

# 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  $20 \text{ mN.m}^{-1}$ ) alors que le savon concentré ( $\sim 35 \text{ mN.m}^{-1}$ ) 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  $\epsilon$  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  $\gamma$ . 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  $\Delta P$  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  $\mathcal{C} = (\frac{1}{R} + \frac{1}{R'})$  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,

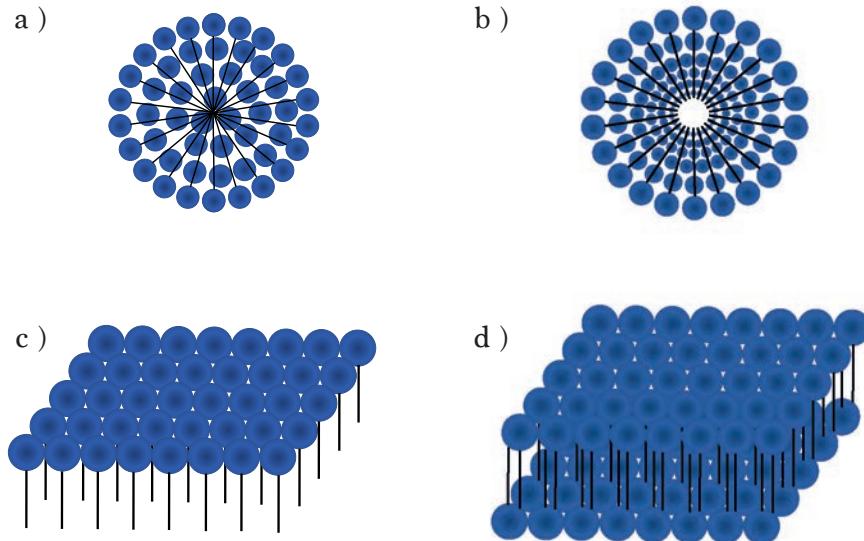


FIGURE 1.2 – Représentation schématique de diverses organisations possibles de tensioactifs en volume et en surface : a) micelle sphérique et b) micelle géante ("worm-like"). Les schémas c) et d) représentent, respectivement, les monocouches et bicouches que l'on peut retrouver à l'interface liquide.

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,  $72.8 \text{ mN.m}^{-1}$  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  $\xi$  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

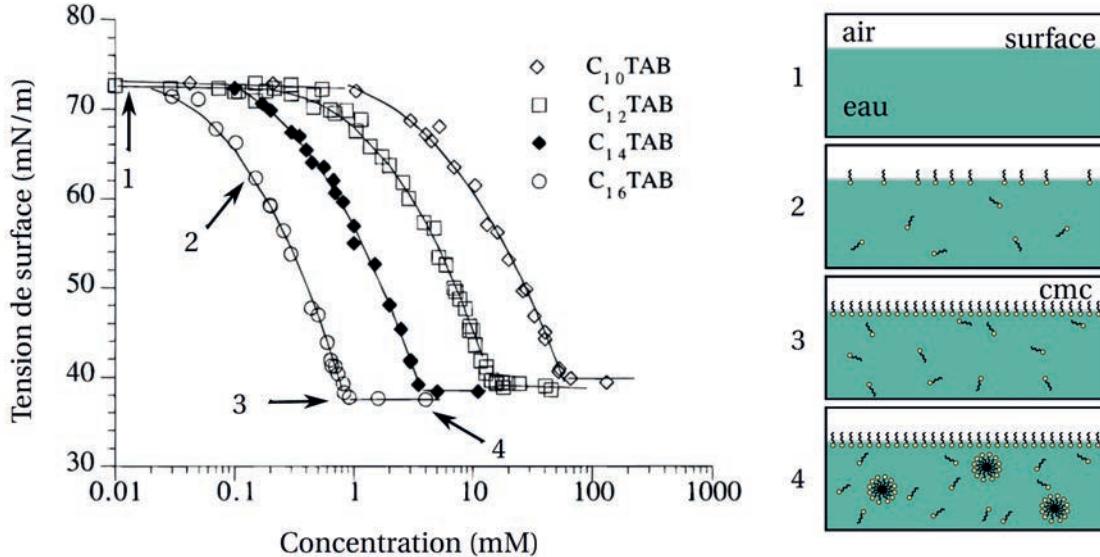


FIGURE 1.3 – Évolution de la tension de surface en fonction de la concentration volumique en tensioactifs. Les différentes régions du graphique correspondent à des comportements particuliers des tensioactifs dans le volume et en surface. 1) Liquide pur. 2) Concentration inférieure à la CMC. 3) Concentration 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  $\mu_m$  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 ( $\xi$ ), 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  $\Gamma_m$  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  $\Gamma_m$  étant une quantité relative, on peut s'arranger pour placer l'interface de façon à ce que  $\Gamma_{\text{solvant}}$  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  $\rho$  la masse volumique du fluide,  $\vec{f}$  la résultante des forces volumiques s'exerçant sur le volume  $\mathcal{V}$  et  $\sigma_{ij}$  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  $\gamma$ . 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  $\eta_D$  et  $\eta_S$  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  $\gamma$  à la concentration de surface  $\Gamma$ . 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  $\gamma_0$  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  $\gamma$ .
- la viscosité surfacique de dilatation  $\eta_D$ .
- la viscosité surfacique de cisaillement  $\eta_S$ .
- l'élasticité de Gibbs-Marangoni  $E_{\text{Mg}}$ .

### 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 $\eta_D$ :

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 redosorption 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 $\eta_S$ :

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, arrangeées 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 $E_{\text{Mg}}$ :

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

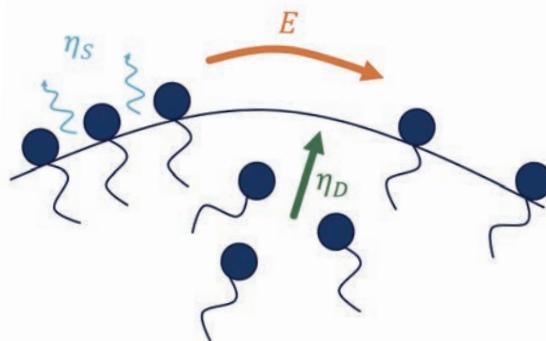


FIGURE 1.4 – Représentation schématique de la contribution des différents modules de rhéologie de surface.

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 cisailleur 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

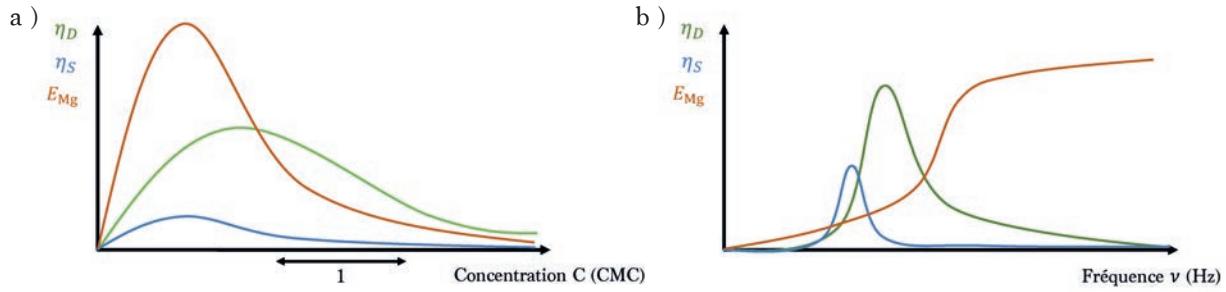


FIGURE 1.5 – Représentation qualitative de l'évolution des différents modules caractéristiques de la rhéologie de surface en fonction de la concentration (a) et la fréquence de sollicitation (b).

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 :

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

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'écartez 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 :

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

où  $\Xi$  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 nôtre [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).

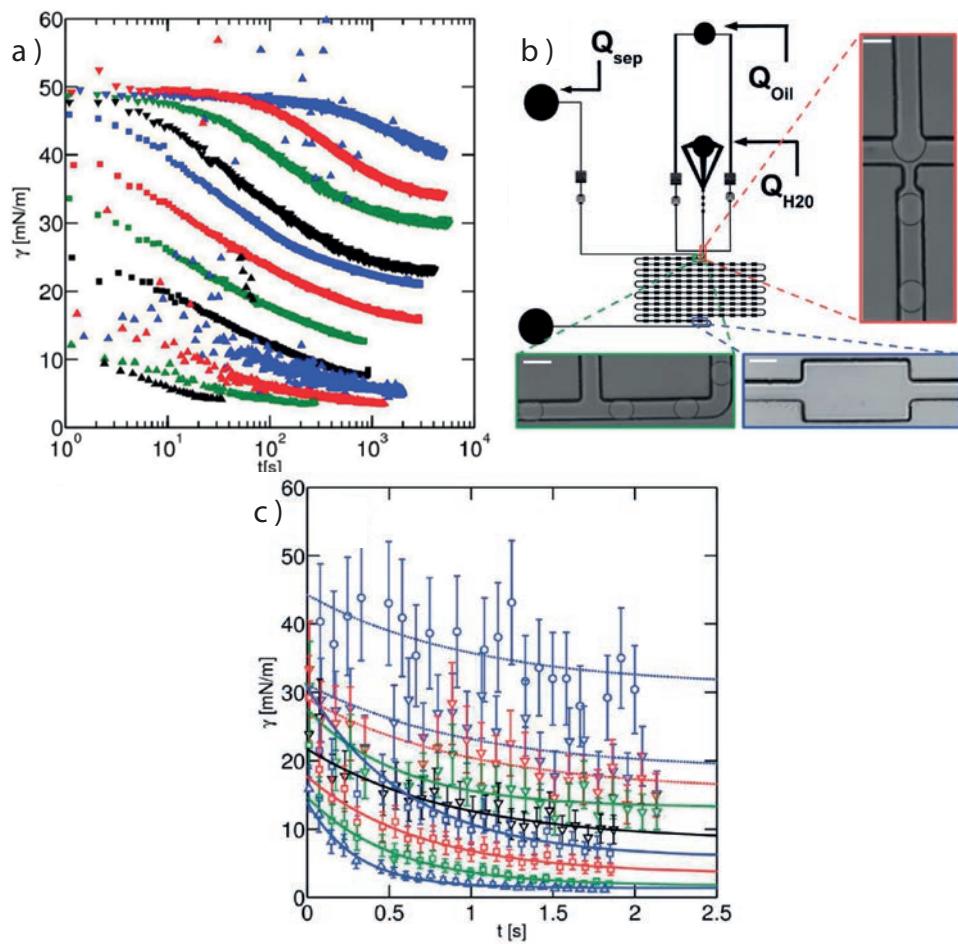


FIGURE 2.1 – Résultats expérimentaux de la mesure de tension de surface dynamique d'une solution tensioactive de PEG-PFPE (Copolymer Triblock non ionique). a) Mesure de la tension interfaciale au cours de temps par méthode de la goutte pendante. b) Représentation schématique du circuit microfluidique. 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 prédictes 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  $\Gamma$  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  $\text{Pe}_S \sim 10^5$ ). 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  $\Xi$  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  $\gamma$  présente dans le nombre capillaire  $Ca$ . Le changement de pente, c'est-à-dire la variation du paramètre  $\Xi$ , 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  $\eta_S$  et la viscosité de dilatation  $\eta_D$ . 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,  $Bqs = \frac{\eta_S}{\eta R}$  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] :

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

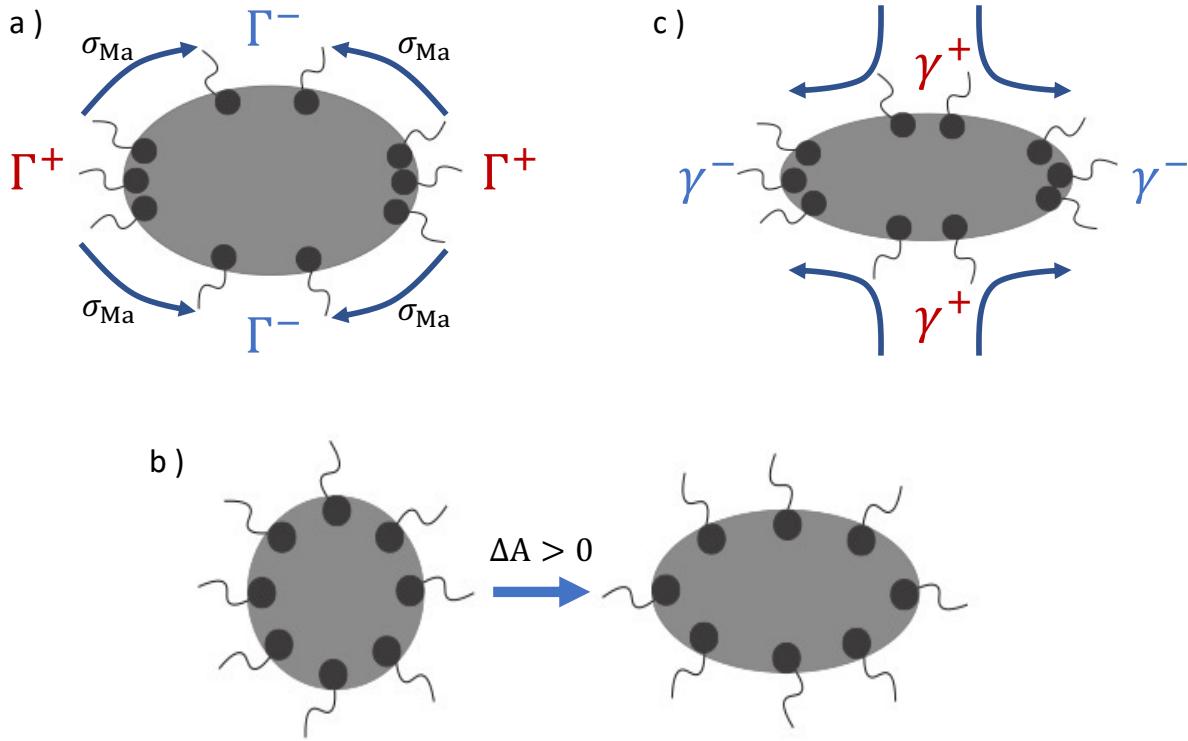


FIGURE 2.2 – Représentations schématiques des phénomènes physiques issus des effets Marangoni.  $\Gamma$  représente la concentration de surface,  $\gamma$  la tension de surface et  $\sigma_{\text{Ma}}$  la contrainte de Marangoni. a) Les contraintes de Marangoni. Les gradients de concentration créés 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 :

$$\frac{\partial D_T}{\partial Bq_D} = \frac{10}{16} \frac{\eta \dot{\varepsilon} R}{\gamma} \frac{48Bq_S + 6\lambda + 24}{(4Bq_S + 6Bq_D + 5\lambda + 5)^2} \quad (2.6)$$

**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 :

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

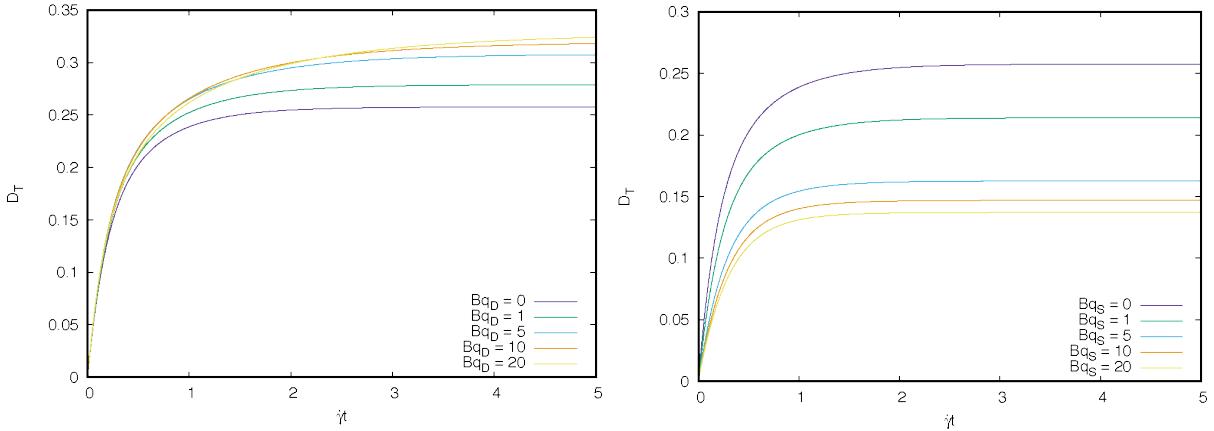


FIGURE 2.3 – Résultats numériques de la déformation de Taylor en fonction du temps adimensionné d'une goutte initialement sphérique pour différentes valeurs de (a) viscosité de dilatation ( $Bq_D$  variable) pour  $Bq_S = 0$ . Résultats numériques de la déformation de Taylor en fonction du temps adimensionné d'une goutte initialement sphérique pour différentes valeurs de (b) viscosité de cisaillement ( $Bq_S$  variable) pour  $Bq_D = 0$ . 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  $\Gamma_\infty$ , 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  $\Gamma$  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.

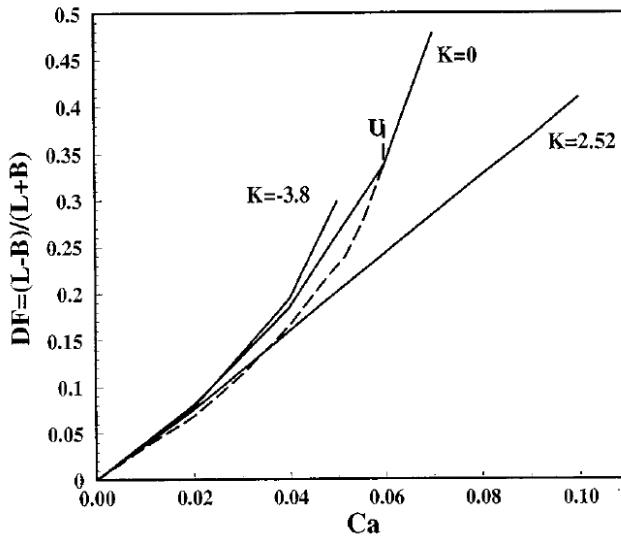


FIGURE 2.4 – Résultats numériques de la déformation de Taylor en fonction du nombre capillaire d'une goutte dans le cas d'ajout d'interactions moléculaires dans les simulations.  $K$  positif ou négatif représentent, respectivement, les interactions moléculaires répulsives ou cohésives. Le cas  $K = 0$  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  $\delta$  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 prédictive 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  $\Xi$

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

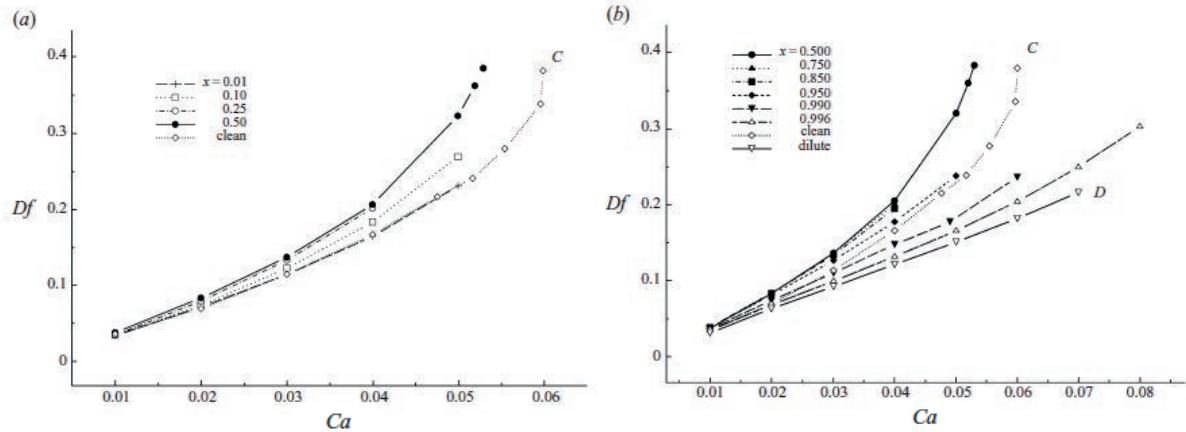


FIGURE 2.5 – Résultats numériques de la déformation de Taylor en fonction du nombre capillaire d'une goutte dans le cas d'ajout d'adsorption et de désorption dans le modèle. La courbe (C) correspond, dans les deux cas, à une interface sans tensioactif. B correspond au rapport entre le coefficient de 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, 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.

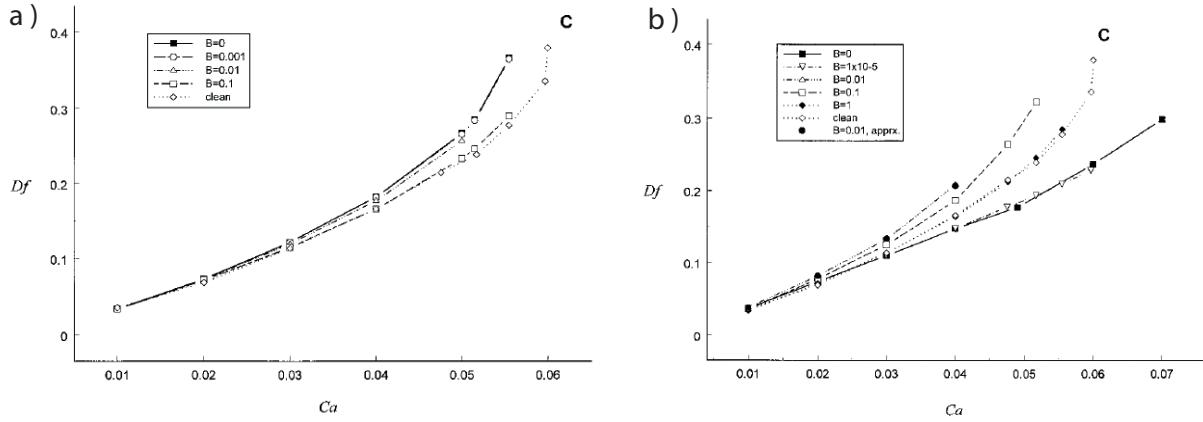


FIGURE 2.6 – Résultats numériques de la déformation de Taylor en fonction du nombre capillaire d'une goutte dans le cas d'ajout d'adsorption et de désorption dans le modèle. La courbe (C) correspond, dans les deux cas, à une interface sans tensioactif. B correspond au rapport entre le coefficient de 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].

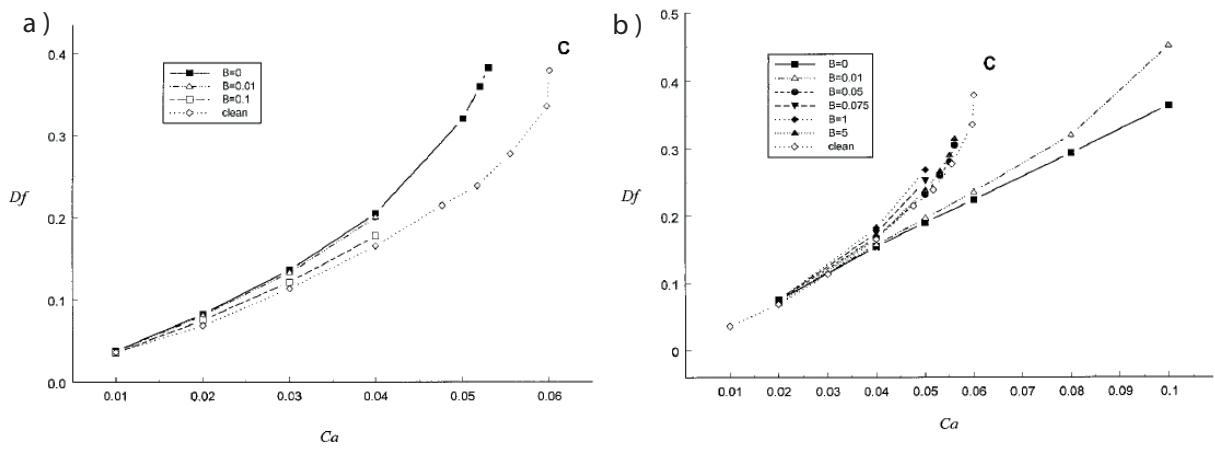


FIGURE 2.7 – Résultats numériques de la déformation de Taylor en fonction du nombre capillaire d'une goutte dans le cas d'ajout d'adsorption et de désorption dans le modèle. Dans les deux cas, la concentration de surface est fixée à  $\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} = 0.5$ . La courbe (C) correspond, dans 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].

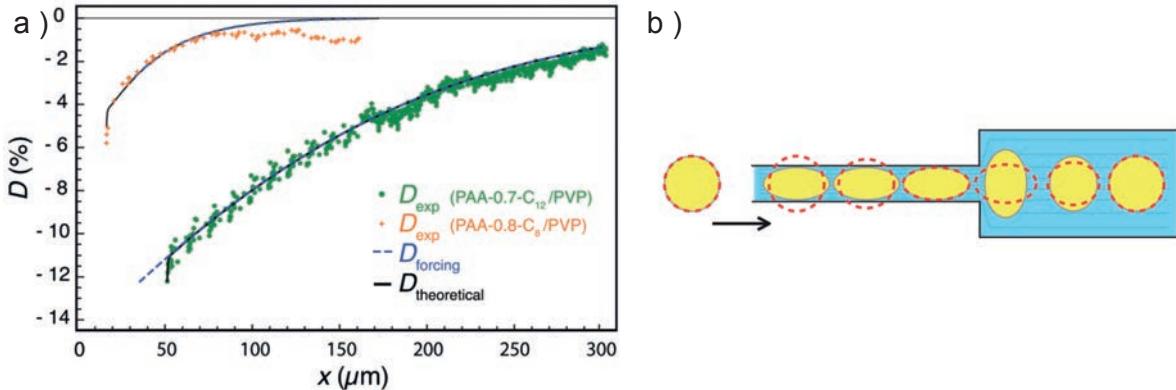


FIGURE 2.8 – Mesure de déformation en fonction de la position dans un canal élongationnel en microfluidique. a) Mesure de déformation en fonction de la position (points) et comparaison au modèle théorique (traits). b) Schéma de la chambre élongationnelle et de la déformation de la goutte en fonction 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 prédis 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 $\Xi$	Etude numérique	Etude expérimentale
Tension de surface dynamique	–		[14]
Effets de la dynamique des tensioactifs (modèle insoluble) :			
- Contraintes de Marangoni	– et +	[15, 22, 23] [15, 22, 23, 29]	[28]
- Tip stretching	+	[15, 16, 22, 23, 30]	[26, 27, 28]
- Dilution de surface	–		[28]
Viscosités interfaciales :			
- Dilatationnelle	+	[17, 18] [17, 18]	
- Cisaillement	–		
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 ( $\sim 0.1$ )	+	[23]	
- Importante couverture de surface ( $> 0.99$ )	– et +	[23]	
- Moyenne couverture de surface ( $\sim 0.5$ ) :			
- 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, ingénierie au laboratoire.

### 3.1 Matériel constitutif de l'expérience

Avant de débuter 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 crêneaux 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 nombres<sup>1</sup> 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 une 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 :  $\rho = 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ ,  $U = \dot{\varepsilon}R \sim 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ ,  $L = 2 \text{ mm}$ ,  $\eta = 1 \text{ Pa.s}$  et  $\gamma = 10 \text{ mN.m}^{-1}$

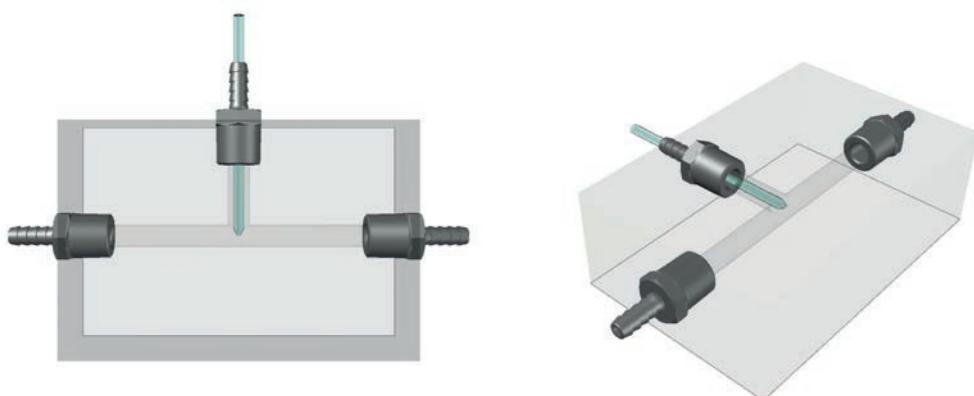


FIGURE 3.1 – Représentation 3D de la puce millifluidique de la jonction-T. Un capillaire effilé est placé dans le canal secondaire afin de réduire le diamètre d'injection de la phase dispersée dans l'émulsion.

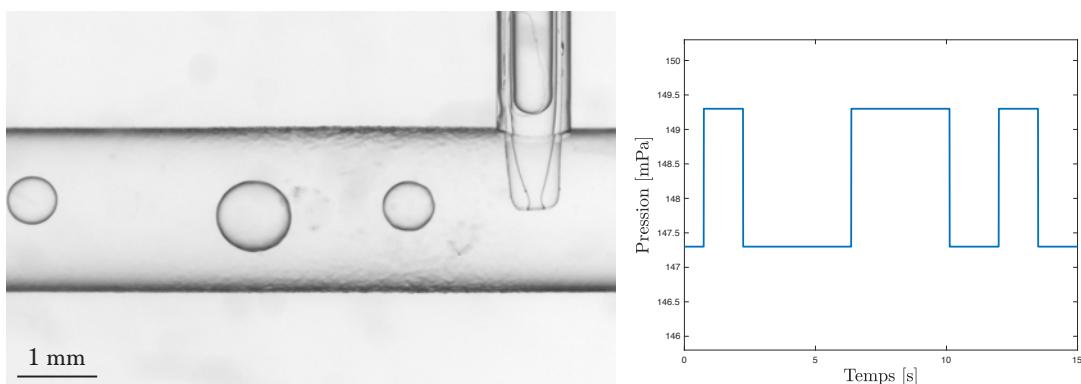


FIGURE 3.2 – Gauche : Photographie de la génération de gouttes polydispersées à l'intérieur d'une jonction-T. Droite : Profil de pression d'injection de la phase dispersée dans l'écoulement permettant la génération des gouttes de tailles variées. Le diamètre du canal principal est de 2 mm.

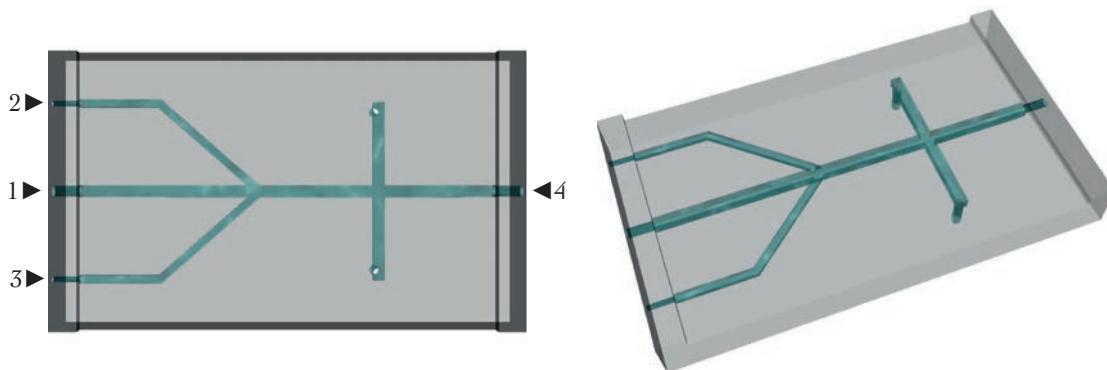


FIGURE 3.3 – Représentation 3D de la puce millifluidique de l'écoulement extensionnel. À gauche, les entrées 2 et 3 permettent la dilution de l'émulsion injectée par l'entrée 1. L'entrée 4 permet de créer le contre écoulement. La largeur du canal principal est de 2 mm.

### **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  $0.5 \text{ s}^{-1}$  et  $6 \text{ s}^{-1}$ . Les huiles ont bien un comportement newtonien sur deux ordres de grandeur de taux de cisaillement autour de cette valeur, comme attendu.

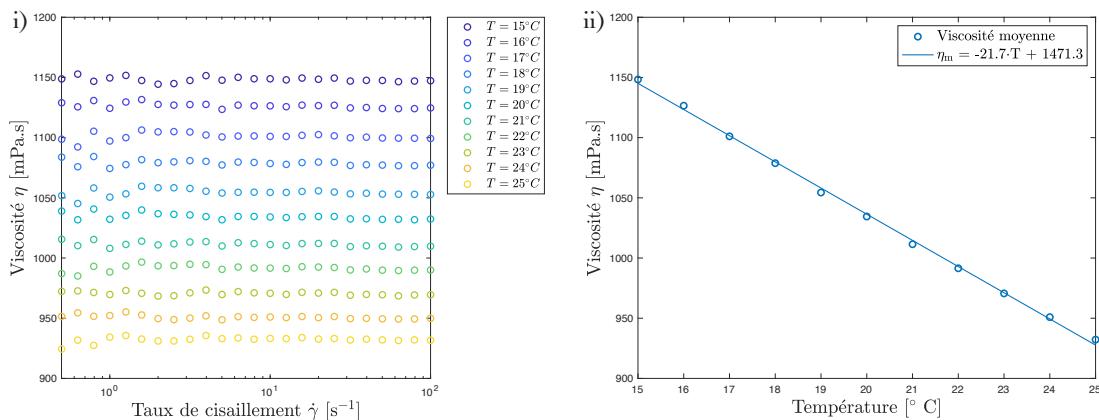


FIGURE 3.4 – Mesure de la viscosité de l'huile silicone M1000 de chez CarlRoth en fonction de la température. i) Viscosité de l'huile en fonction du taux de cisaillement pour différentes températures. ii) Viscosité de l'huile en fonction de la température.

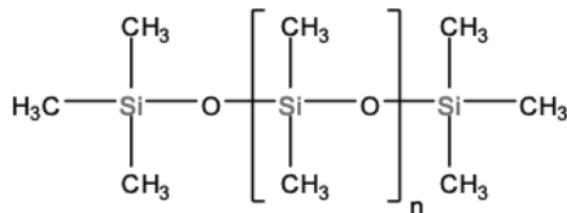


FIGURE 3.5 – Formule semi-développée d'un monomère de Polydiméthylsiloxane méthyl-terminé.

### 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 :

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

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 particules de polystyrène de diamètre [50 - 80]  $\mu\text{m}$  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 PIV<sup>2</sup> permettant d'extraire des trajectoires de particules 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]

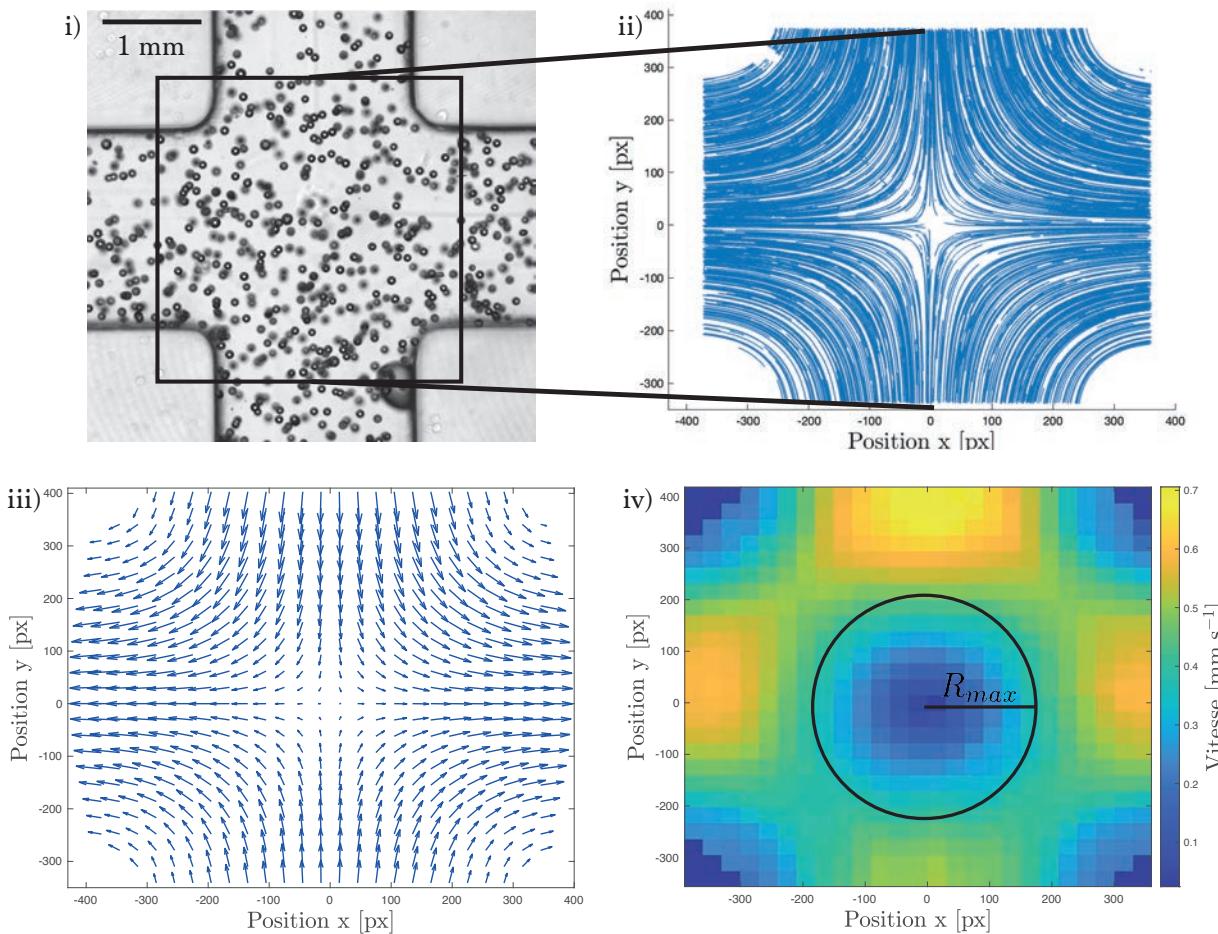


FIGURE 3.6 – Étape de caractérisation de l’écoulement élongationnel par PIV. La largeur d’un canal est de 2 mm. i) Observation directe des traceurs sous écoulement. ii) Trajectoires des traceurs. iii) Champ de vitesse de l’écoulement. iv) Cartographie de vitesse moyenne.

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  $\alpha$ . 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  $\dot{\varepsilon}$  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  $\alpha$  a été mesuré pour chacune d’entre elles :

$$\begin{aligned}\alpha_{0.5} &= 0.477 \mu\text{L}^{-1} \\ \alpha_1 &= 0.414 \mu\text{L}^{-1}\end{aligned}$$

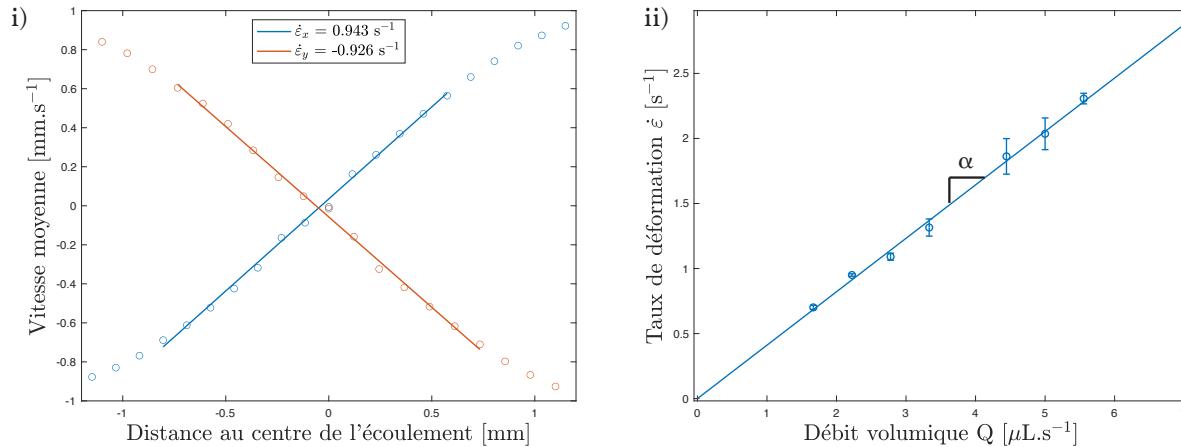


FIGURE 3.7 – i) Mesure de la vitesse moyenne de l’écoulement en fonction de la distance au centre. Les droites bleue et rouge représentent, respectivement, l’ajustement linéaire des mesures dans les directions  $\vec{e}_x$  et  $\vec{e}_y$ . Les pentes de ces droites sont égales aux taux de déformations  $\dot{\varepsilon}_x$  et  $\dot{\varepsilon}_y$ . 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  $\alpha$  entre le taux de déformation  $\dot{\varepsilon}$  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

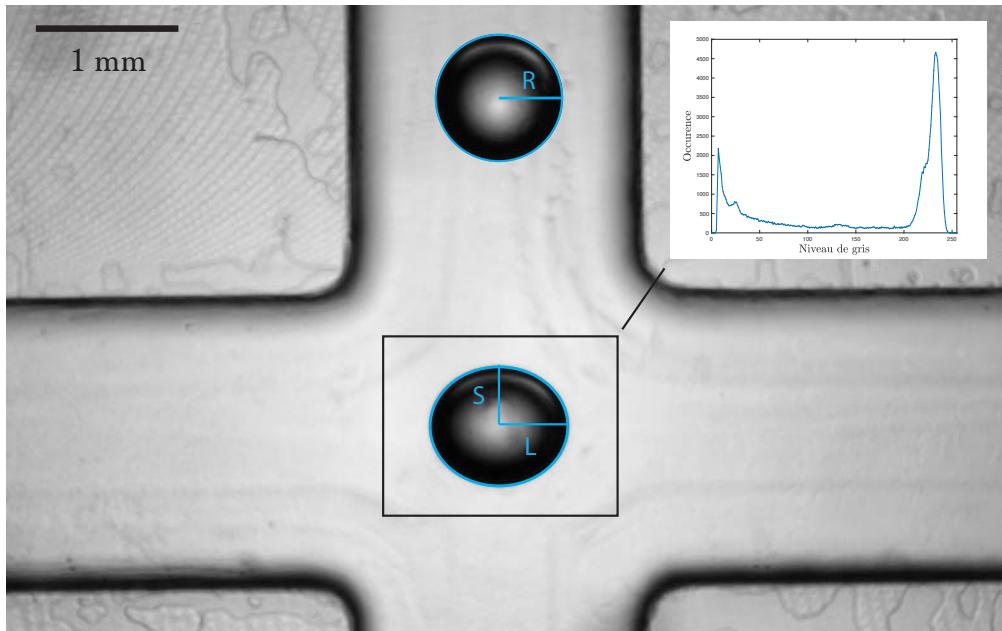


FIGURE 3.8 – Montage permettant la visualisation sur une seule image d'une image de goutte sphérique et d'une image de goutte déformée en écoulement élongationnel (en général, les gouttes sont trop éloignées les unes des autres pour les observer sur une même image). Définition du rayon caractéristique  $R$ , 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 mesurée 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  $\dot{\varepsilon}$  de l'écoulement extensionnel. Enfin, nous avons présenté la méthode d'analyse d'image nous permettant de mesurer les grandeurs géométriques d'intérêts 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.

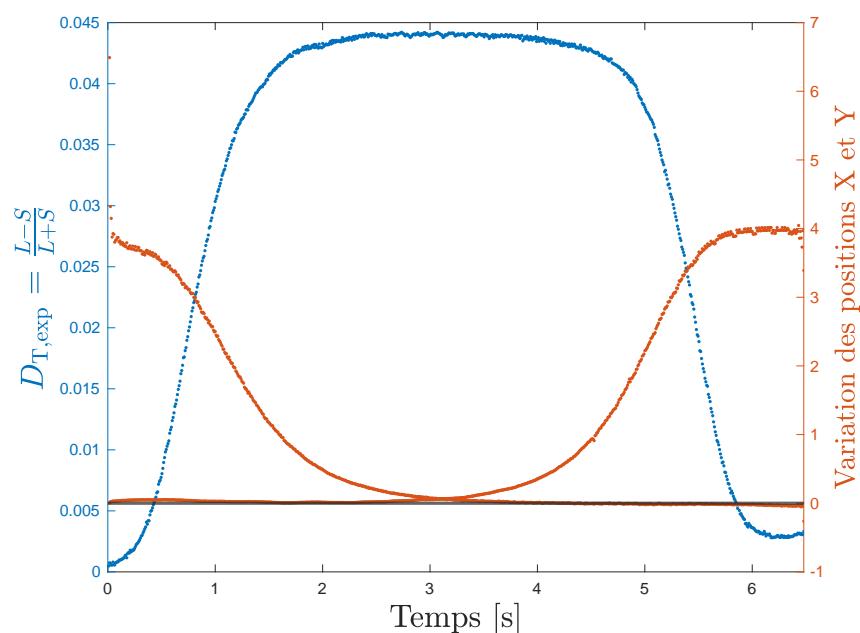


FIGURE 3.9 – En bleu : Déformation de Taylor au cours du temps pour une goutte d'eau dans l'huile déformée dans l'écoulement élongationnel. En Rouge : Dérivées temporelles des coordonnées X et Y du centre de masse de la goutte

# 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  $\gamma$ .

Dans le cas où l'interface est formée au contact de deux phases liquides pures, les calculs de Taylor établissent que le préfacteur  $\Xi$  (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  $\Xi$  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'huile<sup>1</sup> 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.

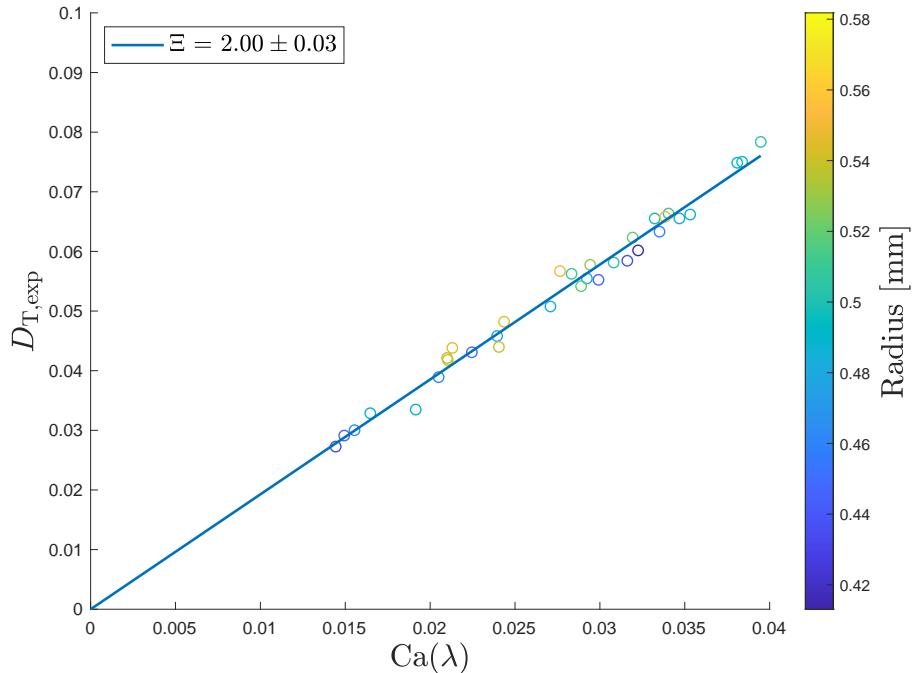


FIGURE 4.2 – Déformation de Taylor expérimentale en fonction du nombre capillaire du système.

## 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<sub>n</sub>TAB (C<sub>10</sub>TAB, C<sub>14</sub>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 Miguët [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 (C<sub>14</sub>TAB) :**

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 (C<sub>10</sub>TAB) :**

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.

#### **Ethanediyl-1,2-bis dimethyldodecylammonium bromide (Gemini 12 – 2 – 12) :**

Autre tensioactif de la famille des TAB, il s'agit d'un dimère de C<sub>12</sub>TAB attachés entre eux par deux atomes de carbone. Au contraire du C<sub>10</sub>, 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 C<sub>10</sub>TAB, le C<sub>14</sub>TAB 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 C<sub>12</sub>G<sub>2</sub>.

#### **Dodecyl β-D-maltoside (C<sub>12</sub>G<sub>2</sub>) :**

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 <sup>-1</sup> )	M (g.mol <sup>-1</sup> )	Charge	N° CAS <sup>2</sup>
C <sub>10</sub> TAB	66	280.29	Cationique	2082-84-0
C <sub>14</sub> TAB	3.6	336.39	Cationique	1119-97-7
Gemini 12 – 2 – 12	0.97	614.66	Cationique	
C <sub>12</sub> G <sub>2</sub>	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

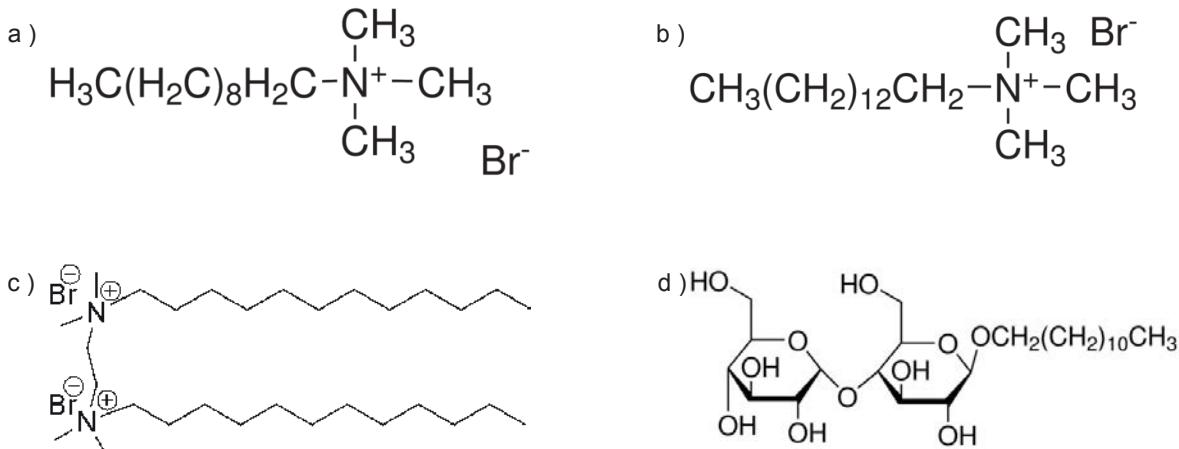


FIGURE 4.3 – Structures moléculaires des différents tensioactifs utilisés lors de cette étude. a) Décyltriméthylammonium bromide ( $\text{C}_{10}\text{TAB}$ ). b) Tetradécyltriméthylammonium bromide ( $\text{C}_{14}\text{TAB}$ ). c) Ethanediyl-1,2-bis diméthyldecdéylammonium bromide (Gemini 12 – 2 – 12). d) Dodecyl  $\beta$ -D-maltoside ( $\text{C}_{12}\text{G}_2$ ).

manières<sup>3</sup>, 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  $\Xi$  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.

### $\text{C}_{14}\text{TAB}$

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  $\eta = 0.5 \text{ Pa.s}$ . 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,  $\eta = 1 \text{ Pa.s}$ , 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<sub>10</sub>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<sub>14</sub>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<sub>10</sub>TAB et le C<sub>14</sub>TAB une pente plus faible que 2. L'effet est encore plus important ici puisque la pente atteint la valeur de 1.15.

#### C<sub>12</sub>G<sub>2</sub> :

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  $\Xi$  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

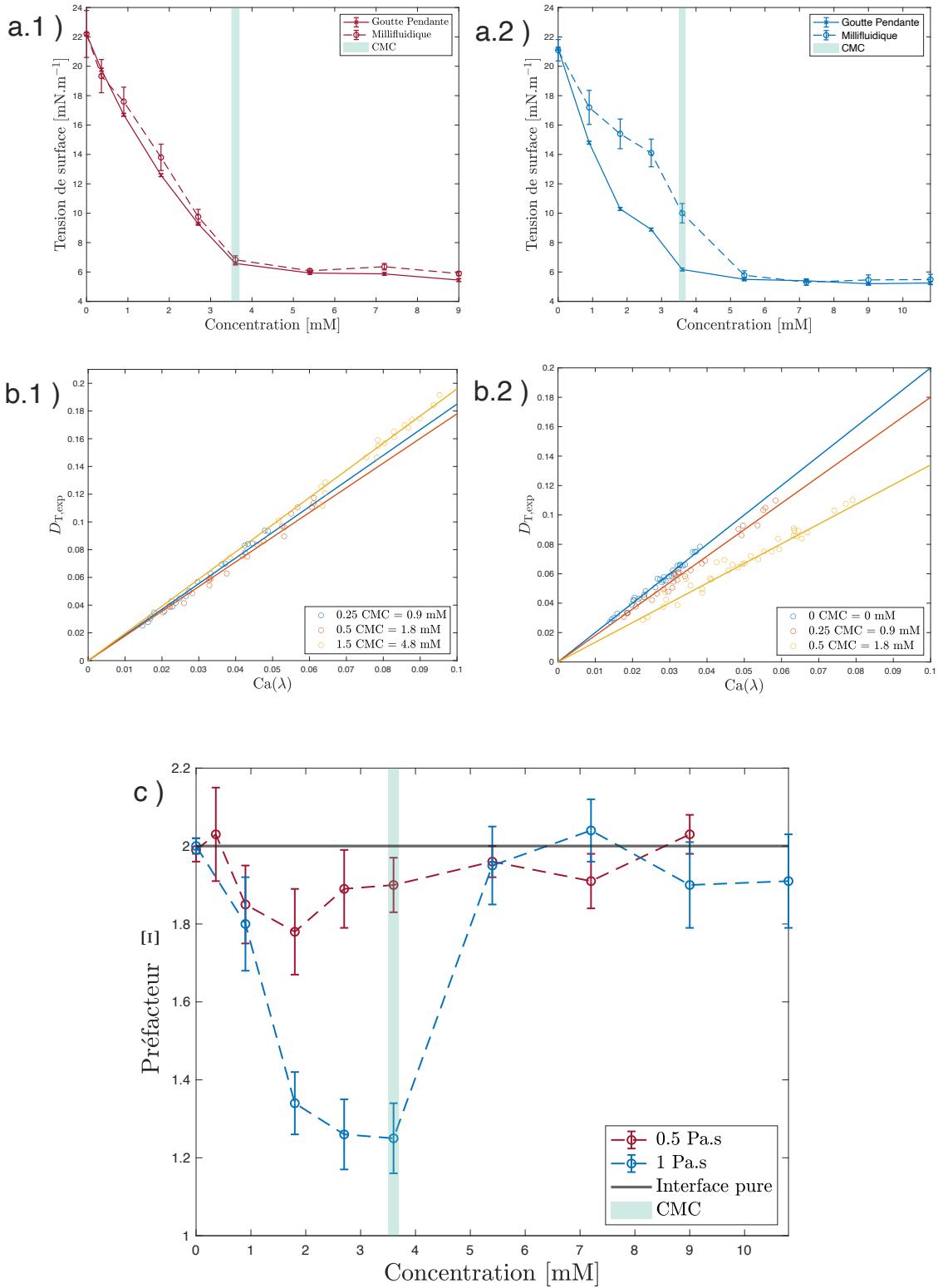


FIGURE 4.4 – Résultats de mesures pour le C<sub>14</sub>TAB avec deux huiles de viscosités différentes. a) : La comparaison de mesure de tension de surface par méthode de la goutte pendante (trait plein) et en millifluidique (trait pointillé) pour l'huile 0.5 Pa.s (1) et l'huile 1 Pa.s (2). b) : la représentation 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  $\Xi$  caractérisant l'écart à l'hypothèse d'une interface liquide pure.

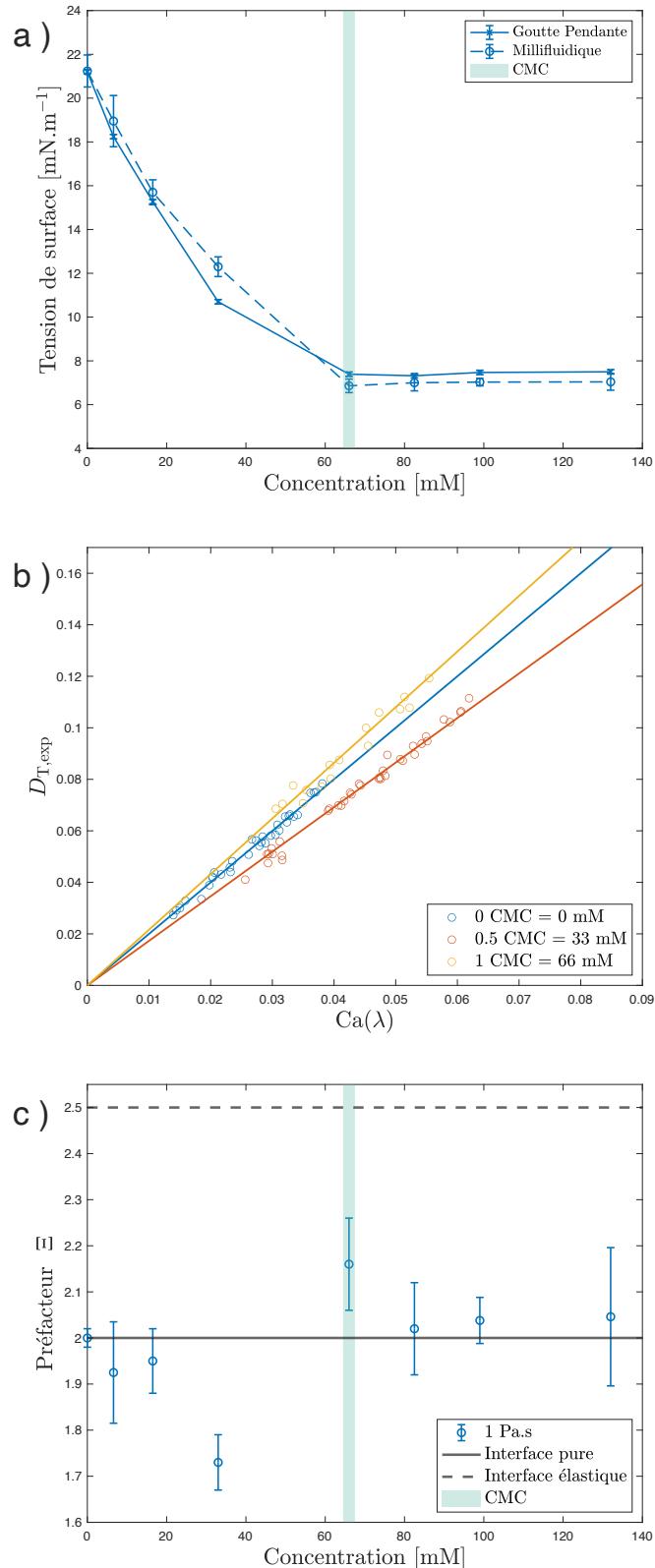


FIGURE 4.5 – Résultats de mesures pour le C<sub>10</sub>TAB avec l'huile de viscosité  $\eta = 1$  Pa.s. a) : La comparaison de mesure de tension de surface par méthode de la goutte pendante (trait plein) et en millifluidique (trait pointillé). b) : la représentation graphique de la déformation des gouttes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

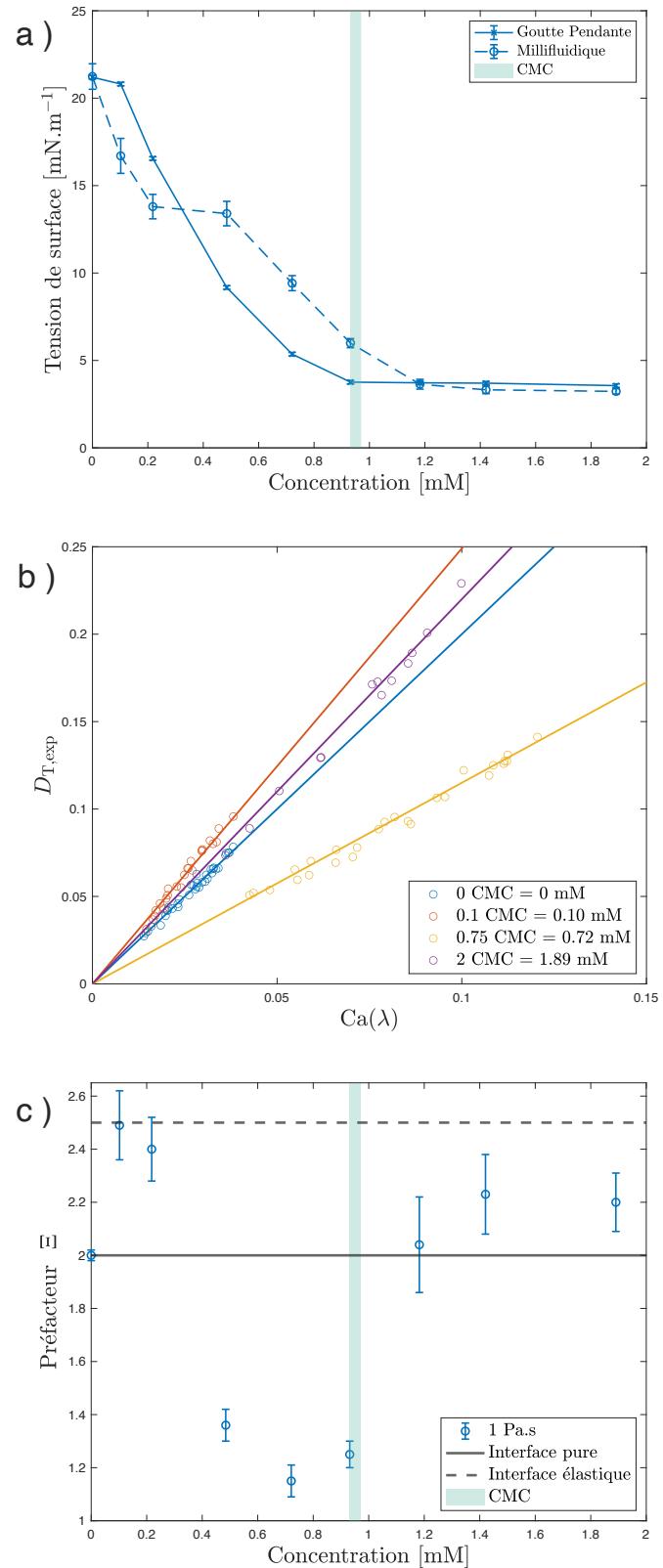


FIGURE 4.6 – Résultats de mesures pour le Gemini 12 – 2 – 12 avec l'huile de viscosité  $\eta = 1$  Pa.s.  
 a) La comparaison de mesure de tension de surface par méthode de la goutte pendante (trait plein) et en millifluidique (trait pointillé). b) la représentation graphique de la déformation des gouttes en fonction du nombre capillaire de l'écoulement élongationnel pour différentes concentrations en tensioactifs. c) : la représentation graphique de la valeur du préfacteur  $\Xi$  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 prédition 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 redévient 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  $\eta = 1 \text{ Pa.s}$ . 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 prédicta par Leal et Stone.

Enfin, pour le C<sub>14</sub>TAB, nous avons varié la viscosité. Nous obtenons une disparition quasi-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  $\Xi$  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.

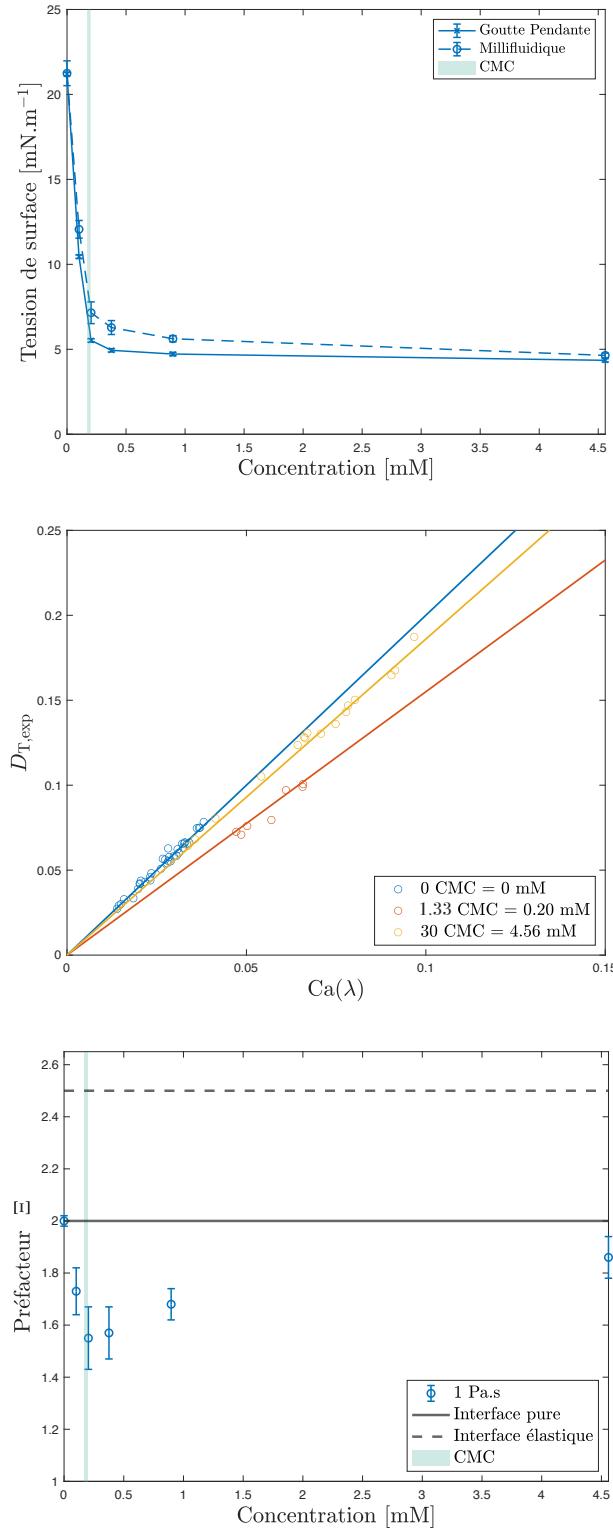


FIGURE 4.7 – Résultats de mesures pour le  $\text{C}_{12}\text{G}_2$  avec l'huile de viscosité  $\eta = 1 \text{ Pa.s}$ . a) : La comparaison de mesure de tension de surface par méthode de la goutte pendante (trait plein) et en millifluidique (trait pointillé). b) : la représentation graphique de la 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  $\Xi$  caractérisant l'écart à l'hypothèse d'une interface liquide pure.

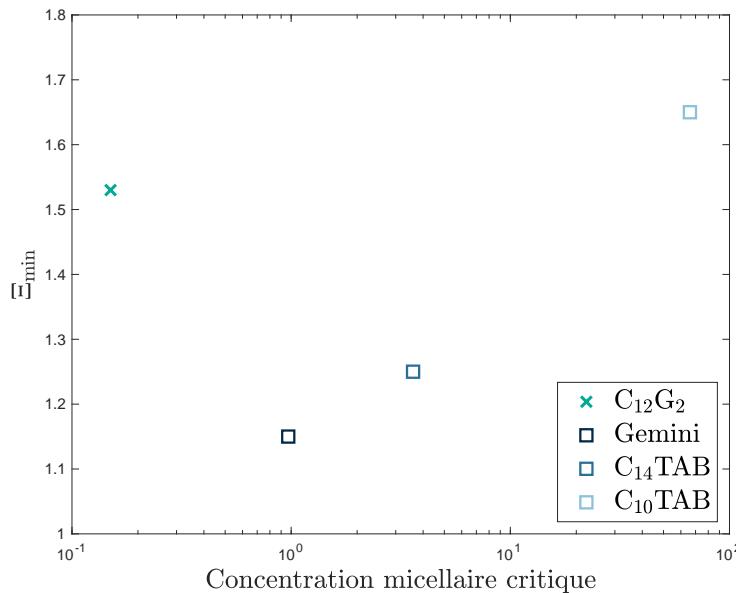


FIGURE 4.8 – Résultats de mesures du minimum du préfacteur  $\Xi$  en fonction de la concentration micellaire critique du système utilisé. Le préfacteur  $\Xi$  vaut 2 lorsque l'interface est pure. Les tensioactifs représentés par des symboles bleus font partie de la famille de TAB.

### 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'atteindre la limite du régime élastique prévu 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  $Ca \approx 0.07$ , et permet de se rendre compte que lors de nos expériences l'apparition de tip-stretching n'est pas visible.

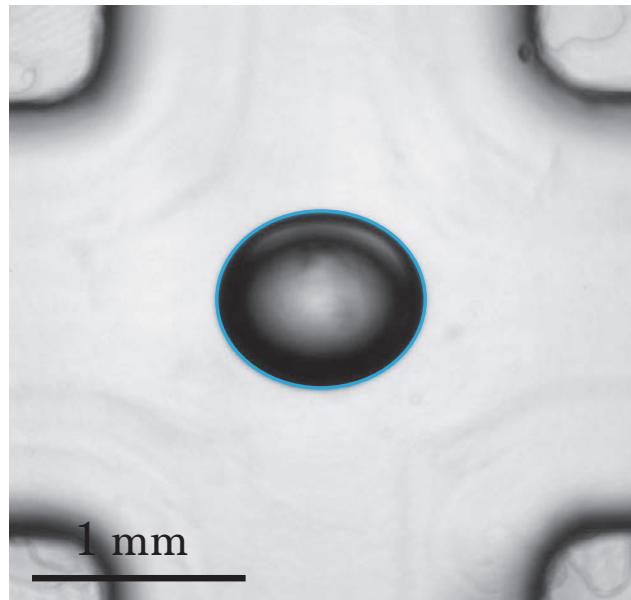


FIGURE 4.9 – Photographie d'une goutte d'eau, concentrée à 0.1 mM en Gemini, ayant atteint sa déformation principale imposée par un écoulement extensionnel. Le nombre capillaire de l'expérience est de  $Ca \simeq 0.07$ . Le contour de la goutte tel qu'il est résolu par le traitement d'image est représenté 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  $\tau_{visc}$  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  $\tau_{visc}$ , nous définissons la tension interfaciale d'équilibre comme étant la valeur moyenne de la tension de surface dynamique au-delà de  $\tau_{visc}$ . 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  $\tau_{visc}$  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 ( $\Xi <$

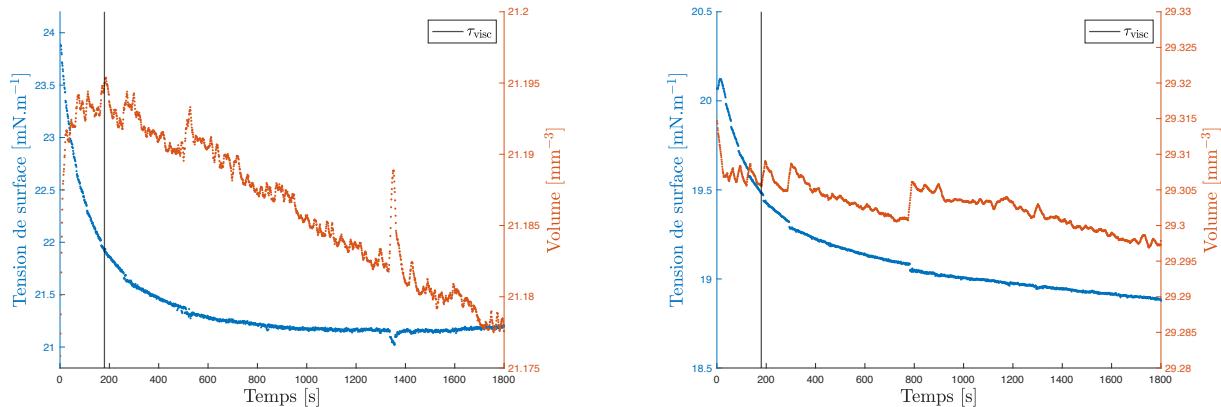


FIGURE 4.10 – Mesure de tension de surface au cours du temps pour l'eau et pour un système avec tensioactifs. Gauche : Mesure d'une interface pure eau/huile au cours du temps. Il existe un temps caractéristique, noté  $\tau_{visc}$ , au cours duquel la forme de la goutte évolue à cause de la relaxation 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  $t \geq \tau_{visc}$  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 :

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

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

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

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

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

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

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

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

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  $\eta_{\text{ext}}$  et  $\eta_{\text{int}}$  sont les viscosités des fluides externe et interne du système,  $v_{\text{ext}}$  et  $v_{\text{int}}$  sont les vitesses des fluides externe et interne et  $\tau$  et  $n$  les coordonnées dans les directions tangentielles 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 :

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

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  $g = \eta_{ext}(\dot{\varepsilon}R - v_i)/\gamma_0$  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  $\Delta P_{visc} = 16\eta\dot{\varepsilon}f(v_i)$ . En substituant l'équation 4.14 à l'équation 4.9 ajustée, il en résulte l'égalité suivante :

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

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 :

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

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  $g = \eta_{\text{ext}}(\dot{\varepsilon}R - v_i)/\gamma_0$ . L'ordre de grandeur<sup>4</sup> 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  $\text{C}_{12}\text{G}_2$  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 :  $\eta_{\text{ext}} = 1 \text{ Pa.s}$ ,  $\dot{\varepsilon} = 2 \text{ s}^{-1}$ ,  $R = 500 \mu\text{m}$  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.

CHAPITRE 4. IMPACT DE LA PHYSICOCHIMIE SUR LE  
COMPORTEMENT MÉCANIQUE D'UNE INTERFACE LIQUIDE

---

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.

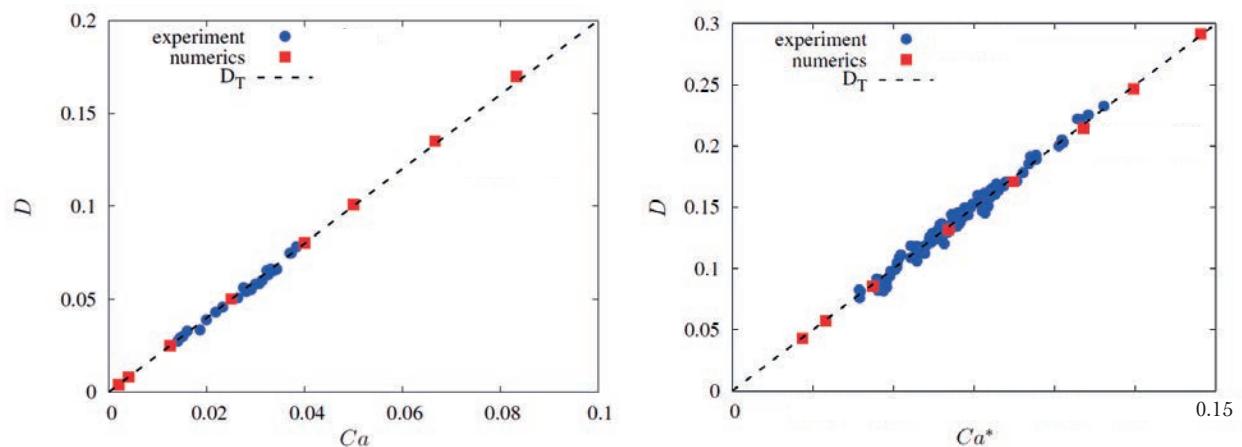


FIGURE 4.11 – Comparaison de résultats de mesures expérimentales de la déformation de Taylor en fonction du nombre capillaire adapté (tenant compte de la tension de surface effective, mesurée en millifluidique, et non de la tension de surface statique) pour deux différents systèmes. À gauche : Interface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

# 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 Nowbar, 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, Jérémie Vrignon, and Jean-Christophe Baret. Microfluidic dynamic interfacial tensiometry ( $\mu$ 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 Mogne. Pendent drop : An imageJ plugin to measure the surface tension from an image of a pendent 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 Miguët. *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  $\beta$ -dodecylmaltoside ( $\beta$ -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 "E10.1063/1.2353799lementary 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. Liquids10.1021/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-Jalme. Solutions of surfactant oligomers : a model system for tuning foam stability by the surfactant structure. *Soft Matter*, 6(10) :2271, 2010.