3D de Maxwell

Nous pouvons désormais représenter la réponse de l’interface à une sollicitation complexe aléatoire dans l’espace de Maxwell. Cette représentation permet de savoir s’il est possible d’approximer une interface liquide en présence de tensioactifs par un liquide viscoélastique de Maxwell. En effet, dans ce cas, on s’attend à ce que les données se regroupent sur un plan unique dans l’espace de Maxwell. Sur la figure 7.2 sont représentées les mesures dans l’espace de Maxwell ($\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \dot{\gamma}$) pour un système physicochimique donné sous différents angles de vue. Cette figure illustre la possibilité d’approximer le nuage de points par un plan incliné dont les pentes sont liées à la viscosité et l’élasticité de surface.

Au cours de nos expériences, un nombre important de points de mesures ont été obtenus à taux de déformation nuls. Cela veut dire que de par leur nombre et leurs incertitudes associées, ils ont un impact important sur l’ajustement du plan sur les données. On a donc mesuré les

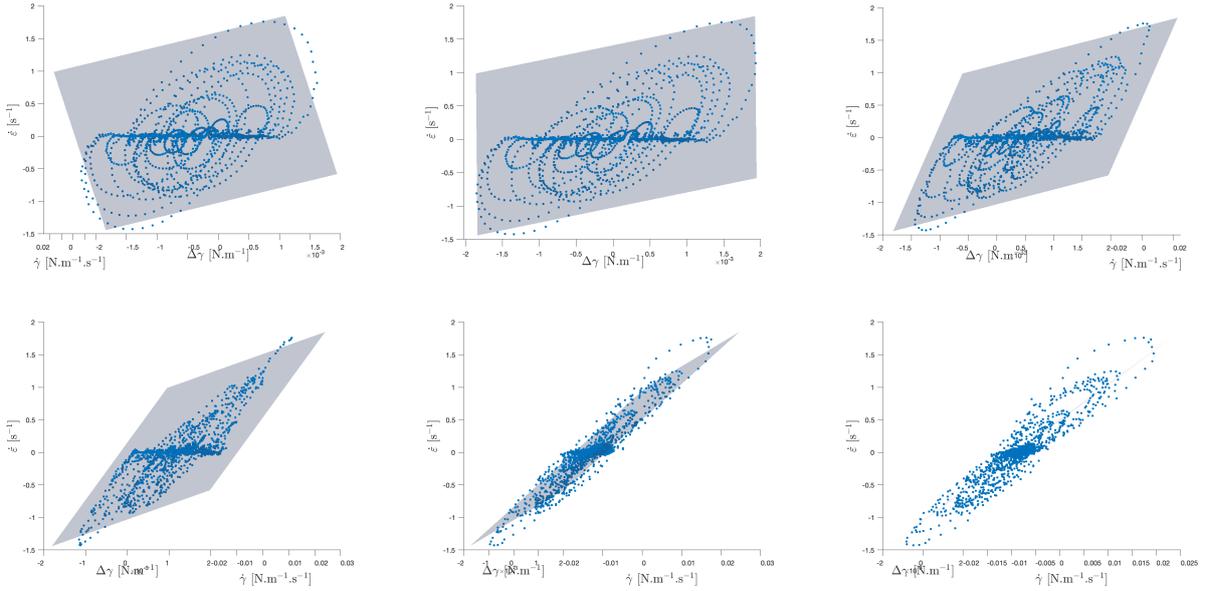


FIGURE 7.2 – Représentation des données dans l’espace de Maxwell pour différents angles d’observation, avec le taux de déformation $\dot{\epsilon}$, la variation de tension de surface $\dot{\gamma}$ et la différence de tension de surface γ . L’ajustement des données est réalisé à l’aide d’un plan dont les inclinaisons représentent l’inverse des viscosité et élasticité de surface.

valeurs de la viscosité et de l’élasticité de surface obtenues en ajustant les données par un plan dans l’espace de Maxwell, mais en ne prenant en compte que les mesures obtenues pour un taux de déformation minimal. Le résultat est tracé sur la figure 7.3, où les valeurs obtenues pour l’élasticité et la viscosité de surface sont tracées en fonction de la valeur minimale de $\dot{\epsilon}$. On se rend compte que la valeur mesurée lorsque tous les points sont pris en compte, c’est-à-dire $\dot{\epsilon}_{\min} = 0$, est très différente des suivantes. Par ailleurs, la valeur varie d’environ 30% avec $\dot{\epsilon}$. Cela quantifie le fait que nos données ne peuvent pas parfaitement être décrites par un modèle de Maxwell. Pour autant, nous avons choisi de prendre comme valeurs de viscosité et d’élasticité de surface pour l’ajustement du plan, les valeurs moyennes mesurées sur tout cet intervalle de taux de déformation minimal. L’incertitude associée à cette mesure est l’écart-type de cet échantillon de points.

7.1.3 Représentation de Maxwell projetée

Une autre façon de représenter ces résultats est d’effectuer la projection de ces mesures dans un espace à deux dimensions donné par la relation de Maxwell (eq : 5.9). Ceci revient à faire la projection orthogonale des mesures dans la direction transverse du plan d’ajustement des données. De cette même équation, nous dénommons le terme de gauche comme étant le terme d’amplitude et le terme de droite comme le terme de tension. Sur la figure 7.4, sont représentés ces deux paramètres l’un en fonction de l’autre. Nous pouvons voir que ces données ont une tendance à s’aligner le long d’une droite de pente 1. C’est de cette façon que nous allons représenter les résultats finaux de cette partie.

À l’issue de ce traitement de données et dans le cas où il est possible d’ajuster les mesures avec un plan dans l’espace de Maxwell, nous sommes capables d’en extraire des valeurs moyennes de viscosité et d’élasticité de surface pour un système physicochimique donné. Il s’agit là d’une approche légèrement différente mais complémentaire de l’utilisation d’un tensiomètre à bulle oscillante. Cette méthode permet de sonder d’une seule expérience tout

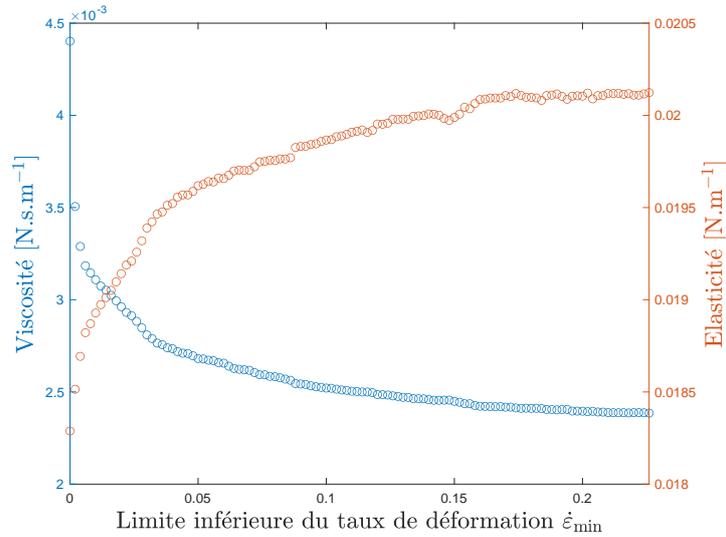


FIGURE 7.3 – Représentation des mesures de viscosité et d'élasticité de surface en fonction du choix de la valeur du taux de déformation minimale choisie pour un système physicochimique donné.

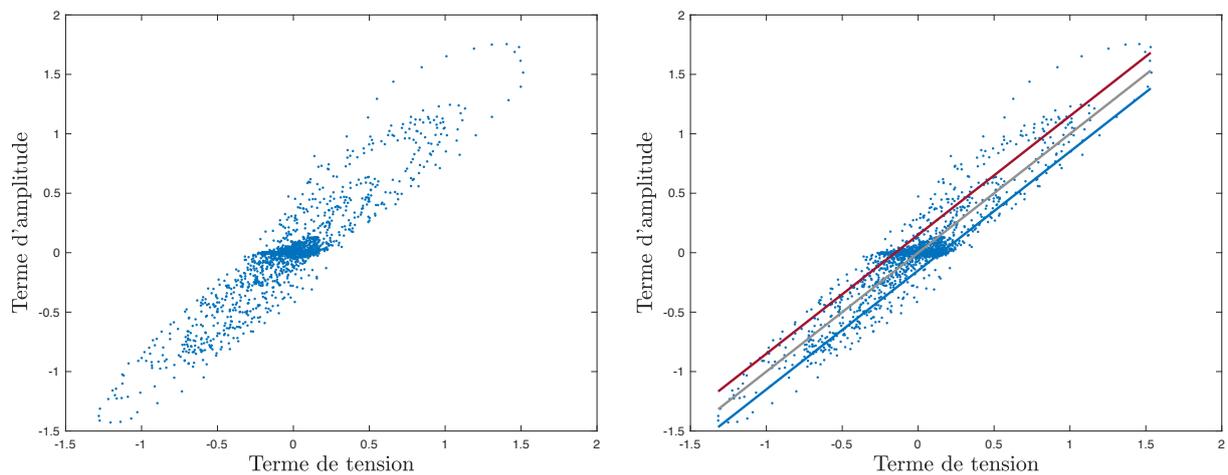


FIGURE 7.4 – Représentation des données dans l'espace de Maxwell projeté (a) et de l'intervalle de confiance permettant d'estimer les incertitudes sur les mesures (b). L'abscisse représente le terme de tension et l'ordonnée le terme d'amplitude. Il s'agit de la projection des données dans la direction transverse du plan (similaire au (f) de la figure 7.2).

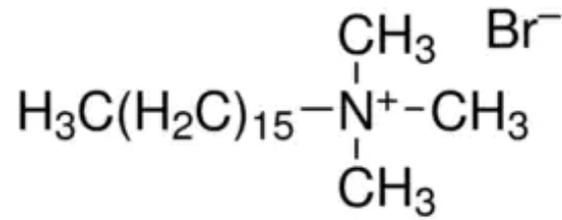


FIGURE 7.5 – Structure moléculaire du C₁₆TAB.

l'espace de déformation et taux de déformation accessible avec le dispositif expérimental, évitant ainsi les nombreuses expériences où l'on fait varier la fréquence et l'amplitude des oscillations de la bulle. En d'autres termes, notre dispositif expérimental, en l'état actuel permet d'avoir une idée globale de la rhéologie de surface tandis que le Tracker va sonder plus localement la réponse d'une interface.

Maintenant que nous avons décrit le traitement des données, nous allons pouvoir nous intéresser à l'impact de la physicochimie sur la réponse d'une interface.

7.2 Impact de la concentration en tensioactifs sur la réponse mécanique

Afin de modifier la physicochimie de l'interface et de voir son impact sur les propriétés mécaniques de l'interface complexe, nous avons choisi de travailler avec un seul tensioactif et de modifier sa concentration volumique, en nous plaçant sous la concentration micellaire, et donc sa concentration de surface aussi. Il nous est important de caractériser la réponse viscoélastique d'une interface afin de pouvoir prédire son comportement lors de sollicitation pouvant intervenir dans d'autres expériences. Pour cela, nous allons répéter la même expérience et le même protocole que présentés dans la section précédente pour différents systèmes, ce qui va nous permettre de mesurer les modules mécaniques caractéristiques de la rhéologie interfaciale.

7.2.1 Tensioactif d'intérêt

Dans cette étude, nous avons choisi de travailler avec le tensioactif C₁₆TAB car il possède une concentration micellaire critique faible, ce qui se traduit par des temps caractéristiques de remise à l'équilibre de l'interface assez longs lorsque celle-ci est sollicitée mécaniquement. Le choix de la famille des C_nTAB n'est pas anodin, comme dans les autres parties, cela nous permettrait de changer le moins de paramètres possible lors d'un changement de tensioactif, ce qui rend l'interprétation des résultats moins difficile.

7.2.2 Résultats préliminaires

Nous avons choisi de faire les mesures sur plusieurs solutions savonneuses dont la concentration est inférieure à la concentration micellaire critique, car c'est dans cette région que des écarts au comportement d'une interface purement régie par la tension de surface existent (voir le chapitre 4). Sur la figure 7.6 sont représentés les résultats des mesures pour plusieurs concentrations en C₁₆TAB. En ordonnée sont tracés les termes d'amplitudes et en abscisses

Concentration (CMC)	Viscosité 2D (mN.m ⁻¹ .s)			Elasticité 2D (mN.m ⁻¹)				
	Local	Tracker (0.1, 1 & 3 Hz)		Local	Tracker (0.1, 1 & 3 Hz)			
0.25	2.62 ± 0.29	4.36	1.18	0.60	19.7 ± 0.4	2.10	7.48	11.19
0.5	1.59 ± 0.12	3.85	1.13	0.69	22.1 ± 0.9	2.09	6.99	10.36
0.75	1.47 ± 0.09	2.97	0.95	0.60	16.1 ± 0.4	1.17	4.83	7.39

TABLE 7.1 – Tableau récapitulatif des mesures de viscosité et d'élasticité de surface obtenues à l'aide de notre dispositif expérimental (signal aléatoire) et le Tracker (signal sinusoïdal). Les fréquences 0.1, 1 et 3 Hz ont été utilisées pour faire ces mesures dans le cas du Tracker

les termes de tensions. Les différents résultats obtenus permettent de dire qu'il existe raisonnablement une relation de proportionnalité entre le terme d'amplitude et le terme de tension dans chacun des cas étudiés. De plus, pour les trois concentrations, il semble exister une réponse non linéaire à grand taux de déformation. Enfin, sur la figure c) il semble que la zone centrale soit plus complexe que dans le cas des deux autres systèmes. En effet, il y a un certain nombre de points qui s'écartent de la droite de pente 1. Il semblerait donc que pour ce système la représentation de Maxwell soit moins adaptée. Cependant, il est toujours possible d'en extraire des valeurs moyennes de rhéologie de surface.

Dans le tableau 7.1 sont présentés les différents résultats de mesure de viscosité et d'élasticité de surface obtenus grâce à l'ajustement planaire des données expérimentales. Les incertitudes associées sont calculées à partir des ajustements extrémaux possibles à l'intérieur d'un intervalle de confiance (représenté par des lignes rouge et bleu sur la figure 7.4). Nous comparons les mesures obtenues avec notre dispositif expérimental et celles obtenues avec le Tracker. Ce dernier fonctionnant à fréquence fixée, nous avons choisi de faire les expériences à 0.1, 1 et 3 Hz afin de faire varier les taux de déformations sur une gamme similaire à celle explorée avec notre appareil de mesure. On voit que les valeurs mesurées avec les deux dispositifs sont similaires pour la viscosité, et du même ordre de grandeur pour l'élasticité. De plus, ces mesures sont en bon accord avec celles présentes dans la littérature [49, 50] où les valeurs de viscosité de surface sont comprises entre 4 et 8 mN.m⁻¹.s et les valeurs d'élasticité de surface entre 8 et 30 mN.m¹.

7.3 Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons premièrement présenté le protocole de traitement du signal et de données obtenues lors des expériences de bulles oscillantes. Dans un deuxième temps, nous avons montré que la concentration en tensioactif modifie la réponse de l'interface à des sollicitations complexes. L'approximation du comportement de l'interface par un modèle de Maxwell nous permet d'extraire des valeurs moyennes de viscosité et d'élasticité de surface qui semblent permettre de relativement bien caractériser la réponse de l'interface sur une large gamme de taux de déformation. Cette méthodologie permet d'avoir une idée globale de la réponse rhéologique d'une interface liquide complexe. Elle est complémentaire à la méthode de bulle oscillante standard qui mesure la réponse à une sollicitation donnée, donnant une information locale sur le comportement de l'interface.

Cette étude préliminaire sur la faisabilité de l'optimisation du protocole de mesure de rhéologie de surface à l'aide d'un dispositif de bulle oscillante est encourageante. Il semble que le choix du modèle de Maxwell soit un bon moyen d'avoir une idée globale du comportement d'une interface liquide. Par la suite, il serait intéressant d'imaginer un autre es-

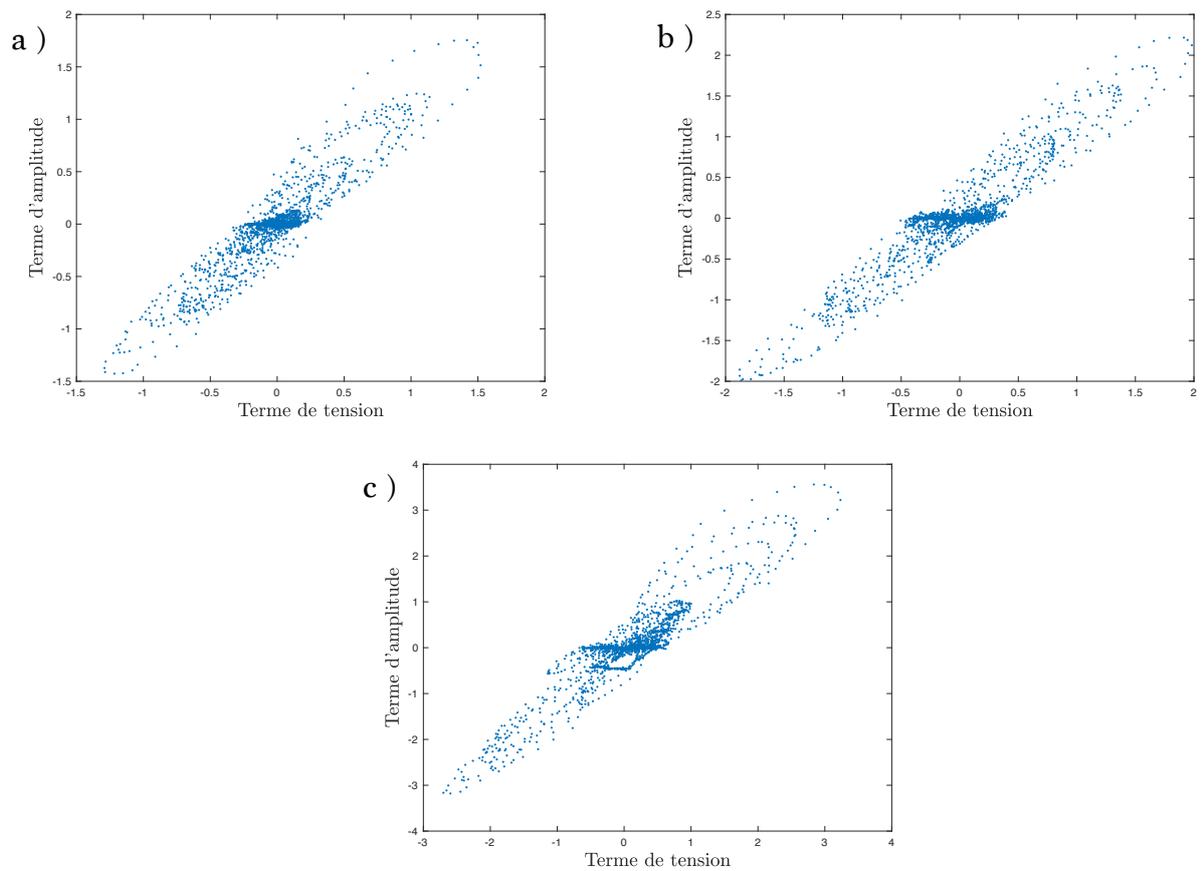


FIGURE 7.6 – Résultats de mesure des termes d'amplitude en fonction des termes de tension pour différentes concentrations en C_n TAB. a) 0.25 CMC, b) 0.5 CMC et c) 0.75 CMC.

pace d'analyse permettant de capturer plus finement la rhéologie interfaciale. Pour cela, la méthode de dérivées fractionnaires en rhéologie semble prometteuse, car elle permet de capturer très précisément la mécanique linéaire et non linéaire des systèmes complexes comme les élastomères par exemple [51]. Pour finir, l'utilisation d'un signal d'oscillation mieux construit devrait permettre d'explorer encore plus efficacement l'espace des déformations/taux de déformations. En effet, l'utilisation d'un signal aléatoire implique qu'il soit probable de sonder les harmoniques du signal, ce qui n'apporte pas d'informations supplémentaires en termes de réponse de l'interface. À cela s'ajoute la difficulté d'analyse engendrée, car il est difficile de résoudre des équations différentielles de façon analytique dans ce cas au contraire d'un signal harmonique.

Conclusion et perspectives

Dans cette deuxième partie, nous avons présenté une étude de mesure de rhéologie de surface moyennée appliquée aux interfaces liquides en utilisant la méthode de la bulle oscillante. Ce travail nous a permis de développer une expérience de bulle oscillante entièrement conçue au laboratoire. Dans un premier temps, nous avons présenté les différents éléments qui constituent notre dispositif expérimental. En particulier, nous souhaitons insister sur l'utilisation d'un objectif de haute qualité permettant de bien résoudre l'interface des objets à analyser. Pour cela, l'utilisation d'un objectif télécentrique est tout indiquée puisqu'ils sont beaucoup utilisés en métrologie optique. De plus, l'utilisation d'un pousse-seringue fait maison à l'aide d'un piston de la marque ZABER, nous a permis d'atteindre les mêmes taux de déformations que l'appareil commercial auxquels nous comparons nos résultats de mesure.

Dans un deuxième temps, nous avons mis en évidence la possibilité de modéliser une interface liquide complexe par un fluide viscoélastique de Maxwell. Au travers d'un nouveau protocole expérimental, nous avons pu réduire le temps nécessaire à la caractérisation d'un système physicochimique. En effet, notre méthode sonde l'espace des phases au cours d'une seule et même expérience tandis que la méthode traditionnelle n'y effectue que des trajectoires fermées, il faut donc, dans ce dernier cas, répéter l'expérience un certain nombre de fois avant d'avoir caractérisé le système. Enfin, la comparaison de nos résultats à ceux obtenus à l'aide de l'appareil commercial nous informe que les deux méthodes mènent plus ou moins aux mêmes résultats et sont, de plus, comparables à des valeurs trouvées dans la littérature pour le même système physicochimique.

Enfin, cette première étude n'étant que préliminaire, il existe de nombreux points d'amélioration de l'expérience, que ce soit sur le plan technique ou analytique. Par exemple, nous souhaiterions, par la suite, optimiser le signal de déformation imposé à la bulle. En effet, l'utilisation d'un signal aléatoire a le désavantage de, possiblement, sonder des harmoniques et d'imposer des taux de déformations importants dès le début de l'expérience. Ce travail est en cours et fait partie d'une collaboration avec Cyprien Gay.

Troisième partie

Mûrissement de deux bulles dans un bain visqueux

Chapitre 8

Mûrissement de deux bulles dans un bain liquide

Dans cette partie, nous nous intéressons à une expérience modèle permettant de mieux comprendre le mûrissement dans des fluides visqueux et particulièrement à ce qui permet de contrôler la vitesse de mûrissement. En effet, la dynamique du vieillissement d'une mousse est d'un intérêt capital dans la conception de certains produits industriels et représente donc un enjeu de taille. Les études de stabilité des mousses d'eau savonneuse sont très présentes dans notre équipe qui avait déjà développé une expérience permettant de mesurer l'influence de la viscoélasticité de volume et la viscoélasticité de surface sur la dynamique de vidange de deux bulles. Il s'agit d'une expérience conceptuellement très simple permettant de modéliser l'influence de la phase continue ou de l'interface sur le mûrissement. Comme nous le verrons, l'expérience permet de caractériser les phénomènes visqueux de volume et de surface de manière très satisfaisante. Ces résultats sont en bon accord avec d'autres mesures expérimentales.

Dans l'expérience utilisée dans cette étude, les deux bulles sont reliées directement par un tube et non par des films, ce qui permet de modéliser les situations dans lesquelles le transfert de gaz est limité par la résistance visqueuse du volume ou de la surface et pas par la perméabilité des films (voir figure 9.1.b).

Dans ce chapitre, j'introduis le cadre du mûrissement des mousses liquides que cette expérience modélise.

8.1 Les mousses

Une mousse est une dispersion de gaz dans une phase continue liquide. Elles sont caractérisées en premier lieu par la proportion de liquide qui les compose. Cette quantité est appelée fraction liquide φ_l et est décrite par la relation :

$$\varphi_l = \frac{V_{\text{liq}}}{V_{\text{tot}}} = \frac{V_{\text{liq}}}{V_{\text{liq}} + V_{\text{gaz}}} \quad (8.1)$$

où V_{liq} désigne le volume de liquide contenu dans la mousse et V_{tot} le volume total de la mousse. En fonction de la valeur de cette fraction liquide, l'arrangement des bulles dans la mousse se fait différemment. Il existe 3 configurations principales permettant de décrire l'état d'une mousse (voir figure 8.1). À faible fraction liquide, c'est-à-dire lorsque $\varphi_l \leq 5\%$ [52], la mousse est dite sèche. Pour des fractions liquides intermédiaires, c'est-à-dire entre 5 % et 36 %, on est en présence de mousses dites humides. Enfin, à fraction liquide supérieure à $\sim 36\%$, l'objet est défini comme un liquide bulleux et les bulles le composant ne sont plus en

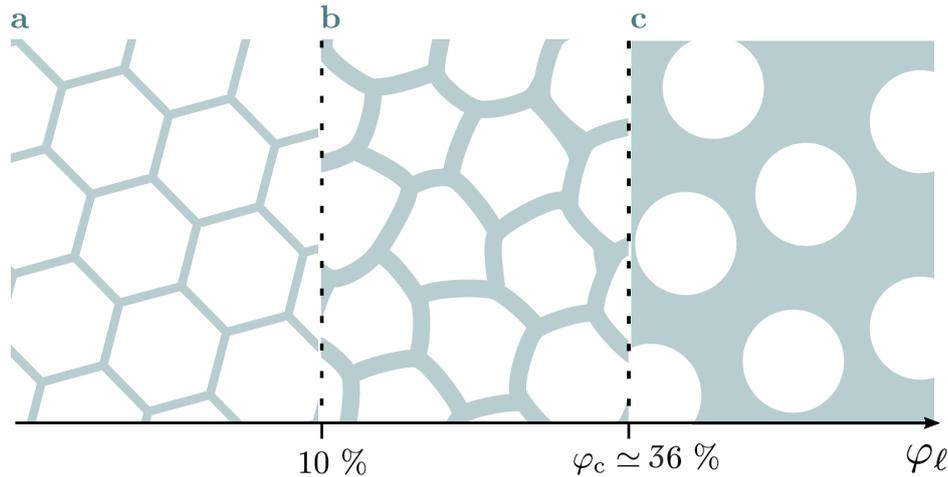


FIGURE 8.1 – Illustration des différents arrangements de bulles pouvant être observés dans une mousse en fonction de la fraction liquide les composant. a) Schéma d’une mousse sèche de fraction liquide inférieure à 5% [52] même si cette limite n’a pas de sens physique particulier. b) Schéma d’une mousse humide où les bulles interagissent et sont déformées. c) Schéma du liquide bulleux, défini par une fraction liquide supérieure à $\sim 36\%$ [53]. Illustration extraite et adaptée de la thèse de Manon Marchand [54].

contact les unes avec les autres. Pour une fraction liquide de 36 %, les bulles sont sphériques et tangentes entre les unes aux autres.

Ces matériaux ont une structure complexe et peuvent être appréhendés à différentes échelles. L’échelle de la vie courante est le mètre dans le cas où nous interagissons directement avec les mousses, par exemple lors de l’utilisation d’un shampoing ou d’un détergent ménager. L’échelle caractéristique qui vient ensuite est celle de la taille des bulles (en général de l’ordre du millimètre ou plus petite). Vient ensuite l’échelle du réseau de canaux et des films savonneux délimitant les bulles (lorsque la fraction liquide est inférieure à 36%) qui est, respectivement, de l’ordre de quelques dizaines de micromètres au micromètre. C’est à cette échelle que sont décrits les écoulements liquides dans la mousse. Pour finir, l’échelle nanométrique est celle à laquelle est décrit l’arrangement moléculaire des interfaces.

Les mousses sont des objets métastables et peuvent être sujettes au vieillissement. Dans le cas de ce type de matériau, il existe différents mécanismes de vieillissement qui vont impacter les propriétés mécaniques de la mousse au cours du temps et sont fonction de la fraction liquide de celle-ci.

8.1.1 Le drainage gravitaire

Dans le cas d’une mousse, la gravité agit sur la phase liquide et lui impose de s’écouler le long des canaux séparant les bulles. Ce mécanisme crée un gradient de concentration de liquide dans la mousse en fonction de la hauteur. En fait, si l’on imagine qu’une mousse, à l’état initial, est composée de la même quantité de liquide savonneux peu importe la position, le liquide va s’écouler vers le bas au court du temps jusqu’à atteindre un équilibre dans lequel un gradient de fraction liquide va s’établir sur la hauteur de la mousse [52, 53]. Ce mécanisme entraîne une diminution de la taille des canaux mais aussi de l’épaisseur des films liquides entre les bulles ce qui va accélérer les autres mécanismes de vieillissement qui induisent l’augmentation de la taille des bulles.

8.1.2 La rupture de film liquide

Il est possible que les films savonneux d'une mousse rompent ce qui mène à la fusion de deux bulles voisines. Ce mécanisme est appelé "coalescence". En général, cette rupture est due à l'amincissement des films à cause du drainage ou de l'évaporation, mais elle peut aussi avoir lieu si une contrainte extérieure est appliquée. La rupture des films va alors se traduire par l'augmentation du volume moyen, ainsi que par la baisse du nombre total, des bulles contenues dans la mousse, modifiant au cours du temps les propriétés mécaniques de celle-ci [55, 56, 57].

8.1.3 Le mûrissement

Enfin, le mûrissement d'une mousse est dû au transfert par diffusion de gaz, au travers des films liquides dans le cas des mousses, et par diffusion du gaz dissout dans la phase continue dans le cas d'un liquide bulleux, dans ce cas on parle de mûrissement d'*Ostwald*. Ces mécanismes sont induits par la différence de pression entre les deux bulles. Ce mécanisme, à l'instar de la rupture de film, va conduire à une diminution du nombre total de bulles et à l'augmentation de leur volume moyen. Ce chapitre s'intéresse principalement à ce mécanisme, et nous souhaitons plus particulièrement comprendre comment la viscosité de la phase continue peut influencer la vitesse de mûrissement de nos deux bulles.

8.2 Vitesse de mûrissement

La vitesse du mûrissement est donc en partie contrôlée par la perméabilité des films liquides au gaz contenu dans la mousse. Dans la littérature, Lifshitz et Slyozov [58] on décrit l'évolution au cours du temps du rayon moyen $\langle R \rangle$ des bulles contenues dans un liquide bulleux. Dans ce cas, le mûrissement est limité par la diffusion du gaz à travers le liquide et ils ont établi la relation suivante :

$$\frac{d\langle R \rangle^3}{dt} = \frac{8}{9} \gamma D_f H_e V_m \quad (8.2)$$

où γ est la tension interfaciale, D_f le coefficient de diffusion du gaz dans le liquide tenant compte des conditions physicochimiques du système, H_e la constante de Henry et V_m le volume molaire du gaz.

Dans le cas des mousses sèches, le mûrissement est limité par le transfert de gaz à travers les films liquides. On a alors $d\langle R^2 \rangle / dt = D_{\text{eff}}$ avec :

$$D_{\text{eff}} = 2 \frac{D_f H_e \gamma V_m}{h} \delta(\varepsilon) \quad (8.3)$$

avec $\delta(\varepsilon)$ un paramètre géométrique fonction de la fraction volumique et décrivant les contacts entre une bulle et celles de son environnement.

Les travaux de Hilgenfeldt *et al.* [59] démontrent, au travers de la comparaison entre modèle numérique et mesures expérimentales, que le mûrissement à une grande influence sur le drainage des mousses, dont la fraction liquide est inférieure à 10 %, dans les cas où les gaz sont très solubles dans la phase continue et que la taille caractéristique des bulles est petite ($D \leq 1$ mm). Dans le même esprit, Lambert *et al.* [60] se sont intéressés au grossissement de bulles dans des mousses modérément humides où $14\% \leq \varphi_l \leq 20\%$. Pour cette gamme de fractions liquide, il n'existe pas de prédiction théorique ni numérique de la dynamique du système. Ils ont mesuré le taux de grossissement normalisé $\mathcal{G} = V^{-1/3} \frac{dV}{dt}$ pour 7000 bulles.

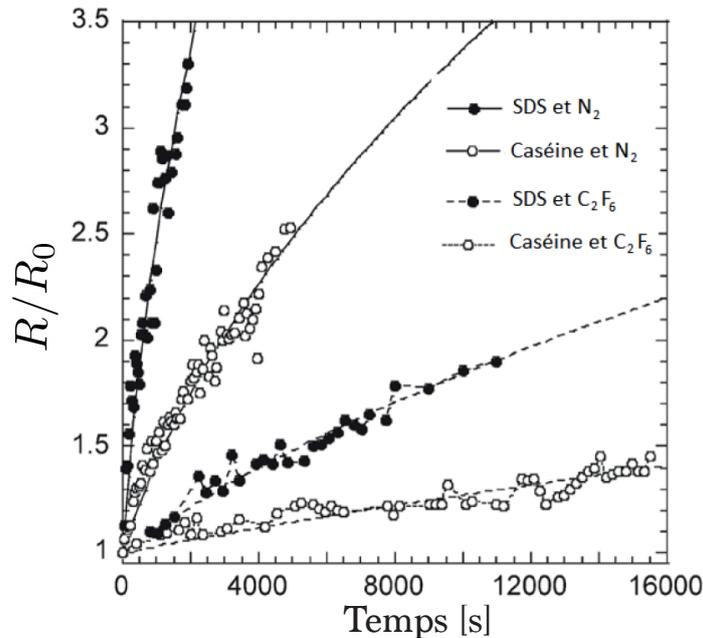


FIGURE 8.2 – Mesures illustrant l’impact de la perméabilité d’une interface et de la solubilité d’un gaz sur le vieillissement des mousses au travers de l’évolution temporelle du rayon des bulles R , normalisé par sa valeur initiale. La nature des tensioactifs (Caséine ou SDS) ainsi que la solubilité du gaz utilisé (N_2 ou C_2F_6) jouent un rôle important. Figure extraite de [63].

Grâce à cela, ils ont montré qu’il existe une loi de puissance entre le volume moyen des bulles $\langle V \rangle$ et leur nombre de faces de contact f telle que $\langle V \rangle \sim f^\alpha$ avec $\alpha \simeq 2.2$ comparable à la valeur 2.25 observée dans des simulations faites avec Surface Evolver [61] dans le cas de mousses sèches.

8.2.1 Perméabilité des interfaces

D’après l’équation 8.3, on peut se rendre compte que le paramètre qui détermine la vitesse de mûrissement dans une mousse est la perméabilité $\kappa = D_f H_e / h$ des films liquides. Ce paramètre peut être modifié, par exemple, en changeant la nature du gaz utilisé, et donc sa solubilité, pour la génération des mousses ou en jouant sur la nature des molécules tensioactives et donc sur l’épaisseur des films qu’elles stabilisent. Ainsi, l’utilisation de tensioactifs possédant une petite tête hydrophile ou de tensioactifs s’organisant sous forme de couche épaisse [62] va permettre de rendre le film liquide moins perméable. La figure 8.2 illustre ces propos en représentant la mesure du rayon de bulle R , normalisé par sa valeur initiale, au cours du temps lors de plusieurs expériences impliquant la modification du tensioactif et la modification de la nature du gaz utilisé. Sur ce graphique, il est clair que la nature du tensioactif (Caséine ou SDS) est aussi importante que la nature du gaz utilisé (N_2 ou C_2F_6).

8.2.2 Impact de la viscosité de volume

Afin de modifier la vitesse de mûrissement d’une mousse, il est aussi possible de changer la viscosité de volume de la phase continue utilisée. Les simulations numériques de Kloek *et al.* [64] montre que la viscosité de la phase continue joue un rôle sur la vitesse de dissolution d’une bulle unique dans une matrice liquide (figure 8.3.a). Cette vitesse est d’autant plus grande que la viscosité de la phase continue est faible. Cependant, pour pouvoir ralentir le

mûrissement à l'aide de la viscosité de volume, il est nécessaire d'utiliser des liquides de viscosités supérieures à 10^6 Pa.s. Cette valeur peut paraître très grande, mais on la rencontre dans de nombreuses situations. En particulier, les mousses solides sont en général issues de la solidification de mousses liquides et leurs viscosités divergent lors de la solidification du système. Par ailleurs, de nombreuses mousses comme la plupart des mousses alimentaires ont un liquide complexe (gel, émulsion, etc ...) pour phase continue. Dans ce cas, la viscosité de la phase continue peut atteindre des valeurs très importantes. De surcroît, on peut aussi avoir besoin de prendre en compte une composante élastique dans le cas de tels objets.

8.2.3 Impact de la viscosité de surface

Enfin, la modification de la viscosité de surface, principalement au travers de l'utilisation de tensioactifs, peut aussi influencer le temps de mûrissement des mousses. Toujours au travers de simulations numériques, Kloek *et al.* [64] montre que la viscosité de surface ralentit la dissolution d'une bulle unique dans un bain liquide (figure 8.3.b). Le mûrissement se fait plus rapidement lorsque la viscosité est petite. Cependant, à l'instar de la viscosité de volume, les valeurs de viscosités de surface nécessaires afin de ralentir le mûrissement sont très importantes. En faisant l'hypothèse que la tension de surface minimale dans la mousse est de l'ordre de 1 mN.m^{-1} , alors d'après les simulations la viscosité de surface devrait être au moins égale à 10 mN.s.m^{-1} . Cette valeur est incompatible avec la littérature, où les viscosités de surface mesurées les plus importantes pour des interfaces liquides sont de l'ordre de $10^{-1} \text{ mN.s.m}^{-1}$ [65].

En conclusion, la meilleure façon de contrôler la vitesse de mûrissement d'une mousse est de changer la nature du tensioactif ou le gaz utilisé afin de modifier la perméabilité des films savonneux. Il est aussi possible de modifier la vitesse de mûrissement d'une mousse en utilisant des systèmes ayant de grandes viscosités de volume ou de surface.

Nous allons voir dans la section suivante, qu'il est possible d'arrêter totalement le mûrissement dans le cas où une composante élastique est présente dans la description de la phase continue ou de l'interface.

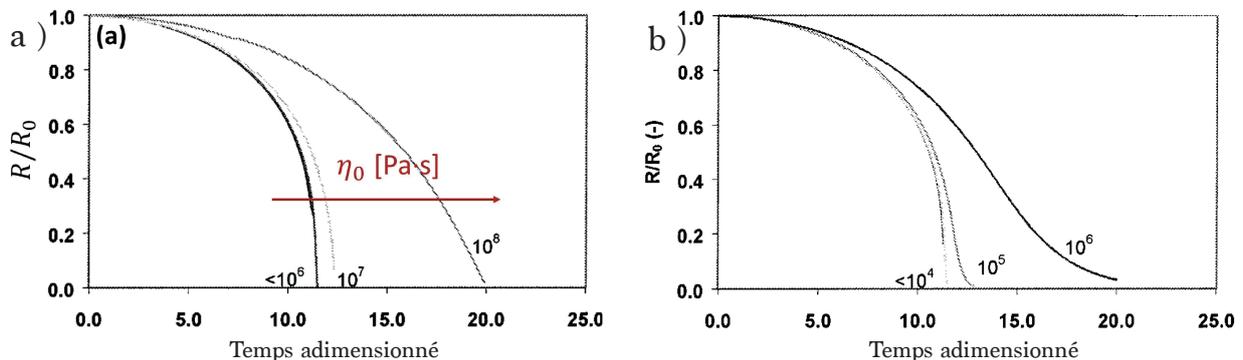


FIGURE 8.3 – Résultat de simulation numérique montrant l'impact de la viscosité de la phase continue (a) et de la viscosité de surface (b) sur la dissolution d'une bulle unique dans un bain liquide. Sur la figure (a), les valeurs de viscosités sont indiquées sur les courbes en Pa.s. Sur la figure (b), les valeurs indiquées sur les courbes sont égales au rapport entre la viscosité de surface η_{surf} et la tension de surface γ . Figures extraites et adaptées de [64].

8.3 Contrer le mûrissement

Dans cette section, nous présenterons divers résultats numériques et expérimentaux mettant en œuvre des effets d'élasticités de volume et de surface avec lesquelles il est possible de complètement arrêter le mûrissement d'une mousse.

8.3.1 Impact de l'élasticité de volume

L'utilisation d'une phase continue possédant des propriétés élastiques est un moyen d'arrêter complètement le mûrissement d'après les simulations de Kloek *et al.* [64]. Sur la figure 8.5.a issues de cet article sont représentés les résultats de l'évolution de la taille relative de la bulle, par rapport à son état initial, en fonction du temps et pour différentes valeurs du module élastique de la phase continue. On voit qu'il n'est pas nécessaire d'avoir un milieu très élastique pour réussir à stopper le mûrissement. Ces résultats en font un paramètre de contrôle de choix pour réduire le vieillissement des mousses ou des émulsions. Dans cette même étude, dans le cas d'un milieu saturé, c'est-à-dire sans module élastique de surface, et dans le cas où la viscosité de surface est suffisamment faible pour être négligée, il a été montré que la dissolution d'une bulle de rayon initial R_0 piégée dans une matrice élastique peut s'arrêter lorsque la condition :

$$\frac{GR_0}{\gamma} = \frac{4r^3}{1 - 5r^4 + 4r^3} \quad (8.4)$$

est vérifiée. Dans cette relation, G désigne le module élastique, γ la tension interfaciale et $r = R/R_0$ le rayon de la bulle adimensionné par sa valeur initiale. En considérant de faibles valeurs de r , on peut remarquer que l'augmentation de l'élasticité de la phase continue et la diminution de la tension de surface vont permettre de diminuer la dissolution de la bulle car le critère de stabilité sera atteint à plus grande valeur de r . Enfin, des travaux expérimentaux [66] ont démontré que si l'élasticité devient suffisamment grande le mûrissement d'une mousse peut être arrêté.

La figure 8.4 est une photographie d'une mousse d'émulsion en fin de vieillissement qui illustre bien ce résultat. Sur cette photographie, nous pouvons voir, dans la zone encadrée en rouge, deux événements de coalescence qui ont été stoppés par la viscoélasticité de la phase continue du système.

8.3.2 Impact de l'élasticité de surface

De la même manière que l'élasticité de volume, l'élasticité interfaciale joue un rôle sur la dissolution de la bulle dans une matrice liquide. Sur la figure 8.5.b sont présentés l'évolution temporelle de la taille relative d'une bulle pour différentes valeurs du rapport E_{surf}/γ . On voit que dès lors que l'élasticité de surface est 5 fois plus faible que la tension de surface, l'arrêt du mûrissement peut déjà s'effectuer. L'augmentation de cette élasticité de surface va permettre de stopper le mûrissement de plus en plus tôt. De nombreuses études, citées dans le travail de Rio *et al.* [68], sur des mousses stabilisées par des particules ont exploré les critères d'arrêt du mûrissement par l'élasticité de surface.

8.4 Conclusion

Le mûrissement fait partie des mécanismes ayant un impact sur le vieillissement d'objets tels que les mousses et les émulsions. Ce phénomène est un problème vis-à-vis de la stabilité

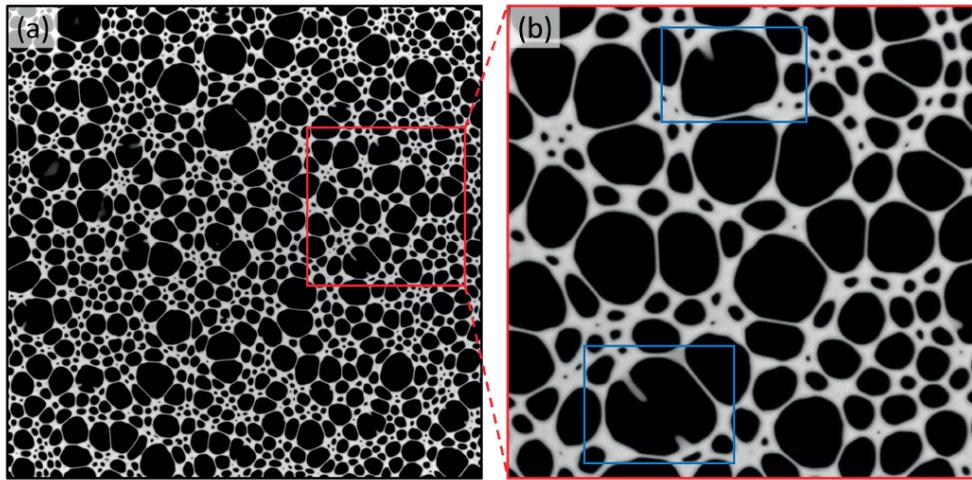


FIGURE 8.4 – a) Photographie d'une mousse d'émulsion en fin de vieillissement avec $\phi = 80\%$ la fraction d'huile de l'émulsion. Agrandissement d'une zone de la mousse d'émulsion où la coalescence de deux bulles (encadrées en bleu) a été stoppée par la viscoélasticité de la phase continue. La largeur totale de la photographie est de 20 cm. Figure extraite de la thèse de Chiara Guidolin [67].

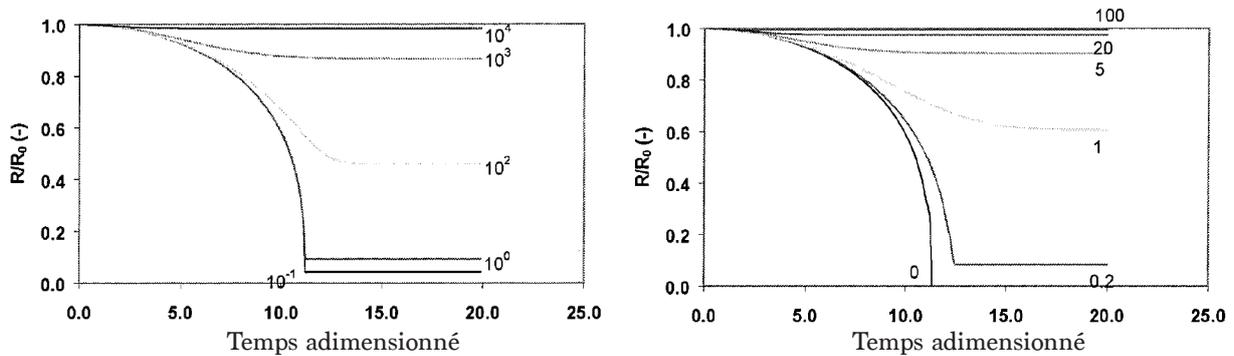


FIGURE 8.5 – Résultat de simulation numérique montrant l'impact du module élastique de la phase continue (a) et de l'élasticité de surface (b) sur la dissolution d'une bulle unique dans un bain liquide. Sur la figure (a), les valeurs des modules élastiques sont indiquées sur les courbes en Pa. Sur la figure (b), les valeurs indiquées sur les courbes sont égales au rapport entre l'élasticité de surface E_{surf} et la tension de surface γ . Figures extraites et adaptées de [64].

des matériaux et sa compréhension est un enjeu majeur permettant de contrôler le temps de vie des mousses en optimisant les quantités de matières premières les composants. Nous avons vu qu'il était possible, dans certaines situations, de ralentir le mûrissement des mousses en augmentant la viscosité de la phase continue et la viscosité interfaciale. Cependant, les valeurs de viscosités à partir desquelles le mûrissement est impacté sont très importantes. Dans un deuxième temps, nous avons montré qu'il était possible de complètement arrêter le mûrissement en faisant soit intervenir une phase continue avec des propriétés élastiques soit une interface possédant un module d'élasticité de surface non nul. Les valeurs de ces modules élastiques, de volume ou de surface, sont beaucoup plus accessibles que ceux prédits pour les viscosités.

Chapitre 9

Dispositif expérimental et différents modèles rhéologiques

Ce chapitre va présenter, dans un premier temps, les différents éléments constitutifs du dispositif expérimental nous ayant permis de mettre en oeuvre les expériences de mûrissement de deux bulles dans un bain liquide. Cette expérience permet de mesurer la dynamique de vidange des bulles au cours du temps, et d'en tirer des informations sur l'influence exercée par l'environnement dans lequel elles évoluent. Différents modèles permettent de prédire cette dynamique de vidange en fonction des modes de dissipation en jeu.

Le développement de cette expérience a été initié par A. Maestro [69], D. Alvès et M. Schneider [70], respectivement, postdoctorant, visiteur et ancien doctorant de notre équipe, et le service d'instrumentation du laboratoire (ELINSTRU). Durant ma thèse, nous avons relancé ce projet dans le cadre du stage de Roudy Issa, étudiant en 1^{ère} année de master, qui a effectué la caractérisation du dispositif et plus particulièrement mesuré les dissipations intrinsèques de celui-ci. Son travail a permis de mieux comprendre les précédents résultats qui ont pu être obtenus.

9.1 Description du dispositif expérimental

Avant de présenter les différents modèles développés pour modéliser l'expérience, il est nécessaire de présenter le dispositif expérimental. Comme dans chacune des parties de cette thèse, une attention particulière a été apportée à l'imagerie puisque la totalité des paramètres mesurés découle de l'observation directe des bulles formées dans le bain liquide. Ce dispositif reprend ce qui a été présenté dans les parties 1 et 2 sur l'expérience de millifluidique et de bulle oscillante au sujet de la caméra, de la source lumineuse et de l'objectif d'imagerie. Les explications les plus détaillées sont disponibles dans la section 3.1.

9.1.1 Éléments constitutifs du dispositif expérimental

Cuve optique et génération des deux bulles :

Le coeur de l'expérience consiste en la génération de deux bulles dans un bain visqueux. Afin d'optimiser les conditions optiques de notre montage, nous avons utilisé une cuve optique de la société Teclis (spécialisée dans l'instrumentation pour la science des interfaces) dans laquelle sont plongées deux aiguilles recourbées (Figure 9.1.a). La génération des bulles se fait au travers de l'utilisation de deux seringues de 250 μL de la marque SGE, permettant de contrôler précisément le volume déplacé et de modifier facilement la taille initiale de chacune des deux bulles. Enfin, les deux aiguilles sont connectées entre elles à l'aide d'une vanne quart

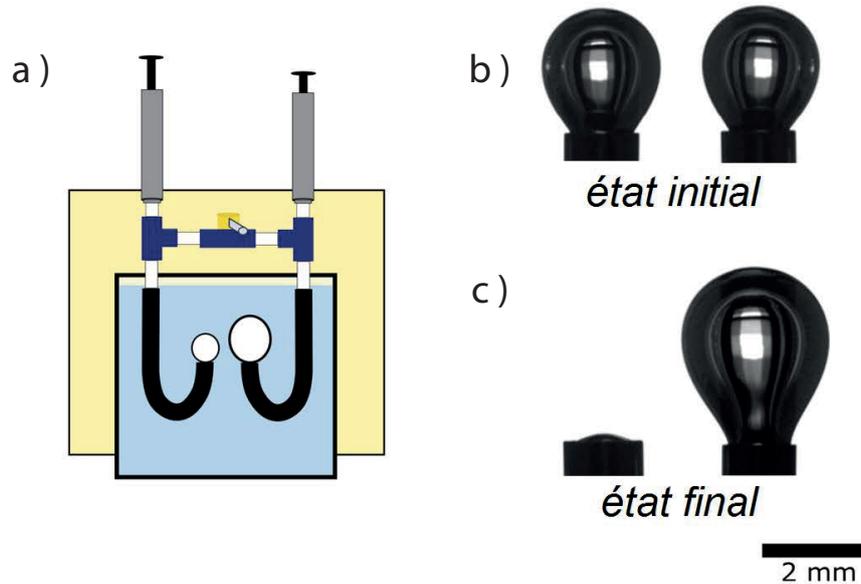


FIGURE 9.1 – a) Schéma de la cuve optique dans laquelle sont plongées les deux aiguilles recourbées qui vont maintenir les deux bulles générées à l'aide de deux seringues connectées par des tuyaux. Les deux aiguilles sont aussi connectées entre elles à l'aide d'une conduite au milieu de laquelle se trouve une vanne permettant de déclencher manuellement la vidange des bulles. b,c) Photographies du système à l'état initial et final, respectivement. Schéma extrait de la thèse de Maxime Schneider [70].

de tour (référence P-782NF chez Cluzeau Info Labo) de faible volume mort ($1.5 \mu\text{L}$). Cette vanne va permettre de déclencher l'écoulement dû à la différence de pression entre les deux bulles.

Caméra :

La mesure de la forme des bulles lors du mûrissement se fait par observation directe. La dynamique étant rapide (environ 0.1 seconde) dans les liquides les moins visqueux. Nous avons choisi de travailler avec une caméra de la marque Basler, imageant en noir et blanc à la résolution de 2 mégapixels et à la vitesse maximale d'acquisition de 165 images par secondes.

Source lumineuse :

De la même manière que pour les deux précédentes expériences, il est important que la quantité de photons reçue par le capteur de la caméra soit assez important pour imager correctement les deux bulles et avoir accès à toutes les nuances de gris disponibles par l'encodage numérique des images (256 nuages). Pour cela, nous utilisons une source lumineuse de la marque PHLOX (Ref : LedW-BL-100x100-LLUB-Q-IR-24V) principalement utilisée pour de l'imagerie par caméra rapide.

Objectif télécentrique :

Enfin le dernier constituant de l'expérience est l'objectif télécentrique (de la marque Edmund Optics, Ref : SilverTL 0.75x).

Liquides visqueux	ρ (kg.m ⁻³)	η (Pa.s)	γ (mN.m ⁻¹)
Huiles silicones	970	1 et 10	21.8
Glycérol	1260	1.49	63
Eau pure	1000	10 ⁻³	72
Mélange Glycérol / Eau 9.1%	1242	0.33	66.5

Solutions savonneuses	Concentration (mM)	γ (mN.m ⁻¹)
C ₁₄ TAB	3.8	36
Trimère	79.10 ⁻³	36
	140.10 ⁻³	36

TABLE 9.1 – Caractéristiques principales utiles des différents liquides visqueux et différentes solutions savonneuses utilisées dans l’expérience des deux bulles. Les données du mélange Glycérol / Eau ont été déduites des modèles présentés dans les articles [71, 72].

9.1.2 Matériaux

Les expériences de cette étude, dont les résultats sont présentés dans le chapitre 10, ont été faites avec différentes solutions. Cela nous a permis de faire varier la viscosité de la phase continue ou la viscosité de surface des interfaces liquides.

Dans le cas de l’étude de l’effet de la viscosité, nous avons utilisé des huiles silicones (figure 9.2.a) de différentes viscosités ainsi qu’un mélange d’eau pure et de glycérol (figure 9.2.b). En pratique, les expériences effectuées avec des huiles silicones sont plus difficiles à faire à cause d’effet de mouillage dans les aiguilles permettant de générer les bulles. Une petite quantité d’huile vient former un film à l’intérieur de l’aiguille et empêche l’écoulement du gaz lorsque l’on ouvre la vanne.

En ce qui concerne l’influence de la viscosité de surface, les mesures ont été faites en utilisant deux tensioactifs de la même famille (TAB, comme dans la partie 1) nous permettant de peu faire varier la physicochimie mais beaucoup la dynamique des tensioactifs. Notre choix s’est porté sur le C₁₄TAB¹ (figure 9.2.c) et le Gemini 12-3-12-3-12 un trimère de C₁₂TAB², dont les spacers possèdent 3 carbones (figure 9.2.d). Le tableau 9.1 synthétise les différentes solutions utilisées dans l’étude et les grandeurs physiques, qui leur sont associées, nécessaires à la résolution des équations différentielles 9.11 et 9.14 présentées dans la suite de ce chapitre.

9.1.3 Protocole expérimental

Cette expérience consiste en la visualisation de la vidange de deux bulles plongées dans un bain liquide visqueux. Il nous est possible de générer manuellement deux bulles au bout d’aiguilles recourbées en utilisant des seringues de faibles volumes. Une fois le système mis en place, la vanne est ouverte et la plus petite bulle, qui a une pression plus importante, se vide dans la plus grosse. L’évolution du volume des deux bulles est filmée au cours du temps.

Le traitement des images se fait de manière similaire à celui fait dans nos expériences de bulle oscillante (voir chapitre 6), à savoir :

1. Seuillage des images afin de délimiter le contour de la bulle
2. Mesure des paramètres géométriques (surface, volume) et physique (tension interfaciale) des bulles à l’aide du plugin ”pendant drop” de ImageJ [34].

1. Tetradecyltrimethylammonium bromide

2. Dodecyltrimethylammonium bromide

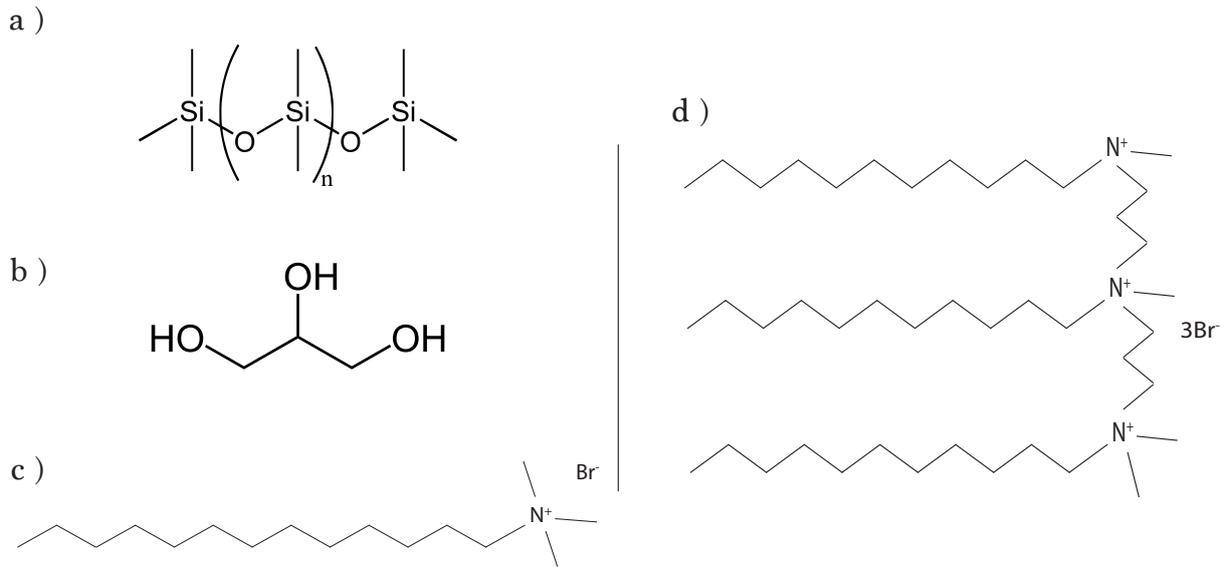


FIGURE 9.2 – Structures moléculaires des différentes phases continues et des différents tensioactifs utilisés lors de cette étude. a) Huile silicone. b) Glycérol. c) Monomère de C₁₄TAB. d) Trimère de C₁₂TAB avec spacers de 3 carbones (Gemini 12-3-12-3-12).

À la fin de l'expérience, il est important de vérifier qu'aucune perturbation significative n'a entravé l'expérience (vibrations extérieures) ou le traitement des images (problème de détection, par exemple au passage d'une bulle ou d'une impureté en arrière-plan). Une façon de le vérifier est de représenter le volume des deux bulles au cours du temps et de vérifier que la mesure n'est pas bruitée et que le volume total est constant au cours du temps. Sur la figure 9.3 sont représentées les mesures des volumes des bulles au cours du temps pour une expérience typique dans une solution de glycérol pur. Le trait pointillé désigne le départ de l'expérience, c'est-à-dire le moment où la vanne quart de tour a été ouverte pour laisser l'écoulement de gaz se faire de la petite bulle vers la plus grosse. On observe effectivement que le volume de la plus petite bulle diminue pendant que celui de la plus grosse augmente. Par ailleurs, le volume total est bien constant au cours du temps. En pratique, à la fin de l'expérience le volume total continue de croître légèrement à cause du remplissage de l'aiguille où la bulle a disparu par l'eau de la cuve, ce qui continue de pousser le gaz dans les conduites.

9.2 Modèles

Dans notre étude, nous avons développé, avec la collaboration de Cyprien Gay, plusieurs modèles permettant de modéliser la dynamique de vidange des bulles en fonction de la nature de la phase continue et de celle des interfaces. Il nous faut tenir compte des contraintes expérimentales (section 9.1) donnant lieu à des dissipations supplémentaires de l'écoulement dans les conduites et plus particulièrement au niveau du très faible diamètre interne de la vanne permettant de déclencher l'écoulement.

Avant de commencer à décrire les différents modèles rhéologiques, il est important de définir quelques paramètres. L'expérience a lieu à volume total V_{tot} constant, c'est-à-dire que la somme des volumes V_1 et V_2 des deux bulles est constante tout au long de la vidange ($V = V_1 + V_2$). On définit R_0 , le rayon de la sphère de volume équivalent qui s'écrit en

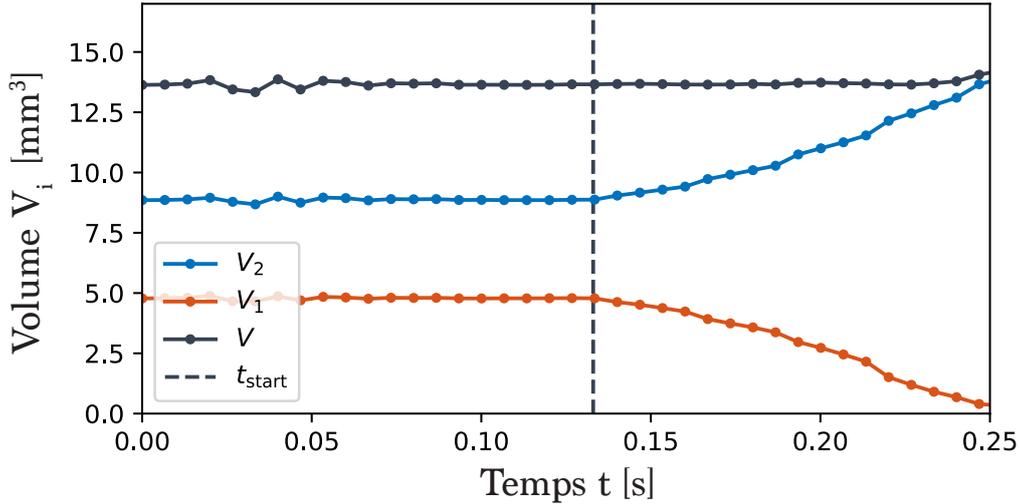


FIGURE 9.3 – Évolution temporelle des volumes des deux bulles au cours d’une expérience dans un bain de glycérol pur. Le volume total reste constant sur toute la durée de l’expérience sauf à la fin où le volume mort de la vanne est aussi déplacé. Le trait pointillé désigne le moment où la vanne a été ouverte et où l’expérience commence réellement.

fonction des rayons R_1 et R_2 de chacune des deux bulles :

$$R_0 = \sqrt[3]{\frac{R_1^3 + R_2^3}{2}} \quad (9.1)$$

Le mécanisme moteur du déplacement du gaz est la différence de pression de Laplace, due à une différence de rayon de courbure, entre les deux bulles. On définit donc un nouveau paramètre, permettant de facilement tenir compte de cette différence, que nous nommons polydispersité et que nous notons x :

$$x = \frac{R_2^3 - R_1^3}{2R_0^3} \quad (9.2)$$

Ce paramètre permet de caractériser la vidange à lui seul. Par exemple, il donne, à l’instant $t = 0$, une bonne indication des conditions initiales de l’expérience. Lorsque x_{ini} est très proche de 0, la différence de pression est très faible, et la vidange se fera lentement. Au contraire, lorsqu’il est proche de 1, la vidange aura lieu très rapidement. Au cours d’une expérience, la polydispersité, passe de sa valeur initiale x_{ini} à $x = 1$, valeur atteinte lorsque le volume de la petite bulle est intégralement transféré dans la bulle de plus grand rayon caractéristique, c’est-à-dire, lorsque $V_1 = 0$ et $V_{2,\text{max}} = V_{2,\text{ini}} + V_{1,\text{ini}}$.

9.2.1 Dissipation dans la conduite

Une première expérience, mesurant le temps de vidange pour plusieurs liquides visqueux, montre que la dynamique de vidange calculée est systématiquement plus rapide que celle mesurée expérimentalement. Ce résultat, présenté dans la section 10.1.1, suggère l’existence d’une dissipation additionnelle lors du transfert de gaz d’une bulle à l’autre. Afin de tenir compte de ce mécanisme, nous faisons l’hypothèse qu’il existe une différence de pression entre les deux bulles. Cette différence est liée au débit de gaz :

$$\dot{V}_2 = -\dot{V}_1 > 0 \quad (9.3)$$

La différence de pression entre les deux bulles peut s'écrire :

$$P_1 - P_2 = \zeta_{\text{visq}} \left(\frac{\dot{V}_2}{4\pi} \right) + \zeta_{\text{ine}} \left(\frac{\dot{V}_2}{4\pi} \right)^2 \quad (9.4)$$

$$= \zeta_{\text{visq}} R_0^3 \dot{x} + \zeta_{\text{ine}} R_0^6 \dot{x}^2 \quad (9.5)$$

où R_0 désigne le rayon moyen des deux bulles générées et où nous avons inclus une contribution visqueuse ζ_{visq} suffisante à faible débit et une contribution inertielle ζ_{ine} dominante à haut nombre de Reynolds. Au cours d'une expérience typique, une bulle de 5 mm^3 se vide dans une conduite de section 1 mm^2 au cours d'un temps caractéristique minimal de l'ordre de 0.1 s . Le nombre de Reynolds maximal d'une telle expérience est de $Re_{\text{max}} = 16.2$. Nous pouvons donc simplifier l'expression 9.5 en posant $\zeta_{\text{ine}} = 0$, et :

$$P_1 - P_2 = \zeta_{\text{visq}} R_0^3 \dot{x}. \quad (9.6)$$

Nous utiliserons l'équation 9.6 dans la suite lors du calcul des équations différentielles caractérisant la dynamique de vidange des gouttes dans différents environnements.

9.2.2 Viscosité de volume

La viscosité de volume va influencer le débit du transfert de gaz d'une bulle vers l'autre. En effet, plus l'environnement des bulles sera visqueux plus lente sera la dynamique de vidange car il faudra lutter contre les dissipations dues à la viscosité. La pression P_i à l'intérieur de la bulle i s'écrit :

$$P_i = P_0 + \frac{2\gamma}{R_i} - \frac{4}{3}\rho g R_i + 4\eta \frac{\dot{R}_i}{R_i} \quad (9.7)$$

où P_0 est la pression atmosphérique, $2\gamma/R_i$ la pression de Laplace caractérisée par la tension de surface γ et le rayon de courbure de la bulle R_i , $\frac{4}{3}\rho g R_i$ la pression hydrostatique [73] et $4\eta \dot{R}_i/R_i$ la contrainte visqueuse.

En utilisant les définitions de la polydispersité et du rayon caractéristique, respectivement, données par les équations 9.2 et 9.1, il est possible d'écrire le rayon de chaque bulle comme étant :

$$R_1 = R_0(1 - x)^{\frac{1}{3}} \quad (9.8)$$

$$R_2 = R_0(1 + x)^{\frac{1}{3}} \quad (9.9)$$

Après substitution des expressions 9.8 et 9.9 dans l'équation 9.7 appliquée pour chacune des deux bulles, la différence de pression entre les deux bulles à tout instant :

$$\begin{aligned} P_1 - P_2 &= \frac{2\gamma}{R_0} \left[(1 - x)^{-\frac{1}{3}} - (1 + x)^{-\frac{1}{3}} \right] - \frac{4}{3}\rho g R_0 \left[(1 - x)^{\frac{1}{3}} - (1 + x)^{\frac{1}{3}} \right] \\ &\quad - \frac{4}{3}\eta \dot{x} \left[(1 - x)^{-1} + (1 + x)^{-1} \right] = \zeta_{\text{visq}} R_0^3 \dot{x}, \end{aligned} \quad (9.10)$$

ce qui mène à l'équation différentielle du premier ordre liant la polydispersité à sa variation temporelle \dot{x} :

$$\dot{x} = \frac{\frac{3}{2} \left[(1 - x)^{-\frac{1}{3}} - (1 + x)^{-\frac{1}{3}} \right] - \left(\frac{R_0}{l_c} \right)^2 \left[(1 - x)^{\frac{1}{3}} - (1 + x)^{\frac{1}{3}} \right]}{\frac{3}{4}\zeta_{\text{visq}} \frac{R_0^4}{\gamma} + \tau_{\text{visc}} \left[(1 - x)^{-1} + (1 + x)^{-1} \right]} \quad (9.11)$$

avec $l_c = \sqrt{\gamma/\rho g}$ la longueur capillaire et $\tau_{\text{visc}} = \eta R_0/\gamma$ le temps caractéristique de relaxation visqueuse.

9.2.3 Viscosité de surface

Dans les cas où les interfaces sont peuplées de tensioactifs, une nouvelle contribution visqueuse va s'ajouter au problème, il s'agit de la viscosité interfaciale. Cette viscosité à deux dimensions va, de la même manière que la viscosité de volume, dissiper de l'énergie lorsque la bulle va se vider ou gonfler. La viscosité de surface η_{surf} est prise en compte au travers d'une relaxation de la tension de surface vers l'équilibre :

$$\gamma - \gamma_{\text{eq}} = \eta_{\text{surf}} \frac{\dot{\mathcal{A}}}{\mathcal{A}} \quad (9.12)$$

avec γ_{eq} la tension de surface à l'équilibre et \mathcal{A} la surface de la bulle. Cette nouvelle contribution se substitue dans le terme de pression de Laplace de l'équation 9.7, de plus nous faisons l'hypothèse que la viscosité de volume devient négligeable ($\eta \sim 10^{-3}$ Pa.s) étant donné que l'on souhaite modéliser des solutions savonneuses et donc principalement constituées d'eau. Ceci donne :

$$P_i = P_0 + \frac{2}{R_i} \left(2\eta_{\text{surf}} \frac{\dot{R}_i}{R_i} + \gamma_{\text{eq}} \right) - \frac{4}{3} \rho g R_i \quad (9.13)$$

De la même manière que dans la section 9.2.2, l'équilibre entre la différence des pressions et la dissipation visqueuse dans les tuyaux introduite dans la sous-section 9.2.1 nous mène à une nouvelle équation différentielle :

$$\dot{x} = \frac{\frac{3}{2} \left[(1-x)^{-\frac{1}{3}} - (1+x)^{-\frac{1}{3}} \right] - \left(\frac{R_0}{l_c} \right)^2 \left[(1-x)^{\frac{1}{3}} - (1+x)^{\frac{1}{3}} \right]}{\frac{3}{4} \zeta_{\text{visq}} \frac{R_0^4}{\gamma_{\text{eq}}} + \tau_{\text{surf}} \left[(1-x)^{-\frac{4}{3}} + (1+x)^{-\frac{4}{3}} \right]} \quad (9.14)$$

avec $\tau_{\text{surf}} = \eta_{\text{surf}} / \gamma_{\text{eq}}$ le temps caractéristique de relaxation visqueuse de l'interface.

Pour conclure, le paramètre ζ_{visq} est mesuré sur une expérience effectuée avec de l'eau pure si bien que le modèle prenant en compte une viscosité de volume (équation 9.11) ne contient aucun paramètre ajustable et va nous permettre de caractériser et valider l'expérience de vidange des deux bulles. Enfin, après validation du dispositif expérimental, il sera possible d'effectuer des mesures de viscosité interfaciale dans les cas où des tensioactifs sont présents dans la phase continue du système.

Chapitre 10

Résultats expérimentaux et comparaisons aux modèles

Dans ce chapitre, il est question de mesurer l'influence que peuvent avoir les effets de viscosité de volume et de surface sur la dynamique de vidange de deux bulles. Pour cela, nous allons dans un premier temps valider notre expérience à l'aide du modèle faisant intervenir uniquement la viscosité de volume de la phase continue (équation 9.11).

Les précédents travaux de M. Schneider [70] ont montré que les résultats obtenus par la modélisation des interfaces liquides complexes par un modèle viscoélastique ne sont pas significativement différents de ceux obtenus avec un modèle simplement visqueux. Ce premier possède un paramètre ajustable supplémentaire et rend donc plus aisé l'ajustement de la courbe théorique aux données. De par cette faible différence de résultats, nous pensons que son utilisation n'apporte que peu voire pas d'informations supplémentaires. De fait, nous nous intéresserons aux effets de viscosité de surface et utiliserons nos mesures et leur comparaison au modèle 9.14 pour mesurer la valeur du module visqueux caractérisant la rhéologie interfaciale.

10.1 Mûrissement dans un liquide purement visqueux

D'après le modèle visqueux présenté dans la section précédente (équation 9.11), il est possible de prédire exactement la dynamique de vidange de deux bulles connectées entre elles et dont le moteur de la vidange est la différence de pression de Laplace. Cette vidange va prendre plus ou moins de temps en fonction de l'environnement des deux bulles ainsi que de la polydispersité initiale qui sont imposés.

10.1.1 Influence de la polydispersité initiale

Une manière de changer les conditions expérimentales est de modifier les conditions initiales du problème. En effet, le choix de la polydispersité initiale va permettre d'effectuer différentes mesures dans le même environnement car plus elle est grande plus la différence de pression est importante. Sur la figure 10.1 sont représentées deux mesures de polydispersité au cours du temps dans un bain d'un mélange eau / glycérol, à 9.1 % en volume, pour deux conditions initiales différentes. Les résultats sont comparés au modèle du chapitre 9. L'équation différentielle régissant la dynamique de ces expériences est résolue à l'aide d'une intégration numérique en Python faite avec le solveur "odeint", puis la superposition des solutions aux données expérimentales est faite à la main. L'expérience ne commençant pas à $t = 0$, il est nécessaire de décaler la courbe le long de l'axe des abscisses. Le choix de

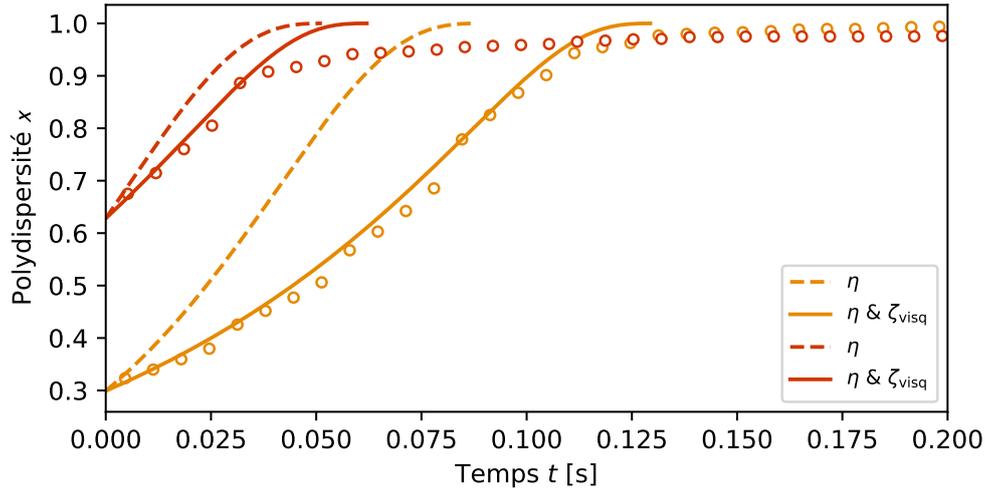


FIGURE 10.1 – Évolution temporelle de la polydispersité de deux bulles dans un même liquide pour deux valeurs initiales de polydispersité.

l'instant de départ t_{start} est en excellent accord avec l'enregistrement des images. On trouve une différence significative, entre le modèle et l'expérience, lorsque la dissipation visqueuse dans les tuyaux est négligée (voir les courbes pointillées sur la figure 10.1.1). Ceci peut être compensé en ajustant la valeur du paramètre ζ_{visq} . Dans toutes nos expériences, nous avons utilisé :

$$\zeta_{\text{visq}} = 2.25 \cdot 10^9 \text{ Pa.s.m}^{-3} \quad (10.1)$$

La figure 10.1 nous permet donc de nous rendre compte que la dissipation additionnelle engendrée par les tuyaux est non négligeable. En fait, ceci est vrai à petite viscosité. Dans les cas de grandes viscosités, cette dissipation devient négligeable. Ce résultat est présenté dans la sous-section suivante.

10.1.2 Influence de la viscosité de la phase continue

Plus la viscosité du liquide dans lequel sont plongées les deux bulles sera importante, plus la vidange prendra du temps. En effet, plus la viscosité d'un milieu est importante plus le déplacement à l'intérieur de celui-ci sera difficile à effectuer pour une contrainte appliquée donnée. Ceci se traduit au travers du temps caractéristique visqueux de l'expérience $\tau_{\text{visq}} = \eta R_0 / \gamma$. Dans nos expériences, nous utilisons un mélange eau / glycérol ainsi que des huiles silicones pour avoir accès à une gamme étendue de viscosités nous permettant de valider l'expérience. La figure 10.2 représente les mesures de la variation du volume des deux bulles au cours du temps dans différents liquides de viscosités différentes. On voit que plus la viscosité est importante, plus le temps de vidange augmente. De ces mesures découle la représentation de la polydispersité au cours du temps, présentée sur la figure 10.3, pour les différentes phases continues. On voit que pour des conditions initiales similaires l'évolution temporelle est très différente pour chacune de ces solutions. Sur cette figure sont aussi représentés les résultats de la résolution numérique de l'équation différentielle prenant en compte les effets visqueux. Les traits pointillés représentent les résultats lorsque la dissipation additionnelle due à l'écoulement de gaz dans les conduites n'est pas prise en compte, c'est-à-dire que le paramètre $\zeta_{\text{visq}} = 0$, et le trait plein le résultat lorsque ζ_{visq} est pris en compte. Ces nouvelles mesures permettent de se rendre compte que l'ajout d'un paramètre caractérisant la dissipation dans les conduites est important à petite viscosité mais négligeable à grande viscosité.

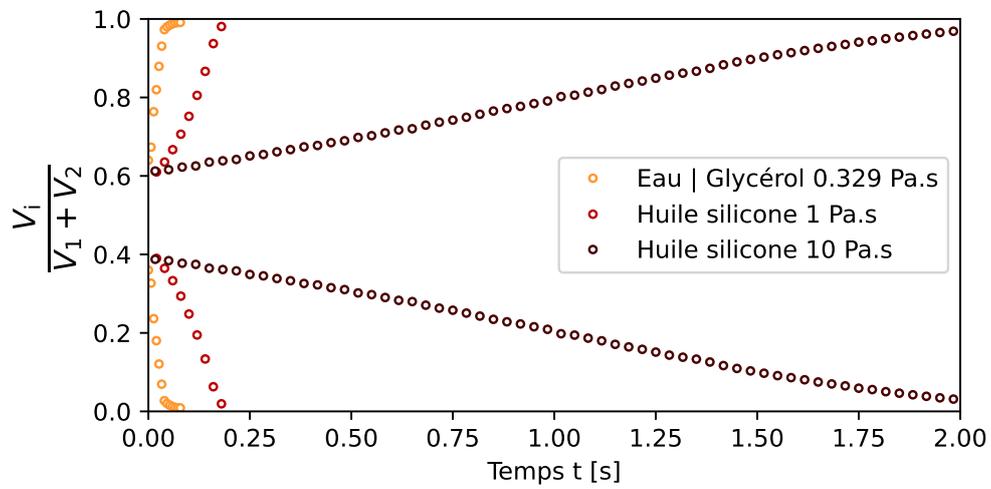


FIGURE 10.2 – Évolution temporelle des volumes de deux bulles de volumes initiaux égaux et pour différentes phases continues, de viscosités différentes.

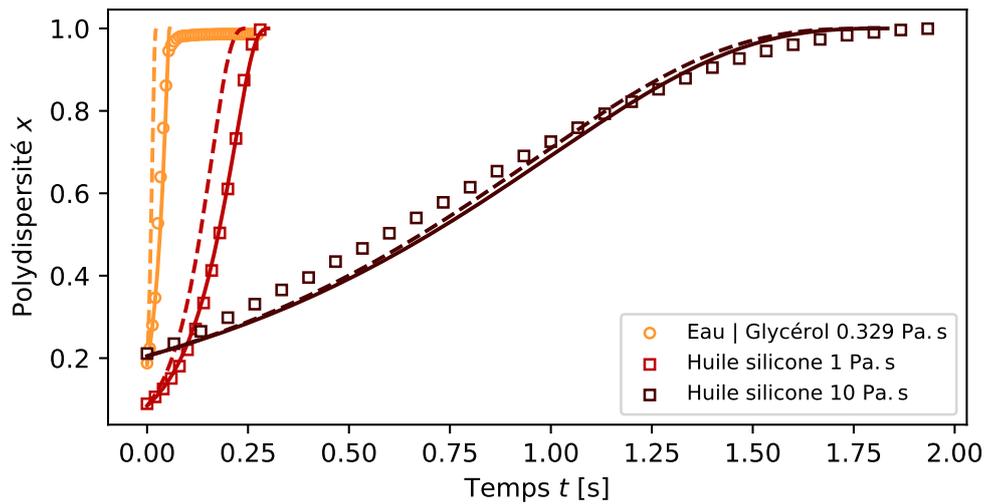


FIGURE 10.3 – Évolution temporelle des volumes de deux bulles de volumes initiaux égaux et pour différentes phases continues, de viscosités différentes.

Ces résultats permettent de valider notre expérience et le modèle caractérisant la dynamique de la polydispersité en tenant compte à la fois des paramètres rhéologiques ainsi que des dissipations intrinsèques au dispositif expérimental.

10.2 Mûrissement dans un liquide avec interfaces complexes

Nous avons vu dans la section précédente que la viscosité de la phase continue et la polydispersité étaient les paramètres clés de la dynamique de vidange de deux bulles. Dans cette section, il est question d'aller un peu plus loin en mesurant cette dynamique lorsque les effets interfaciaux, et plus particulièrement, lorsque la viscosité de surface est prépondérante ou de même ordre de grandeur en comparaison de la viscosité de volume.

Dans cette étude, nous avons travaillé avec des solutions savonneuses peu concentrées en tensioactifs (voir section 9.1.2). Nous avons mesuré la vitesse de mûrissement des deux bulles dans trois solutions de C₁₄TAB (1) et de trimère (2) pour différentes valeurs initiales de polydispersité.

À l'aide de la figure 10.4, nous pouvons voir que l'ajout de tensioactifs dans l'eau peut avoir un impact important sur le temps de vidange des deux bulles dans une configuration où leur impact sur la perméabilité des films est négligeable. Le fait que la réponse du système soit dépendante de la physicochimie de l'interface nous indique que les propriétés de surface modifient beaucoup la vitesse de mûrissement des deux bulles. Au travers de la mesure de la polydispersité au cours du temps pour différents systèmes physicochimiques et de la comparaison au modèle tenant compte des effets de viscosité de surface, il nous est possible de mesurer le module de viscosité de surface associé à chacun de ces systèmes. Les figures 10.5.a), b) et c) montrent, respectivement, les mesures et résolutions numériques associées à la vidange de deux bulles dans une solution de C₁₄TAB ainsi que celles de solutions de trimère de C₁₂TAB à 79 μM et 140 μM (se référer à la section 9.1.2). Cette résolution numérique ne repose que sur un paramètre ajustable, la viscosité de surface. Nous avons effectué indépendamment l'ajustement des résultats numériques aux données expérimentales pour chacune des expériences de vidange. Enfin, la viscosité de surface n'ayant pas de raison de changer pour un système donné, nous choisissons d'attribuer la valeur moyenne des viscosités mesurées comme valeur réelle. Les valeurs de viscosité de surface moyenne relevées pour le C₁₄TAB à 3.8 mM (1), le trimère à 79 μM (2) et le trimère à 140 μM (3) sont :

$$\eta_{\text{surf},1} = 2.7 \pm 0.5 \text{ mN.s.m}^{-1} \quad (10.2)$$

$$\eta_{\text{surf},2} = 10.1 \pm 3.0 \text{ mN.s.m}^{-1} \quad (10.3)$$

$$\eta_{\text{surf},3} = 9.5 \pm 1.1 \text{ mN.s.m}^{-1} \quad (10.4)$$

Les incertitudes associées correspondent à l'écart-type des mesures pour chaque système.

Chaque jeu de données (*i.e.* système physicochimique) est associé à une valeur de viscosité de surface mesurée. Dans chaque cas, les comparaisons entre la résolution numérique des équations et les mesures expérimentales sont raisonnables. Les valeurs mesurées pour les trimères sont similaires et quelques fois supérieures au résultat obtenu pour le C₁₄TAB conformément à ce que l'on attend puisqu'il s'agit de tensioactifs moins solubles et plus lents du fait de leur masse molaire importante en comparaison du C₁₄TAB. On attend donc une plus grande viscoélasticité de surface. De plus, de précédents résultats de mesures obtenus par Salonen *et al.* [74], à l'aide d'un dispositif commercial de bulle oscillante à basse fréquence (0.1 Hz), sont du même ordre de grandeur que ceux que nous obtenons pour les trimères,

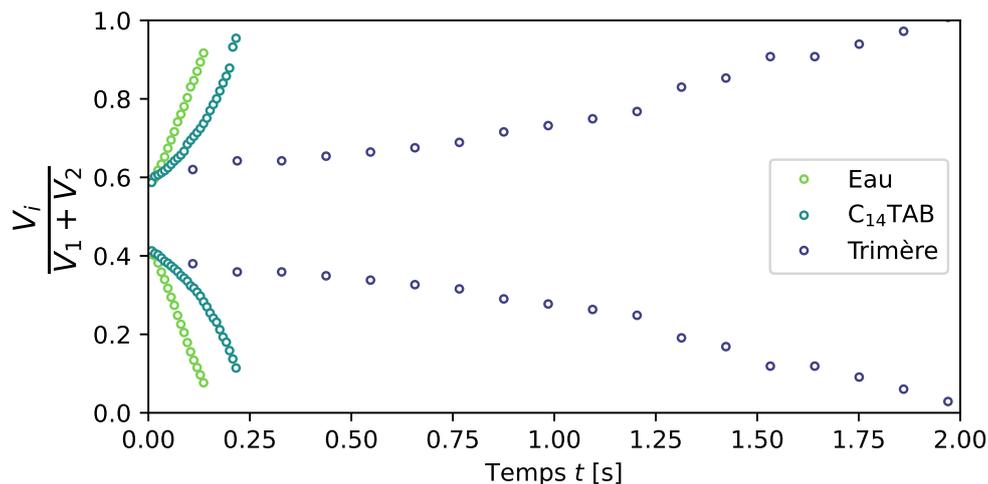


FIGURE 10.4 – Évolution temporelle des volumes de deux bulles de volumes initiaux égaux et pour différents tensioactifs.

cependant, dans cet article, l'impact de la présence de C₁₄TAB en solution est non mesurable ou négligeable sur les propriétés mécaniques de l'interface. Dans notre cas, le temps caractéristique de la déformation est d'environ 0.25 seconde ce qui correspond à une fréquence caractéristique de 4 Hz. La méthode des deux bulles permet donc d'accéder à des mesures à plus haute fréquence et donc de mesurer une réponse non nulle de la rhéologie de surface dans le cas de ce tensioactif qui est assez soluble. Par ailleurs, il est possible qu'il existe une petite contribution élastique qui contribue à la valeur de viscosité de surface mesurée.

10.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons confronté les mesures expérimentales et les résolutions numériques de la dynamique de vidange de deux bulles, par différence de pression de Laplace, dans un milieu purement visqueux et en présence de viscosité de surface. Les résultats que nous avons obtenus permettent d'affirmer que le dispositif expérimental associé aux différents modèles développés est capable de prédire la dynamique des deux bulles. Les expériences en milieu purement visqueux ont permis de valider l'expérience, en particulier grâce au fait d'avoir un modèle sans paramètre ajustable. L'expérience étant fonctionnelle nous avons pu mesurer des modules de viscosité de surface associés à des systèmes physicochimiques différents. Ces mesures sont en accord avec les différentes valeurs de viscosité de surface pouvant être trouvées dans la littérature pour ces mêmes systèmes ou pour des systèmes équivalents.

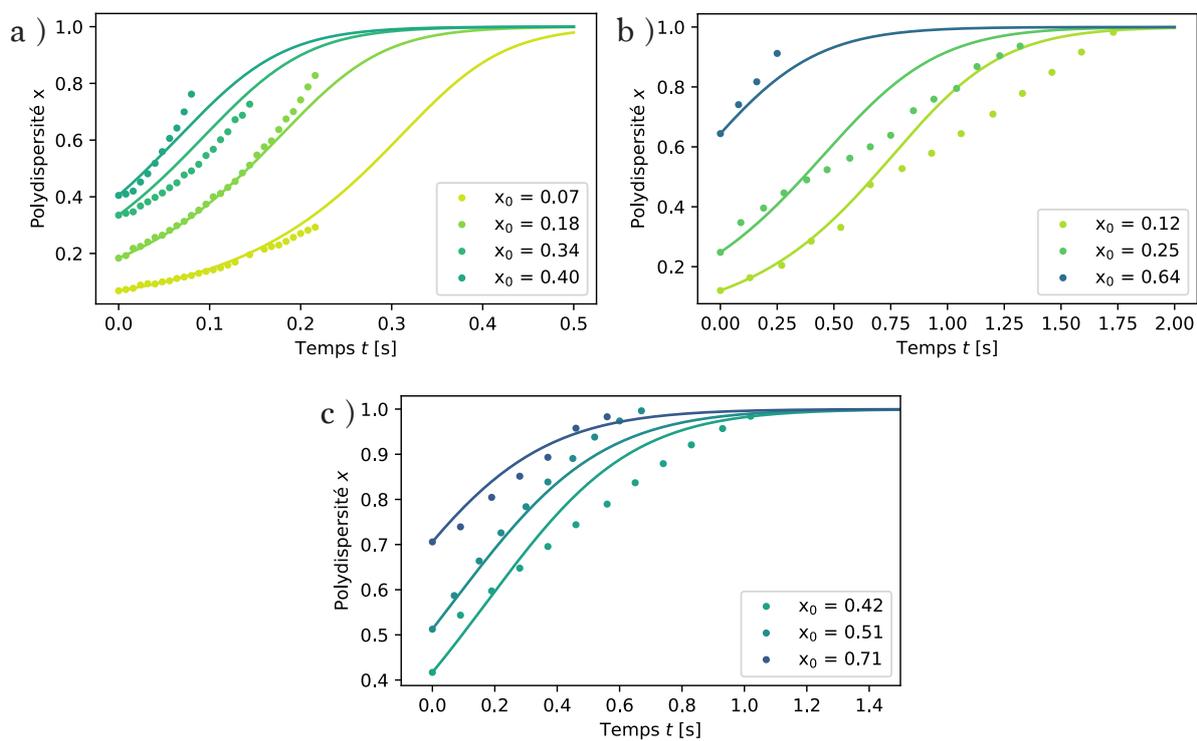


FIGURE 10.5 – Évolution temporelle de la polydispersité de deux bulles pour différents tensioactifs et différentes conditions initiales. Pour chacun des trois systèmes, la valeur de viscosité de surface utilisée est la viscosité interfaciale moyenne. Solutions de a) $C_{14}TAB$ à 3.8 mM , b) trimère à $79 \mu\text{M}$ et c) trimère à $140 \mu\text{M}$

Conclusion et perspectives

Dans cette partie, nous avons présenté une nouvelle expérience permettant de mesurer l'impact des viscosités de volume et de surface sur la vidange de deux bulles. Nous avons mis en évidence l'influence de ces paramètres sur la dynamique de vidange et montré qu'il était possible d'utiliser ce dispositif expérimental comme un rhéomètre de surface. En effet, la collaboration avec Cyprien Gay nous a permis de développer des modèles tenant compte des propriétés rhéologiques du système d'étude ainsi que des dissipations introduites par le montage lui-même. Nous avons montré que les expériences en viscosité de volume et la résolution de l'équation différentielle associée nous permettent de valider l'expérience, car le seul paramètre ajustable, ζ_{visq} , est obtenu sur une expérience effectuée avec de l'eau pure. Les expériences en viscosité de surface nous permettent d'aller un peu plus loin quant à l'utilisation de ce dispositif grâce à la déduction de module de viscosité interfaciale.

Pour aller encore plus loin, des expériences pourront être faites dans des milieux viscoélastiques notamment en utilisant des mousses d'émulsions (voir figure 8.4). Ces matériaux sont étudiés dans l'équipe et sont très intéressants du point de vue de leur stabilité qui est très importante.

Ces travaux ayant été initiés par D. Alvès et M. Schneider ont pu être poursuivis pendant ma thèse grâce au travail de Roudy Issa, étudiant de M1, que j'ai encadré durant l'été 2021. Par la suite, l'utilisation du dispositif expérimental pour l'étude des fluides viscoélastiques a donné lieu au stage de Myriam Choukroun, étudiante de L3, pendant l'été 2022 que j'ai co-encadrée avec Alice Requier, actuellement doctorante dans l'équipe. Dans cette dernière étude, l'évolution des bulles change considérablement et nécessite une évolution du modèle proposé dans cette partie.

Conclusion générale

Dans ce manuscrit, nous nous sommes intéressés à la question de l'impact de l'ajout en tensioactifs sur les propriétés mécaniques des interfaces liquides. Un accent particulier a été mis dans la conception de dispositifs expérimentaux permettant d'effectuer des mesures quantitatives pour mesurer les comportements induits par les tensioactifs et leurs dynamiques.

Dans une première partie, j'ai développé une expérience de millifluidique permettant de générer, une à une et sur demande, des gouttes d'eau dans l'huile et de mesurer leur déformation dans un écoulement extensionnel. C'est un problème qui a été étudié théoriquement pendant les années 90 mais peu d'études expérimentales sont disponibles. Taylor a démontré que l'équilibre entre les contraintes visqueuses et les différences de pression de Laplace dues à la déformation de la goutte mènent à une déformation proportionnelle au nombre capillaire. Le premier modèle théorique prenant en compte des tensioactifs a été développé par Stone et Leal [16] et montre que les inhomogénéités de concentration de surface en tensioactifs mènent toujours à une déformation supérieure à celle prédite par Taylor pour un liquide pur de même tension de surface. D'autres développements théoriques [17, 18] ont permis de prédire des déformations respectivement plus faibles et plus importantes en présence de viscosité de surface de cisaillement et dilatationnelle. Enfin, des simulations numériques, développées dans l'équipe de Kate Stebe ont permis d'explorer l'impact de nombreux paramètres physico-chimiques. Afin de comparer nos résultats à ces différentes prédictions, nous avons étudié l'impact de la concentration en tensioactifs sur la déformation de gouttes sous écoulement extensionnel. Nous avons montré le caractère non monotone de l'impact de la dynamique des tensioactifs sur la déformation des gouttes. Dans la plupart des cas d'études présentés ici, l'interface se comportait de manière plus rigide qu'attendu, c'est-à-dire que nous avons observé des déformations moins importantes qu'avec un liquide pur de même tension de surface. Seuls certains résultats obtenus avec le Gemini 12-2-12, à basse concentration, permettent d'observer le cas où l'interface est plus facile à déformer que pour un liquide pur de même tension superficielle. Par ailleurs, les expériences faites avec le C₁₄TAB nous ont aussi permis de mettre en évidence l'impact de la viscosité extérieure sur la déformation de gouttes. Nous avons mesuré des effets moins importants pour l'huile de plus faible viscosité. Ce résultat est en contradiction avec un impact des viscosités de surface qui devrait augmenter avec des viscosités de volume plus grandes. Après avoir écarté une partie des différents mécanismes pouvant être mis en jeu lors d'expériences comme celles-ci, nous nous sommes convaincus que nos résultats ne peuvent être expliqués qu'en modélisant la dynamique d'adsorption/désorption des tensioactifs, comme c'est le cas dans les simulations de l'équipe de Kate Stebe. Finalement, nous avons commencé, en collaboration avec Cyprien Gay, à développer un modèle qui nous a permis de mieux capturer les différents mécanismes présents lors de nos expériences. Ce modèle doit être retravaillé pour être rendu quantitatif et pouvoir être comparé aux expériences. Ainsi, il faudrait ajouter explicitement les dynamiques d'adsorption/désorption des tensioactifs.

Dans la deuxième partie, j'ai fabriqué un dispositif de rhéologie de surface par méthode de la bulle oscillante. Nous avons proposé un protocole de mesure légèrement différent du protocole standard utilisé par les appareils de mesures commerciaux se basant sur cette technique. Il s'agit d'appliquer une déformation aléatoire à la bulle pour explorer rapidement le plan amplitude/taux de déformation. Dans l'idéal, ce protocole peut permettre de mesurer en une seule expérience l'ensemble de la réponse rhéologique d'une interface. Ceci nécessite de pousser plus loin la méthode que ce que j'ai eu le temps de faire. Dans notre cas, nous pouvons estimer dans quelle mesure l'interface viscoélastique peut être modélisée comme un liquide de Maxwell, c'est-à-dire un système simple possédant une viscosité et une élasticité de surface. Cette façon de faire permet, d'effectuer des mesures moyennes du comportement d'une interface liquide et nous pouvons voir que chacun des cas présentés dans ce manuscrit les résultats obtenus sont réalistes et permettent de bien approximer la réponse d'une interface sur une large gamme de déformation et taux de déformation. Cela nous permet en définitive d'obtenir une valeur moyenne de la viscosité et de l'élasticité de surface d'un système physicochimique donné. Cette expérience, en plus de permettre des mesures rapides de la rhéologie de surface, est très bon marché puisqu'elle est estimée à moins de 10 k€ contre plusieurs dizaines de k€ dans le cas des appareils commerciaux standards.

Enfin, dans la troisième partie de ce manuscrit, nous avons repris les précédents travaux de Maxime Schneider permettant d'observer la vidange d'une bulle dans une autre en fonction de leur taille respective. Nous avons amélioré le protocole expérimental ainsi que la modélisation de la dynamique de vidange des deux bulles. En effet, nous avons montré que pour des liquides peu visqueux, que l'on retrouve souvent dans le cas de solutions savonneuses, la prise en compte des dissipations introduites par le dispositif expérimental est cruciale. Nous avons modélisé ces dissipations additionnelles par un paramètre, noté ζ , et fixé sa valeur en faisant des expériences dans des liquides de viscosités connues relativement faibles (quelques fois la viscosité de l'eau). Nous avons validé l'expérience au travers de comparaisons entre mesures expérimentales et modélisations théoriques sans paramètre ajustable pour des liquides purement visqueux. Ceci nous a permis d'étudier des systèmes où la rhéologie de surface était le principal acteur de la dynamique de vidange des deux bulles. Ce nouveau cas possédant un paramètre ajustable : la viscosité de surface η_{surf} . Nous avons montré que la comparaison entre mesures et modèles nous permettait d'extraire ces valeurs de viscosités de surface et que celles-ci étaient en accord avec les données disponibles dans la littérature lorsque celles-ci étaient disponibles. Un modèle équivalent mais prenant en compte l'élasticité de surface est disponible et pourrait être testé. Mais ceci nécessiterait de connaître indépendamment les mesures d'élasticité et de viscosité de surface pour éviter d'avoir un trop grand nombre de paramètres ajustables. L'utilisation de l'expérience présentée dans la seconde partie est une bonne candidate.

Bibliographie

- [1] John Lennard-Jones. On the determination of molecular fields.—i. from the variation of the viscosity of a gas with temperature. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 106(738) :441–462, oct 1924.
- [2] Y. Marcus. *The properties of solvents*. Wiley, 1998.
- [3] P.S. de Laplace. *Supplément à la théorie de l'action capillaire*. 1807.
- [4] Marina Pasquet. *Stabilité d'objets savonneux : mousses humides, bulles de surface et films géants*. Theses, Université Paris-Saclay, January 2022.
- [5] Vance Bergeron. Disjoining pressures and film stability of alkyltrimethylammonium bromide foam films. *Langmuir*, 13(13) :3474–3482, jun 1997.
- [6] J.W. Gibbs, H.A. Bumstead, and R.G. Van Name. *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs, Ph. D. Ll. D., Formerly Professor of Mathematical Physics in Yale University : Thermodynamics*. Marilee E. Thomas and Robert C. Thomas Science and Related Subjects Collection. Longmans, Green and Company, 1906.
- [7] J. W. Gibbs. *Équilibre des systèmes chimiques*. 1899.
- [8] Leonard M. C. Sagis. Dynamic properties of interfaces in soft matter : Experiments and theory. *Reviews of Modern Physics*, 83(4) :1367–1403, nov 2011.
- [9] L Ting, D.T Wasan, K Miyano, and S-Q Xu. Longitudinal surface waves for the study of dynamic properties of surfactant systems. II. air-solution interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 102(1) :248–259, nov 1984.
- [10] David A. Edwards Howard Brenner Darsh T. Wasan. *Interfacial transport processes and rheology*. Butterworth-Heinemann, 1991.
- [11] Zachary A. Zell, Arash Nowbahar, Vincent Mansard, L. Gary Leal, Suraj S. Deshmukh, Jodi M. Mecca, Christopher J. Tucker, and Todd M. Squires. Surface shear inviscidity of soluble surfactants. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(10) :3677–3682, feb 2014.
- [12] G. I. Taylor. The formation of emulsions in definable fields of flow. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 146(858) :501–523, oct 1934.
- [13] Doojin Lee and Amy Q. Shen. Interfacial tension measurements in microfluidic quasi-static extensional flows. *Micromachines*, 12(3) :272, mar 2021.
- [14] Quentin Brosseau, Jérémy Vrignon, and Jean-Christophe Baret. Microfluidic dynamic interfacial tensiometry (μ DIT). *Soft Matter*, 10(17) :3066, 2014.
- [15] Yashodhara Pawar and Kathleen J. Stebe. Marangoni effects on drop deformation in an extensional flow : The role of surfactant physical chemistry. i. insoluble surfactants. *Physics of Fluids*, 8(7) :1738–1751, jul 1996.

-
- [16] H. A. Stone and L. G. Leal. The effects of surfactants on drop deformation and breakup. *Journal of Fluid Mechanics*, 220 :161–186, nov 1990.
- [17] Raymond W. Flumerfelt. Effects of dynamic interfacial properties on drop deformation and orientation in shear and extensional flow fields. *Journal of Colloid and Interface Science*, 76(2) :330–349, aug 1980.
- [18] Maximilien Degonville. *Etude numérique de la dynamique sous écoulement de gouttes et vésicules avec viscosités de surface*. PhD thesis, Université Aix-Marseille, 2018.
- [19] Shi Yow Lin, Kevin McKeigue, and Charles Maldarelli. Diffusion-limited interpretation of the induction period in the relaxation in surface tension due to the adsorption of straight chain, small polar group surfactants : theory and experiment. *Langmuir*, 7(6) :1055–1066, jun 1991.
- [20] C. A. Macleod and C. J. Radke. Surfactant exchange kinetics at the air/water interface from the dynamic tension of growing liquid drops. *Journal of Colloid and Interface Science*, 166(1) :73–88, aug 1994.
- [21] Shi-Yow Lin, Kevin McKeigue, and Charles Maldarelli. Diffusion-controlled surfactant adsorption studied by pendant drop digitization. *AIChE Journal*, 36(12) :1785–1795, dec 1990.
- [22] Charles D. Eggleton, Yasho P. Pawar, and Kathleen J. Stebe. Insoluble surfactants on a drop in an extensional flow : a generalization of the stagnated surface limit to deforming interfaces. *Journal of Fluid Mechanics*, 385 :79–99, apr 1999.
- [23] Charles D. Eggleton and Kathleen J. Stebe. An adsorption-desorption-controlled surfactant on a deforming droplet. *Journal of Colloid and Interface Science*, 208(1) :68–80, dec 1998.
- [24] Corentin Trégouët, Thomas Salez, Cécile Monteux, and Mathilde Reyssat. Transient deformation of a droplet near a microfluidic constriction : A quantitative analysis. *Physical Review Fluids*, 3(5) :053603, may 2018.
- [25] Corentin Trégouët, Thomas Salez, Cécile Monteux, and Mathilde Reyssat. Microfluidic probing of the complex interfacial rheology of multilayer capsules. *Soft Matter*, 15(13) :2782–2790, 2019.
- [26] W. J. Milliken and L. G. Leal. Deformation and breakup of viscoelastic drops in planar extensional flows. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 40(3) :355–379, nov 1991.
- [27] Derek C. Tretheway and L. Gary Leal. Surfactant and viscoelastic effects on drop deformation in 2D extensional flow. *AIChE Journal* 10.1063/1.858790, 45(5) :929–937, may 1999.
- [28] Y. T. Hu and A. Lips. Estimating surfactant surface coverage and decomposing its effect on drop deformation. *Physical Review Letters*, 91(4) :044501, jul 2003.
- [29] Charles D. Eggleton, Tse-Min Tsai, and Kathleen J. Stebe. Tip streaming from a drop in the presence of surfactants. *Physical Review Letters*, 87(4) :048302, jul 2001.
- [30] W. J. Milliken, H. A. Stone, and L. G. Leal. The effect of surfactant on the transient motion of newtonian drops. *Physics of Fluids A : Fluid Dynamics*, 5(1) :69–79, jan 1993.
- [31] D. R. H. Jones and Michael Ashby. *Engineering materials volume 1*. Butterworth-Heinemann, 1996.
- [32] Elise Lorenceau, Yann Yip Cheung Sang, Reinhard Höhler, and Sylvie Cohen-Addad. A high rate flow-focusing foam generator. *Physics of Fluids*, 18(9) :097103, sep 2006.
- [33] Etienne Guyon, Jean-Pierre Hulin, and Luc Petit. *Hydrodynamique physique, nouvelle édition*. CNRS Editions, 2001.

- [34] Adrian Daerr and Adrien Mogné. Pendant drop : An imageJ plugin to measure the surface tension from an image of a pendant drop. *Journal of Open Research Software*, 4(1) :3, jan 2016.
- [35] David Grier. Methods of digital video microscopy for colloidal studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996.
- [36] Jonas Miguet. *Amincissement et stabilité de bulles de surface*. Theses, Université Paris Saclay (COMUE), 2019.
- [37] Sandeep R. Patil, Natalie Buchavzov, Enda Carey, and Cosima Stubenrauch. Binary mixtures of β -dodecylmaltoside (β -C12G2) with cationic and non-ionic surfactants : micelle and surface compositions. *Soft Matter*, 4(4) :840, 2008.
- [38] Paul Stevenson. Remarks on the shear viscosity of surfaces stabilised with soluble surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 290(2) :603–606, oct 2005.
- [39] O. Pitois, C. Fritz, and M. Vignes-Adler. Liquid drainage through aqueous foam : study of the flow on the bubble scale. *Journal of Colloid and Interface Science*, 282(2) :458–465, feb 2005.
- [40] M. S. Klamkin. Elementary approximations to the area of n-dimensional ellipsoids. *The American Mathematical Monthly*, 78(3) :280, mar 1971.
- [41] M. S. Klamkin. Corrections to "E10.1063/1.2353799 elementary approximations to the area of n-dimensional ellipsoids". *The American Mathematical Monthly*, 83(6) :478–478, jun 1976.
- [42] Irving Langmuir. The Constitution And Fundamental Properties Of Solids And Liquids. II. Liquids 10.1021/la991287k. *Journal of the American Chemical Society*, 39(9) :1848–1906, sep 1917.
- [43] Jordan T. Petkov, Theodor D. Gurkov, Bruce E. Campbell, and Rajendra P. Borwankar. Dilatational and Shear Elasticity of Gel-like Protein Layers on Air/Water Interface. *Langmuir*, 16(8) :3703–3711, mar 2000.
- [44] Gerald G. Fuller and Jan Vermant. Complex fluid-fluid interfaces : Rheology and structure. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 3(1) :519–543, jul 2012.
- [45] Wikipedia. Langmuir–Blodgett trough, 2022. [Online ; accessed 22-November-2022].
- [46] M.E. Leser, S. Acquistapace, A. Cagna, A.V. Makievski, and R. Miller. Limits of oscillation frequencies in drop and bubble shape tensiometry. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 261(1-3) :25–28, jul 2005.
- [47] Joseph D. Berry, Michael J. Neeson, Raymond R. Dagastine, Derek Y.C. Chan, and Rico F. Tabor. Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry. *Journal of Colloid and Interface Science*, 454 :226–237, sep 2015.
- [48] Abraham. Savitzky and M. J. E. Golay. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. *Analytical Chemistry*, 36(8) :1627–1639, jul 1964.
- [49] H. Fruhner and K.-D. Wantke. A new oscillating bubble technique for measuring surface dilational properties. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 114 :53–59, aug 1996.
- [50] Lu Lai, Ping Mei, Xiao-Mei Wu, Li Cheng, Zhao-Hua Ren, and Yi Liu. Interfacial dynamic properties and dilational rheology of sulfonate gemini surfactant and its mixtures with quaternary ammonium bromides at the air–water interface. *Journal of Surfactants and Detergents*, 20(3) :565–576, mar 2017.

- [51] Mohamed Soula and Yvon Chevalier. La dérivée fractionnaire en rhéologie des polymères - application aux comportements élastiques et viscoélastiques linéaires et non linéaires des élastomères. *ESAIM : Proceedings*, 5 :193–204, 1998.
- [52] I. Cantat, S. Cohen-Addad, F. Elias, F. Graner, R. Höhler, O. Pitois, F. Rouyer, and A. Saint-Jalmes. *Les mousses Structure et dynamique*. Belin Education, 2010.
- [53] Armando Maestro, Wiebke Drenckhan, Emmanuelle Rio, and Reinhard Höhler. Liquid dispersions under gravity : volume fraction profile and osmotic pressure. *Soft Matter*, 9(8) :2531, 2013.
- [54] Manon Marchand. *Frottement de mousses liquides sur des surfaces rugueuses*. Theses, Université Paris-Saclay, October 2020.
- [55] Annie Colin. Coalescence in foams, jan 2012.
- [56] Emmanuelle Rio and Anne-Laure Biance. Thermodynamic and mechanical timescales involved in foam film rupture and liquid foam coalescence. *ChemPhysChem*, 15(17) :3692–3707, sep 2014.
- [57] Dominique Langevin. Bubble coalescence in pure liquids and in surfactant solutions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 20(2) :92–97, apr 2015.
- [58] I.M. Lifshitz and V.V. Slyozov. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 19(1-2) :35–50, apr 1961.
- [59] Sascha Hilgenfeldt, Stephan A. Koehler, and Howard A. Stone. Dynamics of coarsening foams : Accelerated and self-limiting drainage. *Physical Review Letters*, 86(20) :4704–4707, may 2001.
- [60] Jérôme Lambert, Isabelle Cantat, Renaud Delannay, Rajmund Mokso, Peter Cloetens, James A. Glazier, and François Graner. Experimental growth law for bubbles in a moderately “wet” 3d liquid foam. *Physical Review Letters*, 99(5) :058304, aug 2007.
- [61] Andrew Kraynik, Douglas Reinelt, and Frank van Swol. Structure of random foam. *Physical Review Letters*, 93(20) :208301, nov 2004.
- [62] A. Saint-Jalmes, M.-L. Peugeot, H. Ferraz, and D. Langevin. Differences between protein and surfactant foams : Microscopic properties, stability and coarsening. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 263(1-3) :219–225, aug 2005.
- [63] Arnaud Saint-Jalmes. Physical chemistry in foam drainage and coarsening. *Soft Matter*, 2(10) :836, 2006.
- [64] William Kloek, Ton van Vliet, and Marcel Meinders. Effect of bulk and interfacial rheological properties on bubble dissolution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 237(2) :158–166, may 2001.
- [65] K. Golemanov, N. D. Denkov, S. Tcholakova, M. Vethamuthu, and A. Lips. Surfactant mixtures for control of bubble surface mobility in foam studies. *Langmuir*, 24(18) :9956–9961, aug 2008.
- [66] Houda Bey, Frédéric Wintzenrieth, Olivier Ronsin, Reinhard Höhler, and Sylvie Cohen-Addad. Stabilization of foams by the combined effects of an insoluble gas species and gelation. *Soft Matter*, 13(38) :6816–6830, 2017.
- [67] Chiara Guidolin. *Controlling foam ageing in viscoelastic media*. Theses, Université Paris-Saclay, May 2022.
- [68] Emmanuelle Rio, Wiebke Drenckhan, Anniina Salonen, and Dominique Langevin. Unusually stable liquid foams. *Advances in Colloid and Interface Science*, 205 :74–86, mar 2014.

- [69] A. Salonen, C. Gay, A. Maestro, W. Drenckhan, and E. Rio. Arresting bubble coarsening : A two-bubble experiment to investigate grain growth in the presence of surface elasticity. *EPL (Europhysics Letters)*, 116(4) :46005, nov 2016.
- [70] Maxime Schneider. *Stabilité et rhéologie des mousses d'émulsions attractives*. PhD thesis, 2018. Thèse de doctorat dirigée par Salonen, Anniina et Langevin, Dominique Physique Université Paris-Saclay (ComUE) 2018.
- [71] Koichi Takamura, Herbert Fischer, and Norman R. Morrow. Physical properties of aqueous glycerol solutions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 98-99 :50–60, nov 2012.
- [72] Andreas Volk and Christian J. Kähler. Density model for aqueous glycerol solutions. *Experiments in Fluids*, 59(5), apr 2018.
- [73] A Salonen, Cyprien Gay, A Maestro, W Drenckhan, and Emmanuelle Rio. Gas pressure in bubble attached to tube circular outlet. working paper or preprint, December 2016.
- [74] A. Salonen, M. In, J. Emile, and A. Saint-Jalmes. Solutions of surfactant oligomers : a model system for tuning foam stability by the surfactant structure. *Soft Matter*, 6(10) :2271, 2010.

